



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Diseño de un equipo de electrodiálisis inversa para su aplicación en esquemas híbridos de desalinización de agua de mar

Mateo Roldan Carvajal

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2020

Diseño de un equipo de electrodiálisis inversa para su aplicación en esquemas híbridos de desalinización de agua de mar

Mateo Roldan Carvajal

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Ph.D. Andres F. Osorio Arias

Línea de Investigación:

Energía del Gradiente Salino

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Ingeniería Electroquímica - GRIEQUI

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2020

*¿Para qué repetir viejos errores, habiendo
tantos errores nuevos por cometer?*

Bertrand Russell

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, John Jairo y María Patricia, por sus inagotables muestras de amor y apoyo incondicional, aún durante todo el tiempo que decidí dedicar a esta tesis en lugar de los momentos en familia. Viejos, no hay palabras que demuestren mi gratitud y amor hacia ustedes. De igual forma le doy muchas gracias mi abuela Rosa y a mis dos familias (Roldan y Carvajal) por todo el apoyo. En este punto no puedo olvidarme de Manolo, el arrugado, mi compañero de tantas noches en vela.

Agradezco al profe Carlos Sánchez (mi auxiliar y referencia desde el pregrado), por compartir su enorme sabiduría, por acompañar mi proceso aún con la burocracia en contra, y por las numerosas discusiones de ingeniería que me sirvieron para creer que sé un poco sobre la energía del gradiente salino. También agradezco enormemente al profe Andrés Osorio, el director de mi tesis, por sus valiosos aportes al enfoque y la escritura del documento. Le agradezco su disposición para facilitar el desarrollo de esta tesis y, sobre todo, la disposición para que el estudio de la Energía del Gradiente Salino en Colombia continúe y siga escalando. Ojalá en unos años podamos estar festejando los frutos de tantos esfuerzos.

Gracias a mis compañeros y compañeras del Grupo de Ingeniería Electroquímica – GRIEQUI, en especial a Sara Vallejo, quién fue la primera persona a la que le escuché hablar de lo maravillosa que es la Energía Azul. Gracias a Santiago Cartagena por las valiosas discusiones sobre la programación del modelo de esta tesis. Igualmente, a mis compañeros y compañeras de la línea de gradiente salino del Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano (CEMIE-O), en especial a dos de las mejores personas que he conocido en la vida: Ceci, mi jefa, y Chuy Aragón. Gracias a ambos por todas las lecciones de vida, ecología y oceanografía.

Finalmente, agradezco a todas las personas que de alguna forma aportaron a mi tesis y que no me alcanza una sola página para nombrarlas (Jose, Guilo, Sharon – con n- y muchas otras personas que estuvieron desde el inicio), pero en especial a Juanita por apoyarme tanto en la última etapa y su ayuda con la digitalización de datos.

Resumen

En esta tesis se presenta un estudio del diseño de un equipo de Electrodiálisis Inversa (RED) para la recuperación de energía de la salmuera resultante de la desalinización de agua de mar. Para ello, se discuten modelos termodinámicos usados en el cálculo teórico de la energía disponible en un gradiente salino, y se plantea un modelo multiescala que considera fenómenos propios de una celda y de la interacción entre varias celdas, como corrientes parásitas y caídas de presión, lo cual es un acople novedoso en el modelamiento de RED. El modelo se apoya en dinámica de fluidos computacional para la estimación de caídas de presión en ramificaciones y combinaciones de flujo. Se encontró que los cálculos termodinámicos se pueden hacer más rigurosos estimando adecuadamente las moles del solvente y los coeficientes de actividad; por otro lado, la comparación del modelo multiescala con diferentes experimentaciones reportadas en la literatura indica que el modelo predice satisfactoriamente la potencia bruta, pero subestima las pérdidas por bombeo y, por ende, las potencia neta. Se recomienda mayor estudio en la estimación de las caídas de presión en RED. Tanto el modelo termodinámico como el multiescala se usaron en un estudio paramétrico de 18 combinaciones para un equipo operando a condiciones típicas de RED con soluciones de 171 y 1000 mol.m⁻³ (salmuera de desalinización). Los resultados sugieren que un equipo de 500 celdas con 7 ductos (de cada solución) de 6.35x10⁻³ m de diámetro y con espaciadores de 330x10⁻⁶ m de espesor, entregan mayor densidad de potencia neta que equipos con combinaciones de diámetros mayores o empaques más delgados. Los resultados de este estudio paramétrico deben ser validados experimentalmente.

Palabras clave: Energía del Gradiente Salino, Electrodiálisis Inversa, Desalinización, Integración de procesos.

Design of a reverse electro dialysis stack for its application on hybrid schemes of seawater desalination.

Abstract

This thesis addresses the design of a Reverse Electro dialysis stack for its application in the recovery of energy from the brine resulting in seawater desalination. Thermodynamic models for the theoretical calculations of the available energy in a Salinity gradient are discussed, also, a multi-scale model considering unitary cell and overall stack phenomena, such as parasitic currents and pressure drop, is proposed. The coupling of these three approaches: unitary cell, parasitic currents, and pressure drop in the same model is a novelty in the RED field. The model uses computational fluid dynamics for the estimation of pressure drops associated to flow branching and combination. It was found that thermodynamics calculation might be more accurate by the proper estimation of the solvent moles and the activity coefficients; on the other hand, the comparison of the multi-scale model with some experimentation reported on literature depicts that the model predicts gross power correctly, however pressure drops are underestimated, consequently, the net power is overestimated. Deeper research in RED pressure drops is recommended. Both, the thermodynamic and multi-scale models were used in a parametric study of 18 different configurations for a RED stack operating at typical conditions with NaCl solutions of 171 and 1000 mol.m⁻³ (desalination brine). The results suggest that a higher net power density can be achieved with a stack with 500 cells, 7 ducts (of each type of solution) with 6.35x10⁻³ m diameter, and spacers with 330x10⁻⁶ m thickness, than with stacks with higher diameters and thinner spacers. The results of this parametric study still must be validated experimentally.

Keywords: Salinity Gradient Energy, Reverse Electro dialysis, Desalination, Process Integration.

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas	XII
Lista de símbolos y abreviaturas	13
Introducción	16
1. El gradiente salino como fuente de energía.....	20
1.1 El recurso	20
1.1.1 Sistemas naturales.....	21
1.1.2 Otros sistemas	22
1.2 Técnicas para obtener energía eléctrica de un gradiente salino.	22
1.3 Electrodialisis inversa	23
1.3.1 Tecnología basada en electrodialisis inversa	25
1.3.2 Circuito iónico	26
1.3.3 Circuito electroquímico.....	27
1.3.4 Parámetros del proceso y el efecto de las condiciones de operación..	28
1.3.5 Avances en la densidad de potencia y experiencias piloto	30
1.4 Otras técnicas para aprovechar la energía del gradiente salino.....	31
1.4.1 Ósmosis retardada por presión	31
1.4.2 Mezcla mediada por acumulación	33
1.5 Efectos ambientales del aprovechamiento energético	36
2. Análisis termodinámico de los procesos de mezclado y de la energía del gradiente salino.....	38
2.1 Termodinámica de los procesos de mezclado	39
2.2 Termodinámica de la energía del gradiente salino.....	42
2.2.1 Mezclado de electrolitos.....	42
2.2.2 Energía liberada en el mezclado de electrolitos	44
2.2.3 Soluciones ideales y reales.....	47
2.3 Cálculo de la energía del gradiente salino	48
2.3.1 Densidad de energía disponible	49
2.3.2 Comparación entre el modelo de solución ideal y el de solución real ..	50
2.3.3 Contribución de los solutos y los solventes	52
2.4 Consideraciones termodinámicas en las técnicas SGE	53
2.5 Discusión y contribuciones	55
2.5.1 Modelo de solución ideal vs modelo de solución real	56
2.5.2 Contribución del cambio de potencial químico del agua	57
2.5.3 Cálculo de la actividad de los componentes.....	57
3. Modelo multiescala de un equipo de electrodialisis inversa	61
3.1 Planteamiento del modelo	66
3.1.1 Modos de operación y suposiciones del modelo	69
3.2 Modelo de celda de RED	71

3.2.1	Dominio computacional y balances de materia de las especies.....	71
3.2.2	Voltaje generado, resistencia interna y corriente eléctrica de la celda	73
3.2.3	Transporte de iones.....	79
3.2.4	Transporte de moléculas de agua.....	80
3.2.5	Caída de presión	81
3.3	Modelo de la pila de RED.....	83
3.3.1	Corrientes parásitas (o cortos circuitos iónicos).....	85
3.3.2	Las caídas de presión.....	89
3.4	Determinación de la potencia neta	94
3.5	Solución de las ecuaciones del modelo.....	95
3.6	Validación del modelo	102
3.7	Discusión de las capacidades predictivas del modelo	110
4.	Sistema integrado de electrodiálisis inversa y desalinización.....	114
4.1	Análisis termodinámico: Exergía y eficiencia	119
4.2	Análisis de la densidad de potencia.....	122
4.3	Discusión de resultados y consideraciones para el diseño del equipo.....	124
5.	Conclusiones y recomendaciones	126
5.1	Conclusiones.....	126
5.2	Recomendaciones.....	129
A. Anexo: Cálculo y ajuste de unidades de concentración y de propiedades termodinámicas y de transporte.....		
131		
	Conversión de unidades concentración.	131
	Densidades del agua pura y de soluciones de cloruro de sodio.....	132
	Modelo de Pitzer para el cálculo de: coeficiente de actividad, coeficiente osmótico y volumen molal aparente para soluciones de cloruro de sodio a diferentes temperaturas.....	136
	Coeficientes de actividad y el sistema de referencia	144
	Conductividad eléctrica de las soluciones de cloruro de sodio en función de la concentración molar.....	145
	Viscosidad de las soluciones de cloruro de sodio en función de la presión, la temperatura y la molalidad.....	146
B. Anexo: Ecuaciones de apoyo y parámetros usados en validación del modelo de diseño del equipo de RED.....		
150		
Referencias		158

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Representación de la tecnología empleada en la técnica RED.	24
Figura 1-2: Configuración tipo Filtro-Prensa de un equipo de Electrodiálisis Inversa. 25	25
Figura 1-3. Representación del principio de PRO. A) Proceso de ósmosis. B) Proceso de ósmosis en un sistema cerrado.	32
Figura 1-4. Esquema del proceso de PRO operando en continuo a contracorriente.	32
Figura 1-5. Esquema del ciclo de operación de las técnicas AccMix.	34
Figura 2-1. Densidad de energía libre disponible en el mezclado de diferentes pares de soluciones de NaCl a 298.15 K y volúmenes iguales.....	50
Figura 2-2. Comparación de la energía libre disponible en el mezclado 1 a 1 de soluciones de NaCl a 298.15 K, calculados con los modelos de solución ideal y real. A) Disponibilidad para 10 pares de soluciones. B) Porcentaje de desviación del modelo de solución ideal respecto al de solución real.....	51
Figura 2-3. Contribuciones del agua y de la sal a la densidad de energía libre disponible en el mezclado 1 a 1 de diferentes pares de soluciones de NaCl a 298.15 K. A) Por especie de cada solución. B) Neto por especie.....	53
Figura 2-4. Esquema de la separación de dos soluciones por una barrera (semi) permeable.	54
Figura 2-5. Densidad de Energía [kWh.m ⁻³] disponible en el mezclado 1 a 1 de soluciones de acuosas de cloruro de sodio para un amplio intervalo de concentraciones. 60	60
Figura 3-1. Circuito eléctrico equivalente de una pila de Electrodiálisis Inversa.	66
Figura 3-2. A) Representación del sistema para el modelo de la celda para operación en co-corriente con flujo en la dirección <i>y</i> . B) Dominio computacional para el modelo 1D. 71	71
Figura 3-3. Esquema de un perfil de concentración en una celda de RED.....	75
Figura 3-4. Esquema genérico de la fluidodinámica en un equipo de RED en operación a co-corriente.	84
Figura 3-5. Esquema de la unidad repetitiva de la Fluidodinámica de una celda.	84
Figura 3-6. Circuito equivalente mejorado de un equipo de RED.	86
Figura 3-7. Esquema genérico de un canal de un equipo de RED con las resistencias de las uniones y el canal.	87
Figura 3-8. Esquema genérico de un canal de un equipo de RED con las resistencias de las uniones y el canal.	90

Figura 3-9.	Sistema de simulación en Ansys® Fluent R19.0 para ramificación de flujo. A) Vista isométrica de la geometría. B) Vista lateral de la geometría. C) Vista isométrica y vista ampliada de la malla computacional usada en la simulación.	98
Figura 3-10.	Resultados de simulación en Ansys® Fluent R19.0 para ramificación de flujo. A) Vista lateral de perfil de velocidad en plano central con vista ampliada en ramificación. B) Vista lateral de perfil de presión en plano central con vista ampliada en ramificación. C) Vista lateral de vectores de velocidad en el plano central. D) Vista frontal de vectores de velocidad en la primera unión.	100
Figura 3-11.	Esquema de la caída de presión en la ramificación en función del número de Reynolds en la unión.....	101
Figura 3-12.	Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales de Veerman et al. (2008) en las figuras 9B y 9D [24]. A) Voltaje a circuito abierto. B) Potencia bruta.	103
Figura 3-13.	Comparación del modelo planteado en esta tesis con los resultados experimentales de Culcasi et al. (figuras 6 y 7) [111]. A) Voltaje a circuito abierto del equipo caso A. B) Voltaje a circuito abierto del equipo caso B. C) Densidad de potencia bruta del equipo caso A. D) Densidad de potencia bruta del equipo caso B.....	104
Figura 3-14.	Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales y modelo de Pawlowski et al. (2014) en la figura 3 de [46]. A) Equipo con 1 celda. B) Equipo con 2 celdas. C) Equipo con 3 celdas. D) Equipo con 4 celdas. E) Equipo con 1 celdas. F) Equipo con 1 celdas.....	105
Figura 3-15.	Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales de Veerman et al. (2009) en las figura 6 [47].....	106
Figura 3-16.	Corrientes parásitas en A) Ductos. B) Canales (corrientes laterales). Para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a 400 ml.min ⁻¹ en la condición de potencia máxima.....	108
Figura 3-17.	Caída de presión desglosada por cada una de las pérdidas menores planteadas en el modelo, para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a 400 ml.min ⁻¹ en la condición de potencia máxima.	109
Figura 3-18.	Curvas de A) Polarización. B) Potencia. Para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a 400 ml.min ⁻¹	110
Figura 4-1.	Desglose de la exergía de entrada en: Potencia bruta generada, exergía disipada y exergía sin utilizar (efluente) para el equipo genérico de: A) 100 celdas B) 500 celdas.	120
Figura 4-2.	Eficiencias: bruta, neta y termodinámica para el equipo genérico con 100 y 500 celdas.	121
Figura 4-3.	Desglose de la densidad de potencia en: Densidad de potencia disipada en corrientes parásitas, densidad de potencia gasta en bombeo y densidad de potencia neta. para el equipo genérico de 100 celdas.....	123
Figura A-1.	Datos reportados en [147] y ajuste de la densidad del agua en función de la temperatura.	133
Figura A-2.	Datos reportados en [101] y superficie de ajuste de la densidad del NaCl en función de la molalidad y la temperatura. A) $0 < mNaCl \leq 1$. B) $1 < mNaCl \leq 6$	135

Figura A-3. A) Comparación entre datos reportados en [101] y ajuste de coeficientes viriales y el parámetro de Debye-Hückel del modelo de Pitzer para NaCl a varias temperaturas. B) Comparación entre datos reportados en [148] y cálculo de coeficiente osmótico, coeficiente de actividad y actividad del agua en soluciones de NaCl, mediante el modelo de Pitzer a 298.15 K y 1 bar.	140
Figura A-4. A) Moles de solvente en 1 m ⁻³ de solución de NaCl en función de la concentración molar a 298.15 K. B) Comparación entre datos experimentales de densidad reportados por Pitzer et al. [101] con la calculada a partir de la Ec. (A-11).....	144
Figura A-5. Comparación de conductividad específica calculada mediante ecuación tipo Jones-Dole y los datos reportados en [151] a 298.15 K.	146

Lista de tablas

Pág.

Tabla 2-1: Salinidades de diferentes tipos de agua. Con base en [11], [37].	49
Tabla 2-2: Salinidades de diferentes tipos de agua.	59
Tabla 3-1: Resumen de características de algunos de los modelos planteados en la literatura de RED y el modelo de esta tesis, respecto a la escala de celda.	112
Tabla 3-2: Resumen de características de algunos de los modelos planteados en la literatura de RED y el modelo de esta tesis, respecto a corrientes parásitas y caídas de presión.	113
Tabla 4-1: Parámetros que se variaron para el estudio del diseño del equipo de RED para su aplicación en sistemas con salmuera de desalinización.	117
Tabla 4-2: Parámetros utilizados en el equipo genérico de RED usado para la evaluación de su aplicación en sistemas con salmuera de desalinización.	117
Tabla A-1: Datos de densidad del agua a presión de 1 atm en función de la temperatura reportados en [147].	133
Tabla A-2: Densidad del Cloruro de Sodio ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) en función de la temperatura. Adaptado de [101].	134
Tabla A-3: Parámetro de Debye-Hückel y coeficientes viriales del modelo de Pitzer en función de la temperatura a 1 bar. Adaptado de [101].	137
Tabla A-4: Coeficientes de los polinomios de ajuste para los coeficientes viriales y el parámetro de Debye-Hückel del modelo de Pitzer.	138
Tabla A-5: Mediciones experimentales del coeficiente osmótico, el coeficiente de actividad y la actividad del agua en soluciones de NaCl a diferentes molalidades, 298.15 K y 1 atm. Adaptado de [148].	139
Tabla A-6: Parámetros de ajuste para el cálculo coeficientes viriales y parámetro de Debye-Hückel del modelo Pitzer en función de la temperatura la Ec. (A-7).	142
Tabla A-7: Coeficientes de los polinomios para el cálculo de la viscosidad dinámica de la solución. Adaptado de [152].	149
Tabla B-1: Parámetros utilizados para validar modelo planteado en esta tesis con los resultados reportados por Veerman et al. (2008) en [24] para el stack F 2.0.	154
Tabla B-2: Parámetros utilizados para validar modelo planteado en esta tesis con los resultados reportados por Culcasi et al. (2020) en [111] caso A.	156

Lista de símbolos y abreviaturas

En la tesis se usa una coma “,” como separador de miles y un punto “.” para especificar cifras decimales. Los símbolos, en su mayoría, son tomados con base en el estándar de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)ⁱ. Por otro lado, y con el fin de evitar confusiones, los subíndices, superíndices, siglas y abreviaciones son referidas a las palabras en inglés para la literatura de gradiente salino. También es importante mencionar que los símbolos y abreviaturas de los **Anexos son A y B** no se especifican en esta sección.

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
<i>a</i>	Actividad termodinámica	--
<i>b</i>	Ancho de canal	m
<i>c</i>	Concentración molar	mol.L ⁻¹
<i>C</i>	Concentración molar	mol.m ⁻³
<i>D</i>	Difusividad	m ² .s ⁻¹
<i>d_h</i>	Diámetro hidráulico	m
<i>E</i>	Voltaje	V
<i>F</i>	Constante de Faraday	C.mol ⁻¹
<i>G</i>	Energía Libre de Gibbs	
<i>H</i>	Entalpía	J
<i>I</i>	Corriente eléctrica	A
<i>J</i>	Flux	
<i>J'</i>	Flux volumétrico	m.s ⁻¹
<i>j</i>	Densidad de corriente eléctrica	A.m ²
<i>l</i>	Longitud	m
<i>M</i>	Masa molar	mol.g ⁻¹
<i>M_{Δp}</i>	Factor multiplicador para cálculo de caída de presión	--
<i>m</i>	Molalidad	mol.kg ⁻¹
<i>N</i>	Número de celdas en una pila de RED	--
<i>n</i>	Número de moles	mol

ⁱ E. R. Cohen et al., Eds., Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007.

Símbolo	Término	Unidad SI
\dot{n}	Flujo molar	mol.s ⁻¹
P	Potencia	W
p	Presión	Pa
Q	Calor	J
R	Resistencia eléctrica	Ohm (Ω)
Re	Número de Reynolds	--
R_g	Constante Universal de gases	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
S	Entropía	J.K ⁻¹
Sh	Número de Sherwood	--
Sc	Número de Schmidt	--
T	Temperatura	K
U	Energía interna	J
u	masa	m
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Flujo volumétrico	m ³ .s ⁻¹
ν	Moles en las que se disocia una mol de sal	mol
ν_+	Número de moles de cationes	mol
ν_-	Número de moles de aniones	mol
w	masa	m
W	Trabajo	J
W_a	Trabajo diferente a expansión	J
x	Fracción molar	mol

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Permselectividad	--
γ	Coeficiente de actividad	--
δ	Espesor	m
ε	Porosidad	--
η	Sobrepotencial	V
ϑ	Factor de polarización	--
Λ	Conductividad molar	S.m ² .mol ⁻¹
μ	Potencial químico	J.mol ⁻¹
$\tilde{\mu}$	Potencial electroquímico	J.mol ⁻¹
ρ	Densidad	kg.m ⁻³
ϱ	Densidad	g.cm ⁻³
σ	Conductividad eléctrica	S.m ⁻¹
φ	Coeficiente Osmótico	--
χ	Eficiencia	--

Subíndices

Subíndice	Término
<i>AEM</i>	Membrana de Intercambio Aniónico
<i>B</i>	Solución de concentración intermedia
<i>beam</i>	Unión
<i>br</i>	Ramificación
<i>CEM</i>	Membrana de Intercambio Catiónico
<i>ch</i>	Canal
<i>col</i>	Colector
<i>comb</i>	Combinación
<i>dis</i>	Distribuidor
<i>duct</i>	Ducto
<i>exp</i>	Expansión
<i>ext</i>	Externa
<i>H</i>	Solución de mayor concentración
<i>IEM</i>	Membrana de Intercambio Iónico
<i>L</i>	Solución de mayor concentración
<i>sol</i>	Solución

Abreviaturas

Abreviatura	Término
IEM	Membrana de Intercambio Iónico
AEM	Membrana de Intercambio Aniónico
CEM	Membrana de Intercambio Catiónico
SGE	Energía del Gradientes salino
H	
HC	Solución de mayor concentración
HCC	
L	
LC	Solución de menor concentración
LCC	
OCV	Voltaje a circuito abierto
PRO	Ósmosis Retardada por Presión
RED	Electrodialisis Inversa

Introducción

Las primeras décadas del siglo XXI son cruciales en la historia de la humanidad ya que muchas de las acciones globales tienen efectos casi inmediatos (y en algunos casos irreversibles) en la vida del planeta. Si bien existen muchas causas, la sobreexplotación de los recursos y los patrones de consumo desmedidos suponen retos mundiales para suplir la creciente demanda energética, cubrir los servicios básicos de agua y electricidad, y disminuir los desechos y subproductos nocivos para el ambiente, entre otros; a partir de tecnologías con un mínimo impacto en la vida del planeta [1].

Actualmente, cerca del 20% de la población mundial carece de acceso a la electricidad; aun así, se espera que la demanda energética global se duplique en 2050. Suplir la demanda energética debe ser una actividad sostenible en el largo plazo. Es conocido que el sector energético emite grandes cantidades de gases de efecto invernadero (~60% de las emisiones mundiales), y que ellas son producidas, mayormente, por la explotación de combustibles fósiles como fuente energética primaria [2], [3]; los cuales, dicho sea de paso, tardan millones de años en regenerarse y es imposible obtenerlos a la misma velocidad a la que se consumen, es decir, su agotamiento es inevitable.

En ese sentido, desde el siglo XX se han explorado otras fuentes de energía que permitan diversificar las matrices energéticas alrededor del mundo, promoviendo aquellas cuya frecuencia de regeneración sea mayor a la de los combustibles fósiles. Lo anterior conduce a las llamadas “fuentes renovables de energía”, siendo el sol y el viento las que han recibido mayor acogida alrededor del mundo, ergo, las fuentes renovables que generan más electricidad actualmente [2], [4]. No obstante, existen otras fuentes renovables de energía como la biomasa, el calor del centro de la tierra, los ríos y el océano, que, al igual que el sol y el viento, pueden aprovecharse según la zona y la disponibilidad del recurso.

Por otro lado, se estima que más del 40% de la población mundial se ve afectada por escasez de agua; este porcentaje podría subir al 60% para el 2025, y los efectos del cambio

climático podrían incrementar entre 0.5 y 3.1 billones de personas más en 2050 [5]–[7]. Hoy, el 10% de la población mundial vive en zonas costeras de baja elevación, y cerca del 40% está establecida a menos de 100 km de la costa [8]–[10]. Por tanto, la desalinización de agua de mar es una alternativa prometedora para suplir los requerimientos básicos de agua en necesidades domésticas primarias, incluida la de agua potable [11]. Sin embargo, remover las sales del agua requiere energía y parte de la sostenibilidad de la desalinización está estrechamente relacionada con la fuente de energía que se use.

En el caso de Colombia, la mayoría de poblaciones que carecen de acceso a servicios básicos corresponden a comunidades rurales de departamentos con costa en el Pacífico o en el Mar Caribe (Chocó, Córdoba y La Guajira) [12]. Por tal motivo, el océano debe tener un papel fundamental para el mejoramiento de condiciones de vida en comunidades costeras.

De las formas de energía contenidas en el océano, la energía química del gradiente salino entre dos cuerpos de agua es la de mayor potencial de aprovechamiento en Colombia, principalmente en desembocaduras de ríos en la costa Caribe [13]. Sin embargo, un gradiente salino también existe en otros sistemas, por ejemplo, entre la salmuera producida en la desalinización y otro cuerpo de agua (ejemplo: río o mar), el cual se podría aprovechar para recuperar parte de la energía necesaria para desalinizar, y así, disminuir el requerimiento energético neto del proceso. La sinergia entre ambos (Desalinización de agua y recuperación de energía del gradiente salino) podría incluso reducir los impactos ambientales negativos de la salmuera [14], [15]. En ese sentido, estos sistemas híbridosⁱⁱ aportan a la sostenibilidad ambiental y energética de comunidades costeras.

La energía del gradiente salino (SGE) se puede convertir en electricidad a partir de varias técnicas de las cuales la Electrodiálisis Inversa (RED) llama la atención por ser un método de conversión directa y tener una relación casi lineal entre la potencia entregada y el área (o volumen) del dispositivo, permitiendo diseños modulares “fáciles” de escalar [16]. La RED es la técnica electroquímica más prometedora y la que más avances ha tenido en el

ⁱⁱ Es la traducción literal del inglés. Tal vez “sistemas integrados” o “sistemas acoplados” sean términos más adecuados para resaltar la complementariedad de procesos.

campo de la SGE. Su desarrollo es un tema de estudio activo desde hace más de una década [17]–[19].

Un equipo de RED se compone de un arreglo intercalado de membranas de intercambio iónico, entre las cuales fluyen alternadamente dos soluciones salinas de diferente concentración en compartimientos del orden de micras de espesor [18]. El gradiente de potencial químico genera el transporte de iones desde la solución de mayor concentración hacia la de menor concentración. Los iones atraviesan las membranas generando una corriente de iones en la que los cationes y aniones se transportan en sentidos opuestos en dirección normal al flujo. Este proceso genera un campo eléctrico cuya energía se puede transformar en corriente electrónica mediante un sistema electroquímico, por ejemplo, un par redox.

El arreglo de membranas y los compartimientos de las soluciones constituyen el circuito iónico, que es el corazón de la tecnología; mientras que el sistema que transforma la corriente iónica en corriente electrónica es el circuito electroquímico [20]. El circuito iónico influye directamente en la densidad de potencia neta entregada por el equipo, y su diseño debe considerar la fabricación de las membranas, la geometría y las dimensiones de los compartimientos [21]. Para las membranas, se requiere aumentar su permselectividad, disminuir su resistencia eléctrica y permeación de agua, entre otros [22]; mientras que en los compartimientos se debe asegurar un balance entre la transferencia de iones y las caídas de presión [23]. Aunque los anteriores son aspectos generales de RED, el diseño del equipo puede variar según las soluciones con las que opere: Entre mayor sea la concentración de las soluciones, las pérdidas por corrientes parásitas y resistencias óhmicas son más relevantes [24], [25], mientras que la polarización por concentración y las “resistencias no-óhmicas” tienen mayor influencia a menor concentración [26], [27].

Los estudios de RED en Colombia son pioneros en Latinoamérica y se han basado en el aprovechamiento del gradiente salino entre río y mar, para ello se ha usado simulación numérica y experimentación con un prototipo a escala de laboratorio [20], [28], [29]. En el país, aún no se reportan estudios de diseño de tecnología para concentraciones mayores a la del mar.

Partiendo de lo anterior, el objetivo general de esta tesis es: Diseñar el circuito iónico de un sistema de electrodiálisis inversa para su aplicación en esquemas híbridos de desalinización de agua, y tiene los siguientes objetivos específicos:

- Discutir los modelos termodinámicos de la energía del gradiente salino.
- Acoplar la hidrodinámica y las corrientes parásitas en un modelo multiescala para un equipo de electrodiálisis inversa.
- Determinar dimensiones adecuadas del circuito iónico de un equipo de electrodiálisis inversa para su mejor funcionamiento.
- Evaluar el potencial de un equipo de electrodiálisis inversa para su uso en esquemas híbridos de desalinización de agua.

Esta tesis está dividida en cuatro de capítulos. En el primero se presentan generalidades de la Energía del Gradiente Salino y de las tecnologías más maduras para su conversión en electricidad. El segundo contiene un análisis termodinámico para establecer la densidad de energía de mezclado y algunas consideraciones para el diseño de la tecnología. Adicionalmente, en el tercer capítulo se conceptúa el diseño del equipo de electrodiálisis inversa usando un modelo numérico que se apoya en estudios de dinámica de fluidos computacional, mientras que en el cuarto capítulo se aplica el modelo a un estudio paramétrico para un equipo operando con concentraciones estándar de Ósmosis inversa (tecnología ampliamente usada en desalinización). Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones de la tesis, además, se añade una sección de anexos en la que se desarrollan conceptos y se muestran fórmulas, ajustes y modelos numéricos que se usaron en la tesis.

Es importante resaltar que en esta tesis se utilizan modelos reportados en la literatura de RED y se aplican en soluciones de cloruro de sodio de altas concentraciones. El ejercicio de diseño presentado consiste en el mejoramiento de condiciones hidrodinámicas y la disminución de pérdidas por corrientes parásitas, que es una aproximación de vanguardia en el campo de estudio. No se profundiza en el detrimento de las propiedades de las membranas en presencia de soluciones de alta concentración. Para la integración de RED con el proceso de desalinización, se considera un arreglo de acople externo (desalinización y recuperación de energía en diferentes equipos) [30], en el que se evalúa la disminución del requerimiento energético neto y la concentración de la salmuera.

1.El gradiente salino como fuente de energía

Los procesos de mezclado son espontáneos, es decir, liberan energía. A pesar de ser un concepto clásico en la termodinámica, no fue sino hasta la década de los 50's que Pattle señaló el mezclado que ocurre en las desembocaduras de los ríos en el mar como una fuente de energía. Traduciendo sus palabras:

“Cuando un volumen V de un solvente puro se mezcla irreversiblemente con un volumen mucho mayor de una solución de presión osmótica P , la energía libre perdida es igual a PV . La presión osmótica del agua de mar es de 20 atmósferas, por tanto, cuando un río se mezcla con el mar, se pierde energía libre igual a la que se obtienen de una cascada de 680 pies. Luego, existe una fuente de energía no explotada que no ha sido (hasta donde sé) mencionada en la literatura” [31].

La cita anterior corresponde a la primera vez que en la literatura se hizo referencia a lo que hoy se conoce como la energía del gradiente salino - SGE. Contrario a lo que se podría pensar, su estudio sólo se ha intensificado en el siglo XXI, principalmente el del desarrollo tecnológico [19].

1.1 El recurso

Los gradientes salinos pueden encontrarse en diversos sistemas, siendo las desembocaduras de río los más representativos. A continuación, se describe brevemente la cantidad de recurso (volumen disponible) y la densidad de energía (energía por unidad de volumen) de sistemas naturales y otros tipos sistemas. La densidad de energía se analiza con detalle en el capítulo 2.

1.1.1 Sistemas naturales

Las desembocaduras de río, los estuarios, algunos lagos, y las lagunas costeras, son sistemas en los que coexisten cuerpos de agua con diferente salinidad. A pesar de que las desembocaduras de río representan alta cantidad de recurso (por los altos caudales de los ríos), su densidad de energía baja comparada con sistemas que involucran salinidades más altas.

El potencial global de generación de SGE en desembocaduras de río se estimó en 625 TWh/año por Álvarez-Silva et.al [32], [33]. En su trabajo concluyen que altas diferencias de salinidad y altas temperaturas, sumadas a una fuerte estratificación de la estructura termohalina de las desembocadura y regímenes micromareales (<1.2 m), son condiciones que favorecen el aprovechamiento energético en las desembocaduras de río; además, encontraron que las zonas en el mundo con estas características, ergo, mayor potencial energético, son el Golfo de México, el Mar Caribe y el Mar Mediterráneo.

El potencial mundial de la SGE en desembocaduras de río equivale al 2.4% de la producción global de electricidad en 2017 (25,721 TWh), y es mayor a lo que generó cualquier país del mundo en ese mismo año, exceptuando China, Estados Unidos, India, Rusia, Japón, Canadá y Alemania [34]. Para el caso de Colombia, la desembocadura del Río Magdalena en el Mar Caribe tiene un potencial teórico de 15,157 MW (97% del potencial teórico de la SGE en desembocaduras de río del país) [35], y tiene una energía extraíbleⁱⁱⁱ de 23.6 TWh al año [32]. Durante 2017, en Colombia se generaron 79 TWh de energía eléctrica [34], es decir, si se pudiera aprovechar toda la SGE extraíble de la desembocadura del Río Magdalena, se produciría ~30% de la electricidad generada en Colombia.

Si bien las desembocaduras de río son el ejemplo más ilustrativo de los gradientes salinos, la hipersalinidad de algunos lagos y lagunas costeras también representa una fuente de energía aprovechable que, incluso, tiene mayor densidad de energía que los ríos; sin

ⁱⁱⁱ En [32] se calcula la energía extraíble considerando un factor de capacidad de 0.2 y un caudal ambiental del 30%.

embargo, la abundancia del recurso (volumen disponible) es considerablemente menor, lo que limita su aprovechamiento [17], [36]. En las lagunas costeras se pueden encontrar hasta 3 tipos de agua: dulce, salada e hipersalina, que implican 3 gradientes salinos diferentes [37]. A la fecha, no existe una estimación del potencial global de la SGE en sistemas naturales hipersalinos.

1.1.2 Otros sistemas

El gradiente salino entre la salmuera resultante del proceso de desalinización y el mar es el mayor ejemplo de sistemas que no incluyen dos cuerpos de agua naturales, exclusivamente. Contrario a las desembocaduras de río, este sistema representa menor cantidad (disponibilidad) de recurso, pero posee, en teoría, una mayor densidad de energía por la alta concentración. No obstante, la densidad de energía depende de la tecnología que se use para desalinizar y el factor de recuperación [15].

Similarmente, el gradiente salino entre los efluentes industriales (o de plantas de tratamiento) y otro cuerpo de agua de diferente salinidad puede aprovecharse en casos particulares [38].

Al igual que para los sistemas naturales hipersalinos, no existe una estimación del potencial global de los sistemas que involucren derivados antropogénicos, ya que se limitan a casos muy específicos.

1.2 Técnicas para obtener energía eléctrica de un gradiente salino.

Si bien los procesos de mezclado conllevan una disminución de la energía libre de Gibbs, es imposible obtener trabajo diferente al de expansión cuando el mezclado ocurre directamente (ver capítulo 2). En este sentido, la obtención de trabajo eléctrico requiere modificar la trayectoria por la cual se reduce la diferencia de potencial químico de cada especie, a una que sea menos irreversible; es decir, evitando el mezclado directo entre las dos soluciones. Lo anterior se logra, por ejemplo, interponiendo una (o varias) membranas.

Las técnicas más estudiadas para la transformación de la SGE en energía eléctrica son análogas a que se usan tradicionalmente para desalinizar, las cuales son tecnologías maduras. Dichas técnicas de desalinización pueden aprovechar fenómenos osmóticos (Ósmosis Inversa), de diálisis (Electrodiálisis), e interfaciales (Deionización capacitiva), entre otros [11], [39].

En las próximas secciones se presentan Las tres técnicas con mayor desarrollo en el campo de la SGE. La Electrodiálisis Inversa (RED) se detalla en la sección 1.3, mientras que la Ósmosis Retardada por Presión (PRO) y la de Mezcla mediada por acumulación (Accmix) se describen brevemente en la sección 1.4.

1.3 Electrodiálisis inversa

Al ubicar una membrana de intercambio iónico (IEM) entre las soluciones de diferente concentración, el gradiente de potencial químico de los iones los impulsará desde la solución de mayor concentración hacia la de menor concentración. La carga fija de la IEM controla el tipo de ion que pasa a través de ella mediante la repulsión de cargas.

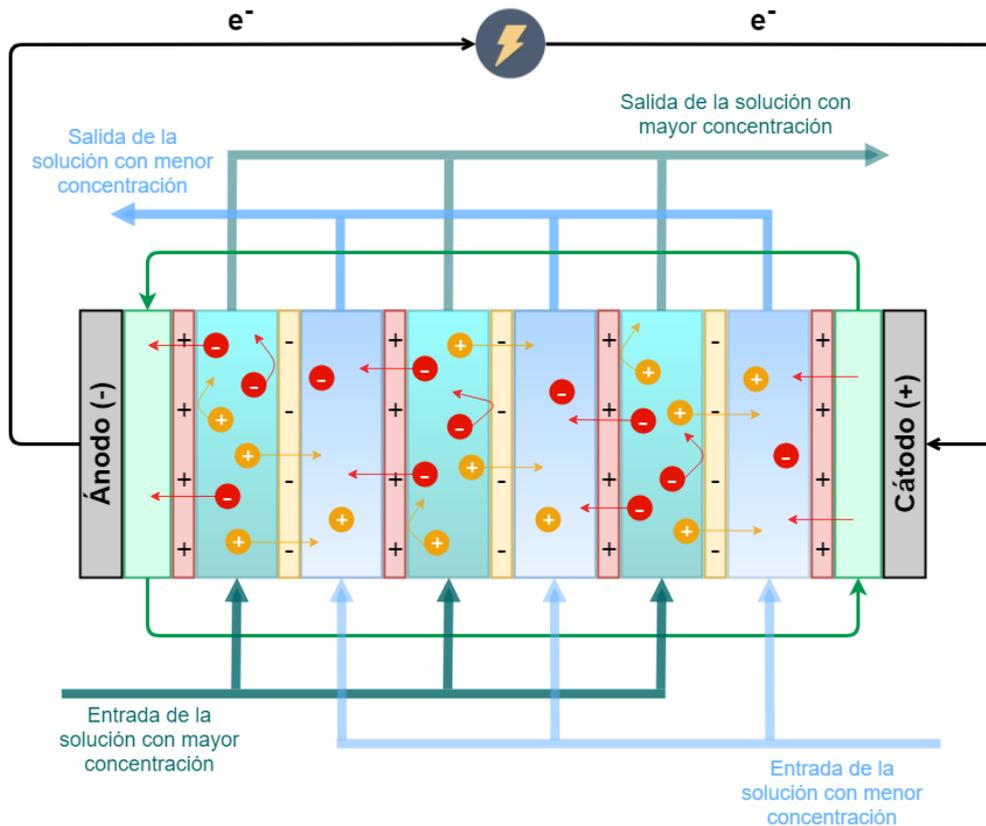
En RED se usan membranas de intercambio aniónico (AEM) y membranas de intercambio catiónico (CEM), las cuales tienen cargas fijas positivas y negativas, respectivamente. Los aniones “atravesan” las AEM, mientras los cationes son repelidos. Similarmente ocurre con la CEM, que permiten el paso de los cationes a la vez que bloquean el de los aniones. En consecuencia, aparece una diferencia de potencial eléctrico entre las interfases membrana-solución de cada membrana, es decir, un campo eléctrico, cuya magnitud depende de las concentraciones de ambas soluciones.

Partiendo de lo anterior, un equipo de RED consiste en un arreglo de AEM y CEM apiladas alternadamente. Entre cada par de IEM se forma un compartimiento (o canal) por el que fluye uno de los dos tipos de solución: mayor o menor concentración. La solución que fluye por cada compartimiento es diferente a la que fluye por los compartimientos adyacentes, es decir, las soluciones deben intercalarse, tal y como se muestra en la **Figura 1-1**.

El apilamiento de membranas forma un campo eléctrico que puede ser transformado en corriente electrónica mediante reacciones de oxidación y reducción en electrodos ubicados

en los extremos del arreglo de membranas. La conexión entre el arreglo de membranas y los electrodos se logra con el uso de una solución electrolítica^{iv} afín a los electrodos. Lo anterior representa una transformación directa de la SGE en energía eléctrica y es una ventaja de las técnicas electroquímicas respecto a otras técnicas.

Figura 1-1. Representación de la tecnología empleada en la técnica RED.



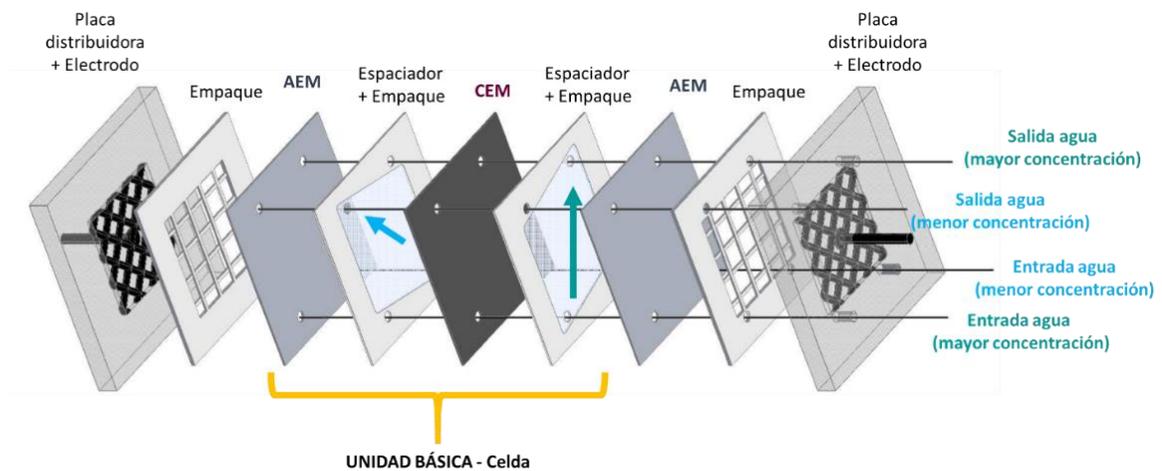
Aunque RED es análoga a la Electrodiálisis (ED), existen diferencias fundamentales en la termodinámica y en los fenómenos de transporte que ocurren en ambas. El objetivo de la ED es aumentar la diferencia de salinidad, mientras que en RED es disminuirla; es decir, el primer proceso no es espontáneo, mientras que el segundo sí lo es. Además, la principal fuerza impulsora del movimiento de iones en ED es la diferencia de potencial eléctrico, mientras que en la RED es el gradiente de potencial químico.

^{iv} En inglés *Electrode Rinse Solution*, que traduce a “Solución de enjuague de electrodos” o “solución de lavado de electrodos”.

1.3.1 Tecnología basada en electrodiálisis inversa

Un equipo de RED consiste en la repetición de una unidad básica denominada “celda”^v compuesta por: Dos compartimientos (uno de cada tipo de agua) y dos IEMs (Una AEM y una CEM). Estos equipos los conforman más de una celda (decenas/cientos a escala industrial), por ende, múltiples compartimientos. Para alternar los flujos en compartimientos de un espesor típico en el orden de micrómetros, se diseñan equipos basados en configuración tipo filtro-prensa, tal y como se muestra en la **Figura 1-2**.

Figura 1-2: Configuración tipo Filtro-Prensa de un equipo de Electrodiálisis Inversa.



Adaptado de [40]. Por simplicidad, se excluye la representación de la solución electrolítica de los electrodos.

Para el diseño y análisis de un equipo de RED a partir de los fenómenos que ocurren en su interior es conveniente distinguir sus partes y agruparlas según la función que cumplen en el proceso. En ese sentido, la tecnología se puede analizar a partir de dos tipos de circuitos: iónico (o sistema generador) y electroquímico [20], [41]. En este punto cabe mencionar que la operación y la potencia de salida del equipo de RED está parcialmente determinada por la resistencia externa; no obstante, esta resistencia no hace parte de ninguno de esos dos circuitos, sino del circuito externo conformado por todos los elementos eléctricos por los que fluyen los electrones.

^v También llamada “celda unitaria” o “celda par”

1.3.2 Circuito iónico

Es el corazón de la tecnología, ya que es donde la diferencia de potencial químico se transforma en diferencia de potencial eléctrico. El circuito iónico está compuesto por las celdas, es decir, incluye tanto las membranas de intercambio iónico como los compartimientos de las aguas.

Las propiedades de las IEM dependen del método de fabricación. Para RED se busca: permselectividad (capacidad de permitir el iones discriminando entre aniones y cationes) mayor al 95%, resistencia eléctrica menor a $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, baja permeación de agua, buena resistencia mecánica y estabilidad química, además de un mínimo de 5 años de vida útil [42], [43]. Las membranas fabricadas especialmente para RED que se han reportado en la literatura científica son prometedoras, incluso se ha logrado un mejor comportamiento que el de las membranas comerciales, no obstante, su desarrollo y producción a gran escala aún es un escenario lejano [18], [22].

Por otro lado, el comportamiento de las IEM se ve afectado negativamente por la presencia de iones diferentes a Na^+ y Cl^- , como es el caso de iones divalentes como Mg^{2+} y SO_4^{2-} , que se encuentran en aguas naturales. Una estrategia prometedor para disminuir el efecto adverso de los iones divalentes es aumentar la selectividad de iones monovalentes en presencia de soluciones que contengan múltiples tipos de iones [44].

Adicionalmente, la viabilidad financiera de RED está directamente relacionada con el precio de las IEM, el cual varía según la región. Estudios en el contexto europeo han encontrado que el costo de producir electricidad mediante RED puede ser competitivo con otras fuentes de energía renovable si el precio de las IEMS se reduce a 4.3 €/m^2 [42].

Respecto a los compartimientos por los que fluyen las soluciones, su forma geométrica es determinada por empaques que se ubican entre las membranas e influyen en la distribución de flujo y la caída de presión en la pila [40]. También es común ubicar espaciadores en los canales (ver **Figura 1-2**). Aunque estos aumentan la caída de presión del canal, se utilizan para aumentar la transferencia de masa (intercambio iónico) y mantener un espesor constante de canal [45], [46]. Los espaciadores pueden ser de materiales conductores (o no), y su geometría afecta la distribución de flujo [46]. Los

materiales no conductores (Poliamida, Polipropileno, etc) disminuyen el área efectiva de transferencia y aumentan la resistencia del compartimiento [47].

Una alternativa al uso de espaciadores son las membranas corrugadas (o perfiladas), es decir, membranas con micro-relieve. Estas también determinan la forma en que fluyen las soluciones en los compartimientos pero suponen mayor viabilidad que los espaciadores, ya que también mantienen una distancia entre membranas constante, pero con un efecto menor en la resistencia óhmica y la caída de presión en la pila [23], [48]. Las membranas perfiladas son una de las invenciones más recientes y prometedoras en RED.

El mejoramiento de las condiciones hidrodinámicas del sistema es objeto activo de estudio debido a que influyen directamente la transferencia de iones y el costo de bombeo, por tanto, tienen efectos en la potencia neta del equipo [49]. Algunos parámetros como la velocidad de flujo se pueden ajustar para lograr mayores densidades de potencia; otros como el tipo de espaciadores y la geometría y espesor de los canales aún requieren un mayor estudio [45]. Además de la hidrodinámica, ideas novedosas se requieren en el diseño de la pila y las placas distribuidoras [50].

1.3.3 Circuito electroquímico

En este circuito ocurren las reacciones electroquímicas que permiten la transformación del flujo de iones en flujo de electrones [41], [51], [52]. Así, la energía del campo eléctrico formado en el circuito iónico se convierte en corriente eléctrica directa. El circuito electroquímico está formado por los electrodos y su solución electrolítica.

Existen 3 tipos de sistemas de electrodos para RED [45]:

- Inertes con reacciones reversibles [51], [53]: No hay productos secundarios ni gastos energéticos altos.
- Inertes con reacciones irreversibles [54]: Formación de subproductos (por ejemplo, el Cl_2) que suponen mayor gasto energético que las reacciones reversibles, pero que podrían aprovecharse en otros pasos necesarios del proceso como en la desinfección de aguas naturales.

- Participantes [28], [55]: No hay reacción química neta, pero hay un cambio constante en la superficie de los electrodos debido a la reacción.

La elección del sistema de electrodos debe considerar factores ambientales, técnicos, económicos y de seguridad [41]. Cabe mencionar que la modificación del circuito electroquímico conduce a una variación de la RED, conocida como CRED (Electrodiálisis Inversa Capacitiva), cuya diferencia es la conversión a electricidad mediante procesos físicos de carga y descarga de electrodos capacitivos, en lugar de procesos químicos como en la RED [56].

1.3.4 Parámetros del proceso y el efecto de las condiciones de operación

Existen diferentes parámetros de respuesta con los que se puede analizar el comportamiento de un equipo de RED. Los más representativos son la eficiencia energética (relación entre la potencia entregada al resistor de carga y la energía que sería posible transformar en el equipo) y la densidad de potencia (potencia normalizada por el área total de las membranas), tal y como se explican en los capítulos 3 y 1. El análisis de esta sección se enfoca en dichos parámetros de respuesta.

El funcionamiento del equipo depende fuertemente de la composición y la concentración de las soluciones, además de las condiciones de operación como la velocidad de flujo y la temperatura [57].

- Efecto de la velocidad de flujo: La velocidad media del fluido en los compartimientos afecta la hidrodinámica del sistema, y la transferencia de masa y de carga. En un equipo de RED, la polarización por concentración causa una disminución del gradiente de salinidad en cercanías de la membrana, y, por tanto, de la diferencia de potencial eléctrico, es decir, es un sobrepotencial [27], [58], [59].

Altas velocidades reducen la polarización por concentración y el espesor de la capa límite difusional, consecuentemente, mejoran la densidad de potencia bruta del equipo. Sin embargo, altas velocidades aumentan las pérdidas hidrodinámicas, por tanto, se debe operar a velocidades que permitan un balance adecuado entre la

potencia generada y el gasto energético del bombeo [27]. Adicionalmente, mayores velocidades de flujo disminuyen la eficiencia energética, debido a que la convección predomina ante la migración y la difusión de iones [60].

- Efecto de la temperatura: El incremento de la temperatura de las soluciones aumenta la conductividad, facilita la movilidad iónica, reduce las pérdidas óhmicas, disminuye la viscosidad de las soluciones (reduciendo las pérdidas hidrodinámicas) y, por ende, aumenta la potencia generada [57]. Si bien la temperatura tiene un impacto positivo en la operación del sistema, en algunos casos puede reducir la permselectividad de las membranas, además la forma en que se calientan las soluciones podría implicar gastos energéticos; no obstante, aprovechar la alta radiación solar de las zonas tropicales es una opción muy atractiva desde el punto de vista técnico y tecnológico [61].
- Efecto de la concentración y la composición de las aguas de entrada: La operación a bajas concentraciones está asociada con altas pérdidas óhmicas que reducen la potencia neta generada. En el caso contrario, soluciones altamente concentradas reducen la permselectividad de las membranas y aumentan las pérdidas por corrientes parásitas (ver capítulo 3), que también disminuyen la potencia neta [62].

Bajo condiciones naturales, la composición de las aguas de entrada juega un papel fundamental en el sistema RED, ya que contienen iones de diferentes tipos [63], [64]. Se ha encontrado que los iones divalentes se transporten en la dirección contraria al gradiente de concentración (*Uphill transport*), es decir, pasan de la solución diluida a la concentrada [44], [65]–[67]. Este transporte disminuye el voltaje a circuito abierto, y su efecto se ha identificado experimentalmente tanto en la solución diluida como en la concentrada, además se ha reportado que es más crítico a mayores concentraciones [67]. Una estrategia para reducir el efecto de estos iones es removerlos desde las unidades de pretratamiento [68], [69].

- Efecto de los microorganismos y los compuestos orgánicos: El control del ensuciamiento es necesario para mantener un rendimiento constante en el sistema RED, principalmente, en el aprovechamiento de cuerpos de agua naturales. Una estrategia usada comúnmente en electrodiálisis, y que también puede funcionar en

RED, es alternar periódicamente la polaridad de la pila intercambiando la entrada de ambos tipos de agua [70]. Así, se puede lograr estabilidad en el voltaje y limitar el crecimiento de comunidades microbianas en la membrana, que aumentan la resistencia de la pila. Este proceso controla la formación de biopelículas, pero no actúa de igual forma con los coloides. Es importante mencionar que este método requiere que los canales sean completamente simétricos [44].

Otra estrategia de mitigación del ensuciamiento es el suministro de un flujo en dos fases: agua-aire, con el fin de limpiar las membranas con las burbujas [71]. Sin embargo, este procedimiento disminuye el área efectiva de transferencia e incrementa la resistencia de la pila, ya que algunas burbujas pueden quedar atrapadas en las membranas. En 2017, Moreno et al. compararon el uso del flujo agua-aire con el suministro de CO₂ disuelto en un ambiente real, y encontraron que esta última alternativa provee mayor limpieza y densidad de potencia neta debido a que no afecta la resistencia de la pila y también reduce el pH [68].

1.3.5 Avances en la densidad de potencia y experiencias piloto

La densidad de potencia bruta obtenida por RED ha aumentado progresivamente desde que se alcanzaron 0.05 W.m⁻² en 1954 [31]. A finales de la década de los 00's se reportaron 0.46 y 0.93 W.m⁻² usando soluciones sintéticas que emulan el mar y el río (concentraciones de 1 y 30 g.L⁻¹) [47], [72]. Mientras que en el 2011 Vermaas et. al. alcanzaron 2.20 W.m⁻², con soluciones similares [40]. En general, el incremento en densidades de potencia logrado en este siglo está asociado a mejoras en el diseño de la pila y en las propiedades de las membranas, además, de un mayor estudio de las condiciones de operación [73]. Incluso se han reportado valores superiores a 6 W.m⁻² usando gradientes de concentración mayor (salmuera y agua salobre) a 60°C [57].

Las mejoras en laboratorio han impulsado ensayos piloto con sistemas de una capacidad instalada en el orden de kilovatios:

- El proyecto REAPower financiado por la Unión Europea inició en 2014 y buscó aprovechar el gradiente salino entre salmuera proveniente de una salinera y agua

salobre. Se construyó una planta en Sicilia – Italia de 1 kW de capacidad instalada. La operación con aguas sintéticas generó 0.77 W, mientras que con las aguas de trabajo alcanzaron 0.33 W [74].

- La empresa holandesa REDStack inauguró en 2014 una planta de capacidad instalada de 50 kW con el fin de aprovechar el gradiente salino (~1-30 g/L) existente en aguas del mar de Wadden y el lago IJssel [21]. Hasta el momento, es la experiencia piloto con mayor capacidad en el mundo, y actualmente, trabajan en construir un sistema de 1 MW [75], [76].
- En 2019, investigadores de centros surcoreanos, publicaron la primera prueba piloto de RED con aguas residuales municipales y agua de mar [38]. En un equipo de 1000 celdas alcanzaron ~100 W y reportaron la disminución de los efectos de microorganismos y de iones divalentes, como el mayor de los retos en la operación.

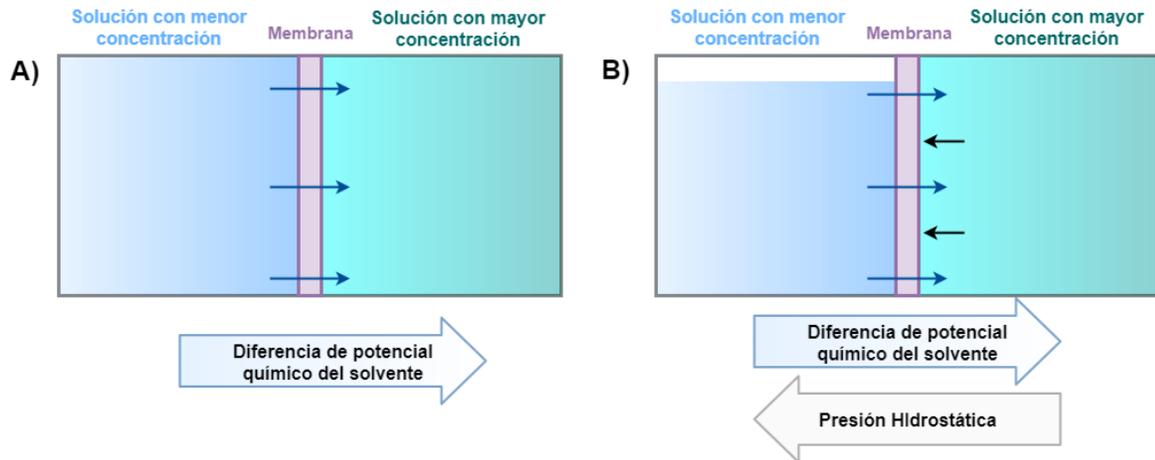
1.4 Otras técnicas para aprovechar la energía del gradiente salino

1.4.1 Ósmosis retardada por presión

A diferencia de la electrodiálisis inversa, la Ósmosis retardada por presión (PRO) consiste en separar las soluciones por una membrana semipermeable al solvente. Al inicio del proceso, tanto los iones como las moléculas de solvente tenderán a reducir su potencial químico (detalles en el capítulo 2). En el caso ideal, la membrana limita el paso de los iones y sólo permite el de las moléculas del solvente, las cuales se difunden desde la solución de menor concentración hacia la de mayor concentración, es decir, ocurre un proceso de ósmosis (**Figura 1-3. A**). Si este proceso ocurre en un sistema cerrado, la cantidad de solución en el compartimiento de mayor concentración aumentará a medida que las moléculas de solvente pasan a través de la membrana (**Figura 1-3. B**).

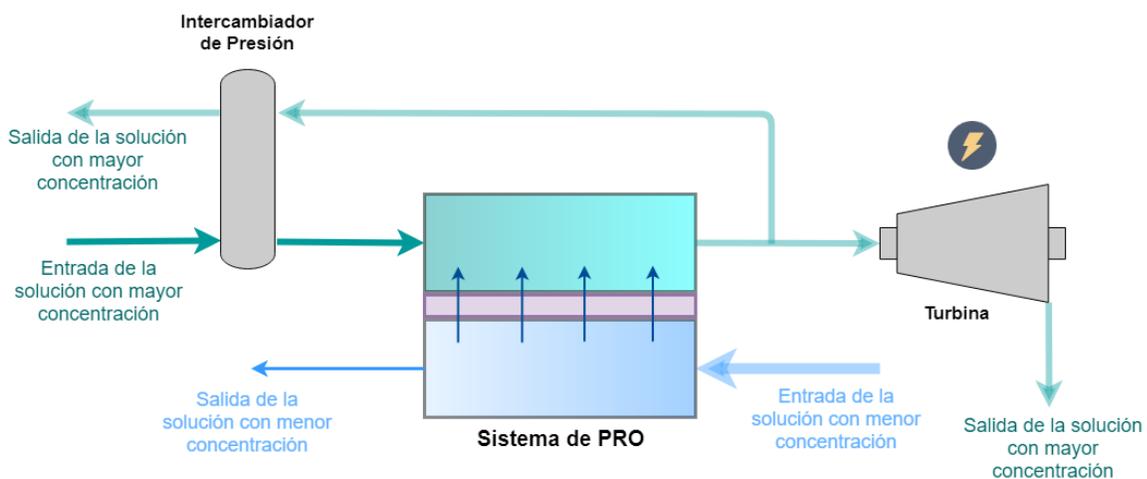
La presión hidrostática ejerce una fuerza contraria a la fuerza impulsora de moléculas de solvente; sin embargo, al existir dos fuerzas en sentidos opuestos que van cambiando inversamente en magnitud (una disminuye mientras la otra aumenta), el proceso de ósmosis será retardando progresivamente hasta lograr el equilibrio.

Figura 1-3. Representación del principio de PRO. **A)** Proceso de ósmosis. **B)** Proceso de ósmosis en un sistema cerrado.



El anterior es el principio de la técnica PRO, en el que el aumento de agua en el compartimiento de mayor concentración puede transformar la SGE en energía mecánica y, posteriormente, en electricidad mediante una turbina y un generador. Es decir, no es un método de conversión directa de SGE a energía eléctrica. En la práctica, se utilizan un intercambiador de presión y una bomba de recirculación para operar continuamente. Una distribución típica del proceso completo de PRO se presenta en la **Figura 1-4**.

Figura 1-4. Esquema del proceso de PRO operando en continuo a contracorriente.



El proceso de PRO es la técnica de SGE más estudiada en el mundo [19], [77]. Para aprovechar todo su potencial, tiene como reto el desarrollo de una membrana de bajo costo que soporte grandes diferencias de presión, a la vez que se logra disminuir la polarización por concentración interna y externa [78]. Lo anterior sugiere un buen balance entre el parámetro estructural y la estabilidad mecánica de la membrana [17], [77], [79]. Adicionalmente, el uso de membranas requiere pretratar ambas aguas de entrada con el fin de asegurar una buena calidad del agua de alimentación. El pretratamiento es una etapa necesaria del proceso que busca mantener las propiedades de las membranas en el largo plazo y requiere energía, por tanto, la energía neta del sistema se verá reducida según el pretratamiento utilizado [17], [80].

La primer experiencia piloto de una tecnología SGE en el mundo se basó en PRO. Fue realizada en Noruega buscando aprovechar el gradiente salino entre el mar y el río [81], sin embargo, la planta dejó de operar en 2013 debido a que los resultados no fueron satisfactorios, principalmente, por los retos de membranas especiales para la tecnología y altos requerimientos en pretratamiento [82], [83].

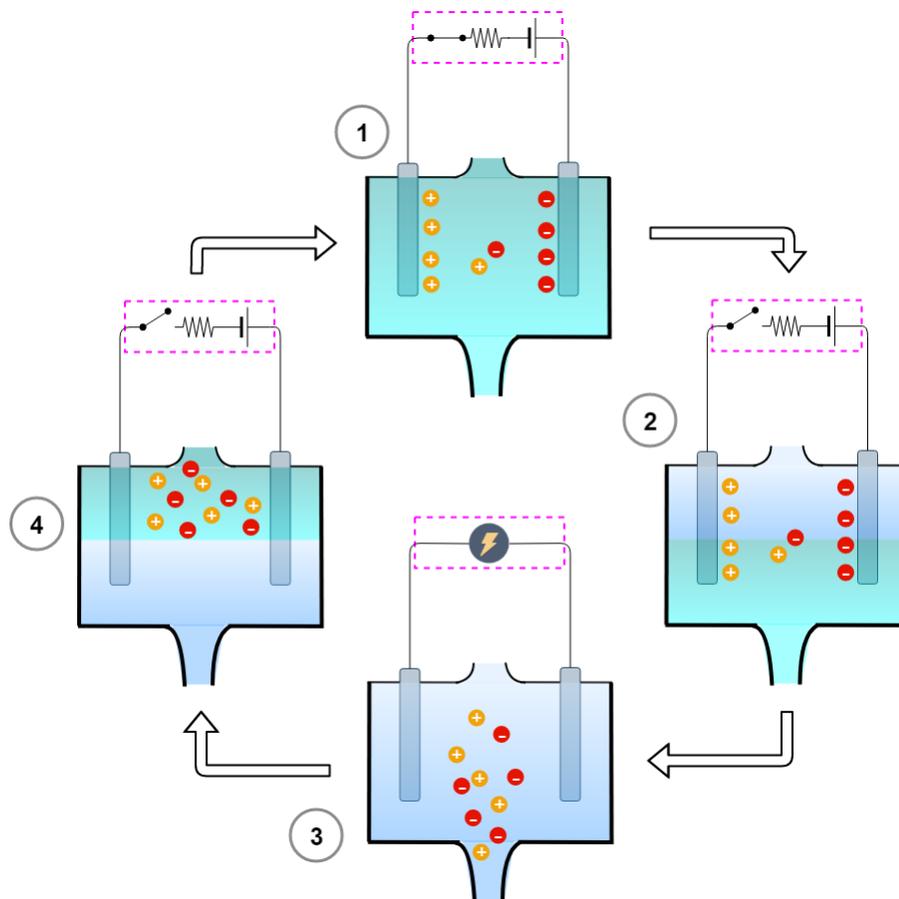
Otros proyectos pilotos basados en PRO se han reportado en Japón y Corea del Sur, y buscan integrar sistemas de desalinización y recuperación de energía aprovechando el gradiente salino entre la salmuera resultante y otro cuerpo de agua de menor concentración [84]–[86].

1.4.2 Mezcla mediada por acumulación

Este es un grupo de tres técnicas que funcionan a partir de fenómenos interfaciales en los que se capturan y se liberan iones de forma secuencial, mientras se alterna el paso de las dos soluciones [16]. Tales técnicas son la de la Mezcla Capacitiva (CapMix), la del Potencial de Donnan Capacitivo (CDP) y la Batería Entrópica de Mezcla (MEB), y se agrupan en la clasificación de “Mezcla mediada por acumulación” (AccMix) [19]. Su estudio ha venido en aumento y, al igual que RED, son técnicas electroquímicas que permiten la conversión directa de la SGE en electricidad.

Las técnicas AccMix se llevan a cabo en una celda típica electroquímica en la que dos electrodos se sumergen en una solución. Su funcionamiento consiste en un ciclo de cuatro pasos [87], el cual se muestra en la **Figura 1-5**.

Figura 1-5. Esquema del ciclo de operación de las técnicas AccMix.



- Paso 1: La celda se llena con la solución de mayor concentración. Seguidamente, se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos, con el fin de promover el movimiento de iones; así, los aniones se moverán hacia el ánodo, mientras los cationes se moverán en el sentido opuesto, con dirección al cátodo. De esta forma, y según la naturaleza de los electrodos, las cargas se adsorben en la superficie de los electrodos, es decir, es un proceso físico.

- Paso 2: Una vez se cargan los electrodos, se abre el circuito eléctrico externo y se sustituye la solución de mayor concentración, por la de menor concentración. Esto, con el fin de que la solución de menor concentración reciba los iones adsorbidos en los electrodos.
- Paso 3: Al conectar de nuevo el circuito eléctrico externo, se descargan los capacitores (interfase electrodo-solución), de modo que los iones pasarán de la interfase al seno de la solución, generando una expansión de la capa eléctrica doble, ergo, una liberación de energía que fluirá por el circuito externo.
- Paso 4: Finalmente, se intercambian de nuevo las soluciones. Esta vez se reemplaza la solución de menor concentración por la de mayor concentración, y el ciclo vuelve a empezar.

El objetivo de alternar las soluciones en la celda es evitar el contacto directo de las soluciones, por ende, permitir la obtención de corriente electrónica. Es importante mencionar que el voltaje generado en el Paso 3 es mayor al aplicado en el Paso 1, y el efecto neto en el ciclo será la obtención de trabajo eléctrico. Las diferencias entre las técnicas CapMix, CDP y MEB radican, principalmente en la naturaleza de los electrodos y el uso (o no) de membranas de intercambio iónico (IEMs).

La primera de las técnicas AccMix fue la CapMix, la cual fue propuesta por Brogioli en 2009, quien usó súper-capacitores (electrodos fabricados con carbón activado) para aprovechar la SGE de las soluciones y el voltaje generado por la expansión de la capa eléctrica doble [87]. Al siguiente año, Sales et al. usaron IEMs entre los electrodos capacitivos y la solución, con el fin de aprovechar, además de la capacitancia, la diferencia de potencial que surge entre las interfases de las membranas [88]. Esta variación de CapMix con membranas es lo que se conoce como CDP. La última de las técnicas AccMix es la MEB que, a diferencia de las dos anteriores, usa electrodos pseudo-capacitivos que se asemejan más a los que son utilizados en las baterías. El concepto fue probado con éxito en 2011 por La Mantia et al. [89].

Hasta el momento no se han publicado pruebas a escala piloto de alguna técnica de la familia AccMix, sin embargo, se han reportado avances en términos de densidad de potencia desde la primera vez que se publicaron [16].

1.5 Efectos ambientales del aprovechamiento energético

El mezclado en las desembocaduras de ríos supone una fuente de energía virtualmente inagotable debido a que ocurre durante todo el año, tanto en el día como en la noche. Las tecnologías desarrolladas para la conversión de la SGE en electricidad no emiten gases de efecto invernadero en su operación, y, desde ese punto de vista se puede considerar como una fuente de energía limpia que puede contribuir al reemplazo de los combustibles fósiles. No obstante, aún hay aspectos que requieren de un análisis más profundo para determinar hasta qué punto se puede aprovechar la SGE en sistemas naturales de una manera sostenible [90], [91]. Tales aspectos pueden variar según el tipo de sistema, y requiere de más experiencias piloto representativas que permitan abordar esos interrogantes adecuadamente.

Los impactos de una planta SGE ocurren en las etapas de construcción, operación y desmantelamiento de la planta. En operación, depende de la tecnología que se use, por ejemplo, en la PRO se usan bombas de recirculación, intercambiadores de presión y turbinas, que son estresores y generan ruido, mientras que en la RED no se utilizan este tipo de equipos.

Ante la falta de información suficiente de pruebas piloto para los análisis ambientales, Seyfried et.al. [92], revisaron los posibles impactos de las plantas SGE en los ecosistemas, con base en experiencias de tecnologías marinas y plantas desalinizadoras. Su estudio sugiere que pueden existir afectaciones en la operación de las plantas SGE en sistemas naturales debido a:

- La ubicación de la planta: Deben seleccionarse en lugares sin presencia de comunidades bentónicas, ya que su movilidad es reducida (o nula) y su vulnerabilidad a afectaciones en el medio es alta [93].

- Las tomas y descargas de agua: Impactan la vida marina en términos de intrusión y arrastre de especies hacia las bombas.
- El pretratamiento: La composición de los cuerpos de agua naturales incluye, además de varios tipos de iones, compuestos orgánicos que disminuyen la potencia obtenida por las tecnologías SGE [66], [90], [94]. En ese sentido, la potencia neta obtenida depende de la remoción de dichos compuestos que, a su vez, cumplen funciones ecosistémicas [91].
- El efluente: Afecta propiedades del agua en el sitio de descarga, por ejemplo, la temperatura y concentración de nutrientes. La modificación a largo plazo de la salinidad en la zona de descarga es el efecto más evidente de las plantas SGE en desembocaduras de ríos. Este efecto puede ser crítico según la vulnerabilidad de los sistemas (estuarinos, biológicos y biogeoquímicos). Lograr predecir estos efectos a partir de estudios hidrodinámicos permiten estrategias de mitigación [33]. En este punto cabe mencionar que la salinidad en sistemas naturales cambia constantemente, tanto temporal como espacialmente, lo que supone que las especies que habitan estos ecosistemas tienen la habilidad de adaptarse a esas fluctuaciones.

Los impactos ambientales dependen, principalmente, de la capacidad instalada de la planta. Si bien no es una dependencia lineal, el uso de grandes volúmenes incrementan los efectos adversos en el medio. Es importante resaltar que el aprovechamiento de cualquier fuente renovable de energía provoca impactos ambientales, no obstante, identificar umbrales de tolerancia de los sistemas naturales da pautas para un aprovechamiento que esté al mismo ritmo de los ciclos naturales.

Por último, la alta concentración de la salmuera resultante de las técnicas convencionales de desalinización tiene efectos negativos en ecosistemas vulnerables como manglares, arrecifes de coral y, en general, en regiones intermareales de baja energía [95], [96]. En teoría, aprovechar el gradiente salino entre la salmuera y un cuerpo de agua de menor concentración (ejemplo: mar o río), podría disminuir la concentración de la salmuera y, por tanto, podría mitigar los efectos ambientales de la desalinización.

2. Análisis termodinámico de los procesos de mezclado y de la energía del gradiente salino.

El mezclado de sustancias miscibles es un proceso irreversible que ocurre de forma espontánea. En el caso de la Energía del Gradiente Salino (SGE), dos soluciones con igual solvente se ponen en contacto y se mezclan sin que intervenga un agente externo, por ende, se puede obtener trabajo del proceso.

Dentro de la literatura de SGE se ha estimado la energía disponible en dos aguas de diferente concentración de sal mediante varias aproximaciones, por ejemplo: Usando el concepto de presión osmótica [31], o a partir de la entropía de mezclado [32], [35], [37], [97], [98]; no obstante, todas se basan, fundamentalmente, en la variación de la energía libre de Gibbs parcial molar (potencial químico).

En este capítulo se describe y se calcula la Energía Libre de Gibbs que se libera como consecuencia de un proceso de mezclado. Comienza con un análisis termodinámico de este tipo de procesos, el cual se enfatiza para soluciones electrolíticas en el marco de la SGE y se hace la distinción entre el modelo de solución ideal y el de solución real. Seguidamente se muestran cálculos de la densidad de energía disponible en diferentes gradientes salinos, tanto en sistemas naturales como en otros sistemas derivados de actividades antropogénicas; para este cálculo, se supone que la salinidad de los cuerpos de agua está asociada, exclusivamente, a la presencia de iones de sodio y de cloro. Por último, y a partir de los cálculos realizados, se hacen algunas consideraciones termodinámicas para las tecnologías SGE.

2.1 Termodinámica de los procesos de mezclado

La energía interna de un sistema cerrado depende de las interacciones de trabajo y calor entre el sistema y sus alrededores. Lo anterior se indica en la Ec. (2-1), la cual está descrita para un proceso que involucre un cambio diferencial del estado del sistema.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-1)$$

Donde U , Q y W corresponden a la energía interna, el calor y el trabajo, respectivamente. Esta ecuación se puede modificar desde la segunda ley de la termodinámica, y considerando un proceso reversible, dando lugar a

$$dU = -TdS + pdV \quad (2-2)$$

Siendo T , S , p y V la temperatura, la entropía, la presión y el volumen del sistema, respectivamente. El término pdV hace referencia al trabajo de expansión.

La Ec. (2-2), se deduce para procesos reversibles, sin embargo, define la energía interna en términos de variables de estado, es decir, sirve para calcular el cambio de la energía interna entre un estado y otro, independiente de la naturaleza o la trayectoria del proceso.

Adicionalmente, es posible definir otras propiedades termodinámicas básicas a partir de variables de estado como: la energía Interna, la entropía, la temperatura, la presión y el volumen, lo que da lugar a las ecuaciones fundamentales de la termodinámica. Tal es el caso de la expresión matemática de la entalpía y de la energía libre de Gibbs:

$$H = U + pV \quad (2-3)$$

$$G = U + pV - TS \quad (2-4)$$

Por tanto,

$$G = H - TS \quad (2-5)$$

Donde H y G son la entalpía y la energía libre de Gibbs, respectivamente. La Ec. (2-5), en la que se calcula la energía libre de Gibbs a partir de la entalpía y la entropía, es una de las más usadas en la literatura SGE [32], [35], [37], [97], [98].

Al combinar la primera y la segunda ley de la termodinámica también se encuentra una propiedad clave de la Energía Libre de Gibbs, ya que para cualquier proceso que ocurre a temperatura y presión constante se cumple la siguiente relación

$$-\Delta G \geq W_a \tag{2-6}$$

Donde W_a es toda forma de trabajo diferente a expansión. Por tanto, el trabajo máximo (diferente al de expansión) que se puede obtener en un proceso espontáneo es igual a la disminución de la Energía Libre de Gibbs. A partir de la Ec. (2-6) se concluye que para un proceso reversible se cumple que $-\Delta G = W_a$, mientras que, para un proceso real, en el que siempre hay irreversibilidades $-\Delta G > W_a$.

Aplicando lo anterior al campo de la SGE, se deduce que, para estimar la cantidad máxima de trabajo diferente a expansión que se puede obtener al mezclar soluciones de diferente concentración, basta con calcular el cambio de la energía libre de Gibbs entre el estado final y el inicial.

El mezclado de soluciones consiste en un intercambio de materia entre ellas hasta lograr una condición estable. En dicho proceso, el estado inicial corresponde a las condiciones de todas las soluciones antes de mezclarse, y el estado final es la solución de mezcla, la cual tiene una concentración intermedia respecto a las concentraciones iniciales. En el mezclado de soluciones salinas en general, a dicha solución de concentración intermedia se le da el nombre de agua salobre.

Con base en todo lo anterior, el cambio de energía libre de Gibbs debido al proceso de mezclado (ΔG_M) se calcula mediante la Ec. (2-7).

$$\Delta G_M = G_B - (G_H + G_L) \tag{2-7}$$

Los subíndices B , H y L corresponden, respectivamente, a la solución de mezcla, la de mayor concentración y la de menor concentración.

Para un sistema multicomponente, en el que la interacción entre moléculas afecta las propiedades y el comportamiento global del sistema, es necesario considerar las propiedades parciales molares para definir su estado. Con base en ello, el cálculo de la energía libre de Gibbs de una solución requiere cuantificar la energía libre parcial molar del solvente y los solutos. Cabe mencionar que la energía libre parcial molar constituye un potencial termodinámico que se denomina potencial químico (μ), el cual es función de la temperatura y la composición del sistema, principalmente. En ese sentido, la Energía Libre de Gibbs de un sistema multicomponente se expresa usando la regla de la aditividad:

$$G = \sum_j \mu_j n_j \quad (2-8)$$

Donde n_j [mol] y μ_j [J.mol⁻¹] son el número de moles y el potencial químico del componente j , respectivamente. El potencial químico es una propiedad intensiva del sistema, al multiplicarlo por el número de moles, el término $\mu_j n_j$ se convierte en una propiedad extensiva y representa el aporte de cada componente a la energía libre de Gibbs total del sistema.

Cuando el mezclado ocurre sin reacción química (como en el caso de soluciones con la misma composición) las moles del componente j no cambian entre el estado final y el estado inicial.

$$n_{j,B} = n_{j,H} + n_{j,L} \quad (2-9)$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (2-8) y (2-9), la Ec. (2-7) se puede reescribir como

$$\Delta G_M = n_{1,H}(\mu_{1,B} - \mu_{1,H}) + n_{1,L}(\mu_{1,B} - \mu_{1,L}) + \sum_i [n_{i,H}(\mu_{i,B} - \mu_{i,H}) + n_{i,L}(\mu_{i,B} - \mu_{i,L})] \quad (2-10)$$

El subíndice 1 hace referencia al solvente, mientras que i se refiere a los solutos de la solución. La Ec. (2-10) es la forma general para calcular la energía liberada en el proceso de mezclado.

En resumen, lo que se conoce como la energía del gradiente salino, corresponde a la energía disponible en el cambio de la energía libre parcial molar de los componentes de los cuerpos de agua salinos antes y después de mezclarse. Lo anterior se cumple para cualquier gradiente salino y, en consecuencia, para calcular la cantidad de trabajo disponible (diferente a expansión) basta con calcular la energía libre de Gibbs de mezclado.

2.2 Termodinámica de la energía del gradiente salino

Aunque las primeras investigaciones de la SGE están motivadas por el aprovechamiento de la diferencia de salinidad entre el río y el mar, que tienen distintos iones disueltos, una simplificación común y ampliamente aceptada para los cálculos es relacionar la salinidad únicamente a los iones Na^+ y Cl^- , y se usa tanto para sistemas naturales como para los sistemas derivados de actividades antropogénicas.

El desarrollo de esta sección sólo considera soluciones acuosas de NaCl . Por brevedad en la notación, se utilizarán los subíndices 1 y 2 para el solvente (H_2O) y el soluto (NaCl), respectivamente.

2.2.1 Mezclado de electrolitos

El potencial químico $\mu_{1,\vartheta}$ del solvente en una fase ϑ se define como en la ec. (2-11).

$$\mu_{1,\vartheta} = \mu_1^0 + R_g T_\vartheta \ln(a_{1,\vartheta}) \quad (2-11)$$

Siendo μ_1^0 [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] el potencial químico que tendría el agua en un estado estándar (definido a conveniencia), R_g [$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] la constante universal de gases, T_ϑ [K] la temperatura de la fase y $a_{1,\vartheta}$ [-] la actividad del solvente en la fase ϑ .

Similarmente, el potencial químico del electrolito $\mu_{2,\vartheta}$ se define como

$$\mu_{2,\vartheta} = \mu_2^0 + R_g T_\vartheta \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) + R_g T_\vartheta \ln\left(\frac{m_{\pm 2,\vartheta}^v}{m_2^0}\right) + R_g T_\vartheta \ln(\gamma_{\pm 2,\vartheta}^v) \quad (2-12)$$

Donde μ_2^0 [J.mol⁻¹] es el potencial químico que tendría el soluto en un estado estándar, v_+ y v_- el número de moles de cationes y aniones en los que se disocia una mol de electrolito, respectivamente. v es el número total de moles de iones producido por un mol de sal (2 para el NaCl), $\gamma_{\pm 2,\vartheta}$ [-] y $m_{\pm 2,\vartheta}$ [mol.kg⁻¹] el coeficiente de actividad iónica media y la molalidad iónica media del NaCl, respectivamente. Por su parte, m_2^0 corresponde a la molalidad de la solución en un estado hipotético.

El potencial químico en el estado estándar es el valor del potencial en un estado hipotético definido arbitrariamente, en el que la actividad del componente es igual a 1. Por lo general, se define potencial químico estándar del solvente como el del solvente puro a la temperatura de la fase (T_ϑ) y 1 atm de presión; mientras que para los solutos su definición puede variar según la unidad de concentración (fracción molar, molaridad o molalidad) en la que se base el sistema de actividades usado para los cálculos. No obstante, es común que corresponda a una solución hipotética que se comporte como ideal diluida; es decir, su coeficiente de actividad tiende a uno cuando la concentración tiende a cero.

La Ec. (2-12) define el potencial químico del electrolito con base en el sistema práctico de actividades (usa molalidades), que es el adecuado para este tipo de soluciones. En este sentido, el estado estándar para el electrolito se toma como una solución hipotética 1 molal ($m_2^0 = 1$ mol.kg⁻¹) en la que el soluto tiene propiedades de una solución a dilución infinita.

Partiendo de lo anterior, y de que el NaCl es un electrolito 1:1 (lo que implica $m_{\pm 2,\vartheta} = m_{2,\vartheta}$) la Ec. (2-13) se puede reescribir como

$$\mu_{2,\vartheta} = \mu_2^0 + \nu R_g T_\vartheta \ln(a_{2,\vartheta}) = \mu_2^0 + \nu R_g T_\vartheta \ln(\gamma_{\pm 2,\vartheta} m_{2,\vartheta}) \quad (2-13)$$

Por tanto,

$$a_{2,\vartheta} = \gamma_{\pm 2,\vartheta} m_{2,\vartheta} \quad (2-14)$$

2.2.2 Energía liberada en el mezclado de electrolitos

Cuando las temperaturas de las soluciones son iguales ($T_H = T_L = T$), reemplazar las Ecs. (2-11) y (2-13) en la Ec. (2-10), resulta en la Ec. (2-15), que es una expresión muy general de la energía libre de mezclado en dos soluciones acuosas de NaCl de diferente concentración.

$$\Delta G_M = R_g T \left\{ n_{1,H} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) + n_{1,L} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) + \nu n_{2,H} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + \nu n_{2,L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right\} \quad (2-15)$$

Es importante notar que los potenciales químicos estándar (μ_1^0 y μ_2^0) no influyen en el cálculo de ΔG_M , ya que las soluciones están a la misma temperatura.

La Ec. (2-15) tiene cuatro términos con una misma estructura: los dos primeros son determinados por los aportes del agua, mientras que el tercero y el cuarto son determinados por los de la sal. Organizar la ecuación de esta forma permite analizar el efecto de cada componente de las soluciones a la energía libre de mezclado. El número de moles sólo da cuenta de la magnitud de tal efecto, mientras que el cociente de actividades indica su “dirección”, y también aporta a su magnitud; es decir, si el cociente de actividades es menor a 1, indica que la energía libre parcial molar de dicho componente disminuye respecto a su estado inicial; contrariamente, si es mayor a 1, el componente aumenta su energía libre parcial molar en el proceso de mezclado.

El cambio de la energía libre de mezclado es una propiedad extensiva (Ec. (2-15)), sin embargo, es común normalizar por el número de moles o el volumen de alguna de las soluciones [17], [19], [89], y así, analizarlo como una propiedad intensiva. También se puede normalizar por la masa del solvente. La propiedad respecto a la cual se normalice ΔG_M , determinará la unidad de concentración para los cálculos: fracción mol, concentración molar o molalidad.

El procedimiento más común es normalizar por el volumen de la solución de menor concentración, ya que, en muchos casos, el agua dulce es el recurso limitante; sin embargo, para sistemas de desalinización, es posible que la salmuera sea la que limite (menos disponible), en ese caso es apropiado normalizar respecto al volumen de salmuera.

La normalización por la masa de solvente (Ec. (2-16)), es la más rigurosa desde el punto de vista termodinámico, ya que permite hacer cálculos a partir de molalidad, que es una unidad de concentración que no es afectada por variaciones de temperatura y presión.

$$\frac{\Delta G_M}{w_{1,L}} = R_g T \left\{ \frac{1000}{M_1} \left[\ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) + \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) \right] + v m_{2,H} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + v m_{2,L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right\} \quad (2-16)$$

Donde $w_{1,L}$ [kg] es la masa del solvente de la solución de menor concentración, M_1 [18.02 g.mol⁻¹] la masa molar del solvente (agua), mientras que $m_{2,H}$ y $m_{2,L}$ [mol.kg⁻¹] son las molalidades de las soluciones de mayor concentración y menor concentración, respectivamente.

Por otro lado, aunque el volumen de una solución es afectado por cambios en temperatura o en presión, es más práctico normalizar ΔG_M respecto a este, además es una forma común de representar el potencial teórico en la literatura SGE [32]. Por esta razón, los cálculos de la energía libre disponible se seguirán respecto al volumen de la solución de menor concentración V_L , así se obtiene una densidad de energía con unidades de J.m⁻³.

$$\frac{\Delta G_M}{V_L} = 1000RT \left\{ \frac{n_{1,H}}{V_L} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) + \frac{n_{1,L}}{V_L} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) + v \frac{n_{2,H}}{V_L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + v \frac{n_{2,L}}{V_L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right\} \quad (2-17)$$

En una solución ϑ las moles del soluto ($n_{2,\vartheta}$) se pueden calcular de la siguiente manera

$$n_{2,\vartheta} = V_\vartheta C_{2,\vartheta} \quad (2-18)$$

Donde V_ϑ (m³) es el volumen de la solución y $C_{2,\vartheta}$ (mol.m⁻³) su concentración molar. El cálculo de las moles de solvente es un tratamiento más complejo. En esta tesis se usa el

trabajo de Rogers y Pitzer [99] para estimar las moles de agua a partir del volumen parcial molar del solvente y el volumen molar aparente del soluto (ver **Anexo A**).

La Ec. (2-17) se puede escribir usando la siguiente notación

$$\frac{\Delta G_M}{V_L} = \left[\frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,H} + \frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,L} + \frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,H} + \frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,L} \right] \quad (2-19)$$

Siendo

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,H} = 1000R_gT \left[\frac{V_H}{V_L} \left(\frac{\rho_H - C_{2,H}M_2}{M_1} \right) \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) \right] \quad (2-20)$$

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,L} = 1000R_gT \left[\left(\frac{\rho_L - C_{2,L}M_2}{M_1} \right) \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) \right] \quad (2-21)$$

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,H} = 1000R_gT \left[vC_{2,H} \frac{V_H}{V_L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) \right] \quad (2-22)$$

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,L} = R_gT \left[vC_{2,L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right] \quad (2-23)$$

De esa forma, se distinguen los aportes del agua y del cloruro de sodio a la densidad de energía. Adicionalmente, se puede diferenciar el aporte de cada solución a la energía libre, tal y como lo muestran las Ecs. (2-24) y (2-25) para la solución de mayor concentración y de menor concentración, respectivamente.

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_H = \frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,H} + \frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,H} \quad (2-24)$$

$$\frac{\Delta G_M}{V_L}_L = \frac{\Delta G_M}{V_L}_{H_2O,L} + \frac{\Delta G_M}{V_L}_{NaCl,L} \quad (2-25)$$

2.2.3 Soluciones ideales y reales

Cuando se consideran soluciones ideales, la actividad de cada componente se puede representar como su fracción molar x [mol.mol⁻¹]. Así, la Ec. (2-17) para una solución ideal se escribe como

$$\frac{\Delta G_M}{V_L} = 1000R_gT \left\{ \frac{n_{1,H}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{1,B}}{x_{1,H}} \right) + \frac{n_{1,L}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{1,B}}{x_{1,L}} \right) + v \frac{n_{2,H}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{2,B}}{x_{2,H}} \right) + v \frac{n_{2,L}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{2,B}}{x_{2,L}} \right) \right\} \quad (2-26)$$

Al combinar las Ecs. (2-4) y (2-7), se obtiene

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2-27)$$

En el mezclado de soluciones ideales no hay cambios térmicos ($\Delta H_M = 0$) ni cambios en volumen ($\Delta V_M = 0$), por tanto

$$-\Delta S_M = 1000R_g \left\{ \frac{n_{1,H}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{1,B}}{x_{1,H}} \right) + \frac{n_{1,L}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{1,B}}{x_{1,L}} \right) + v \frac{n_{2,H}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{2,B}}{x_{2,H}} \right) + v \frac{n_{2,L}}{V_L} \ln \left(\frac{x_{2,B}}{x_{2,L}} \right) \right\} \quad (2-28)$$

Como el cambio de la energía libre de Gibbs debido al mezclado es negativo, la Ec. (2-28) demuestra que este proceso implica un aumento de la entropía del sistema. Lo anterior es una característica de los procesos espontáneos como el de mezclado, que es, en sí mismo, irreversible.

Contrario al análisis de soluciones ideales, el de soluciones reales tiene en cuenta que la interacción entre moléculas influye en el comportamiento global de la solución (principalmente en altas concentraciones), generando desviaciones del modelo de Raoult. Así, la actividad del solvente en la fase ϑ se calcula de la siguiente forma

$$a_{1,\vartheta} = \exp \left(-\varphi \frac{vm_{2,\vartheta}M_1}{1000} \right) \quad (2-29)$$

Siendo φ el coeficiente osmótico que, al igual que el coeficiente de actividad, depende de la molalidad y la temperatura de la fase, y se puede calcular a partir de modelos.

El cálculo de la energía disponible considerando el modelo de solución real requiere estimar, además de la actividad del solvente y el soluto, propiedades como la densidad de la solución, que depende de la temperatura y la concentración. Detalles de los modelos y ajustes de datos experimentales para tales estimaciones en soluciones acuosas de NaCl se presentan en el Anexo A.

2.3 Cálculo de la energía del gradiente salino

Para el caso de desembocaduras de río, es común el cálculo de ΔG_M con base en el modelo de solución ideal [32], [35], [100], recientemente también se usó este modelo en el cálculo del potencial de la energía del gradiente salino (SGE) de una laguna costera [37]. Por otro lado, el modelo de la solución real sirve para todo el intervalo de concentraciones (hasta saturación), incluyendo salmuera. Tal aproximación se ha considerado en [19] y con especial detalle por Yip et al. [17], quienes partieron del trabajo de Pitzer et al. [101].

En esta sección se calcula la energía disponible en el mezclado 1 a 1 de varios pares de cuerpos de agua. Los cálculos se presentan como densidad de energía disponible, ya que se divide la energía por el volumen de la solución de menor concentración ($\frac{\Delta G_M}{V_L}$). Adicionalmente, se comparan los modelos de solución ideal y real. También se analizan los aportes energéticos de cada una de las especies de las soluciones con el fin de ahondar en la fenomenología de la SGE.

En general, los cálculos de esta sección se realizan usando el modelo de solución real (ver Ec. (2-19)) para el mezclado a temperatura de 298.15 K. Es importante notar que, para el caso del mezclado 1 a 1, la normalización por el volumen es independiente de la solución limitante.

Para el análisis se consideran 5 tipos de agua: río (RW), salobre (BW), mar (SW), hipersalina de Laguna Costera (CW) y salmuera (BR). Los cálculos se realizan para las 10 combinaciones posibles entre ellos. Las salinidades establecidas para cada tipo de agua se resumen en la **Tabla 2-1**; las concentraciones molares de cada uno se definen a partir de la concentración total de sólidos disueltos (TDS) en ppm (mg.L^{-1}) y la masa molar del cloruro de sodio (58.44 g.mol^{-1}).

Tabla 2-1: Salinidades de diferentes tipos de agua. Con base en [11], [37].

Cuerpo de agua	Abreviación	Total de sólidos disueltos [ppm]	Concentración molar [mol.m ⁻³]
Río	RW	1,000	17.1
Salobre	BW	10,000	171.1
Mar	SW	35,000	598.9
Laguna Costera (Hipersalina)	CW	80,000	1368.9
Salmuera	BR	310,000	5304.6

2.3.1 Densidad de energía disponible

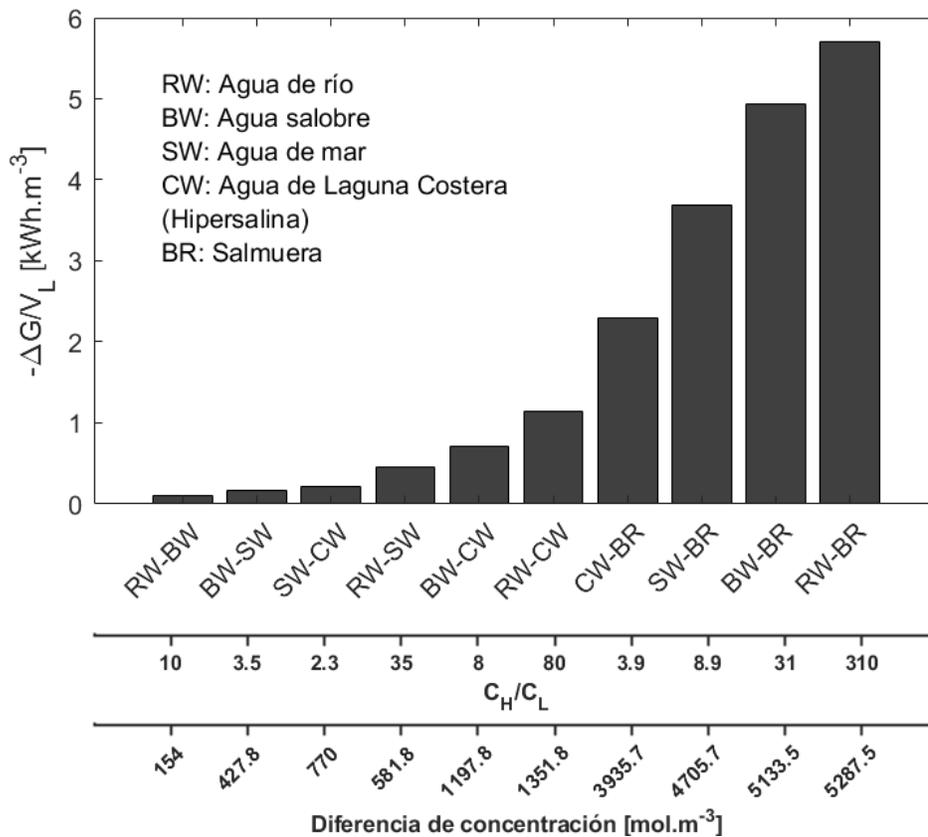
La densidad de energía de cada par se presenta en la **Figura 2-1** en orden ascendente. Se observa que la combinación con mayor densidad energía disponible es RW-BR con 5.75 kWh.m⁻³, contraria a la RW-BW que tiene 0.09 kWh.m⁻³ y es la de menor disponibilidad. Por su parte, el mezclado de río y mar (RW-SW) libera 0.45 kWh.m⁻³, es decir, el 7.8% de lo disponible en el mezclado de río y salmuera.

A la **Figura 2-1** se le adicionan dos ejes auxiliares a la abscisa: uno en el que se presentan el cociente de concentraciones (salinidades) y otro en el que se muestra la diferencia de concentración entre ambos cuerpos de agua. Se encontró que no hay una relación lineal entre el cociente de concentraciones y la energía disponible; por ejemplo, la combinación de mar y laguna costera (SW-CW) es la tercera combinación con menos energía disponible, ya que libera 0.210 kWh.m⁻³, pero su cociente de concentraciones es el menor de los analizados. Similarmente, la combinación CW-BR es la cuarta con más densidad de energía (2.33 kWh.m⁻³), pero tiene un cociente de concentraciones de 3.9, que es el segundo de menor de todos los pares.

En cuanto a la diferencia de salinidad entre cada par de soluciones, se encontró una tendencia que indica que mayor diferencia de salinidad contiene mayor densidad de energía disponible; no obstante, lo anterior lo incumplen los pares SW-CW y RW-SW, ya que la diferencia de salinidad es de 770 y 581.8 mol.m⁻³, respectivamente, pero el

mezclado de río y mar (RW-SW) tiene casi el doble de densidad de energía que el de mar y laguna costera (SW-CW). Por tanto, no se debe generalizar que mayor diferencia de salinidad libera más energía en el mezclado.

Figura 2-1. Densidad de energía libre disponible en el mezclado de diferentes pares de soluciones de NaCl a 298.15 K y volúmenes iguales.

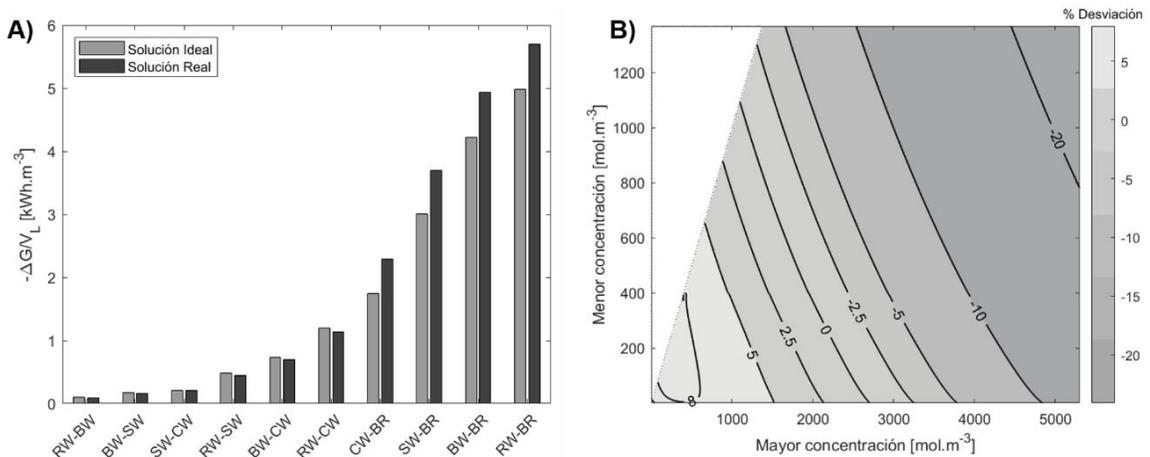


2.3.2 Comparación entre el modelo de solución ideal y el de solución real

El desarrollo termodinámico presentado en la sección 2.2.3 diferencia el modelo de solución real y el de solución ideal para el cálculo de la energía libre de Gibbs. La comparación entre la densidad de energía disponible en cada combinación, calculada con ambos modelos, se presenta en la **Figura 2-2 A**), y estimación del porcentaje de desviación del modelo de solución ideal respecto al de solución real se presenta en la **Figura 2-2 B**) para un mayor intervalo de concentraciones. Estos resultados se presentan en un formato similar al publicado en [100]. Es importante notar que el área de color blanco se omite en

el análisis, ya que es una zona de la gráfica en la que, según los ejes, no se cumplen las relaciones de mayor y menor concentración.

Figura 2-2. Comparación de la energía libre disponible en el mezclado 1 a 1 de soluciones de NaCl a 298.15 K, calculados con los modelos de solución ideal y real. **A)** Disponibilidad para 10 pares de soluciones. **B)** Porcentaje de desviación del modelo de solución ideal respecto al de solución real.



En la **Figura 2-2 A)** se observa que la tendencia de densidad de energía de las combinaciones es la misma independiente del modelo, sin embargo, existen diferencias en la energía disponible calculada con cada uno de ellos. Para las 6 combinaciones con menor energía disponible el modelo de solución ideal calcula mayor disponibilidad que el modelo de solución real; contrario al caso de las 4 combinaciones con mayor energía disponible, en las que se calcula menor disponibilidad con el modelo de solución ideal.

Por otra parte, de la **Figura 2-2 B)** se corrobora que el modelo de solución ideal puede sobrestimar (desviación con signo positivo) o subestimar (desviación con signo negativo) la energía disponible según las concentraciones que se consideren en el cálculo. Las sobrestimaciones ocurren a bajas concentraciones y se asocian, principalmente, a que el modelo de solución real incluye la actividad del agua y de la sal. La actividad del agua es cercana a 1 para bajas concentraciones de NaCl (ver **Tabla A-5**) y tiene un efecto mínimo en la sobrestimación, mientras que los coeficientes de actividad del NaCl en soluciones acuosas (que se suponen iguales a 1 en el modelo de solución ideal) siempre son menores

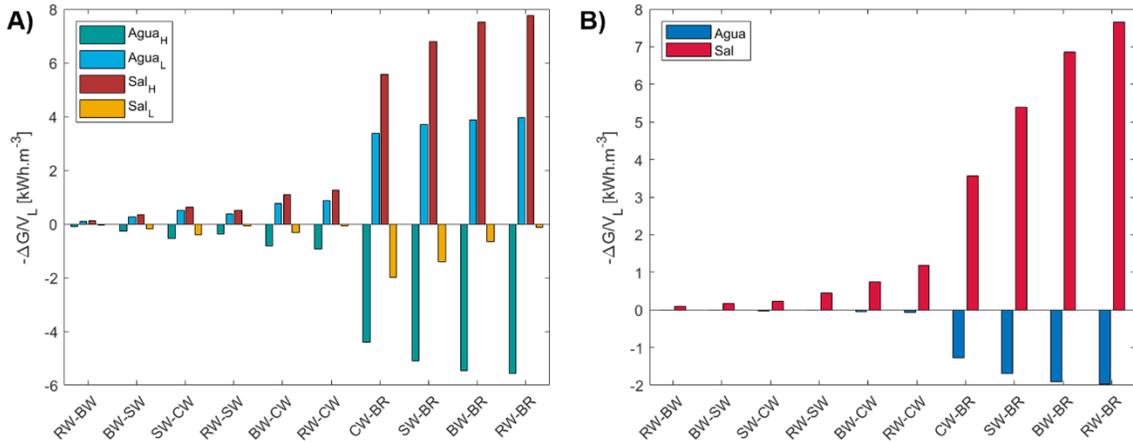
a 1, incluso a bajas concentraciones (ver **Figura A-3**). Contrariamente, las subestimaciones del modelo de solución ideal respecto al de solución real se presentan en altas concentraciones. Aunque el efecto que tienen los coeficientes de actividad del NaCl es el más relevante, la actividad del agua también tiene efecto en esta sobreestimación, debido a que su valor se desvía más de la idealidad entre mayor sea la concentración. La subestimación ocurre por el cociente de actividades en cada logaritmo de la Ec. (2-17), ya que, a diferencia del modelo ideal que implica igualdad entre la actividad y la concentración, el modelo de solución real está sujeto a la desviación negativa de la idealidad de las soluciones acuosas de NaCl.

2.3.3 Contribución de los solutos y los solventes

Como se mostró en la Ec. (2-19), la densidad de energía tiene contribuciones del agua y la sal de ambas soluciones. En la **Figura 2-3** están graficadas tales contribuciones en las 10 combinaciones estudiadas según el modelo de solución real. El orden en el que se presentan es el mismo de la **Figura 2-1**. En la **Figura 2-3 A)** Se observa que la sal de la solución de mayor concentración, y el agua de la de menor concentración disminuyen su potencial químico como consecuencia del mezclado; mientras que lo opuesto sucede para la sal de la solución de menor concentración y el agua de la de mayor concentración, que lo aumentan. Si bien lo anterior se cumple en todos los casos, ninguna de las magnitudes de estos efectos sigue una tendencia clara que se pueda relacionar con la energía disponible en el mezclado.

Sumado al análisis de las especies de cada solución, se cuantificaron los aportes netos del agua y del cloruro de sodio (**Figura 2-3 B)**), esto equivale sumar las Ecs. (2-20) y (2-21), y las Ecs. (2-22) y (2-23), respectivamente. Se observa que el efecto neto del agua es mínimo a bajas concentraciones, lo que es consecuente con lo que se explicó en la sección anterior, ya que se atribuye este comportamiento a la disminución de la actividad del agua conforme se aumenta la concentración. Resultado de esto, el efecto neto del agua es una reducción de la energía libre disponible. No obstante, los cálculos indican que para la combinación de río y agua salobre (RW-BW), el efecto neto del agua aumenta la energía libre disponible, pero en un porcentaje mínimo (2% del total disponible).

Figura 2-3. Contribuciones del agua y de la sal a la densidad de energía libre disponible en el mezclado 1 a 1 de diferentes pares de soluciones de NaCl a 298.15 K. **A)** Por especie de cada solución. **B)** Neto por especie.



Por otro lado, se observa que el efecto neto de la sal es la energía que se puede aprovechar. Además, sigue la misma tendencia de la energía disponible presentada en la **Figura 2-1**, por tanto, para las 10 combinaciones analizadas, y con base en la ecuación general (2-15), se concluye que

$$\Delta G_M \propto \left[n_{2,H} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + n_{2,L} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right] \quad (2-30)$$

Es importante mencionar que esta proporcionalidad se cumple en las 10 combinaciones independiente de si se consideran actividades o cualquier unidad de concentración.

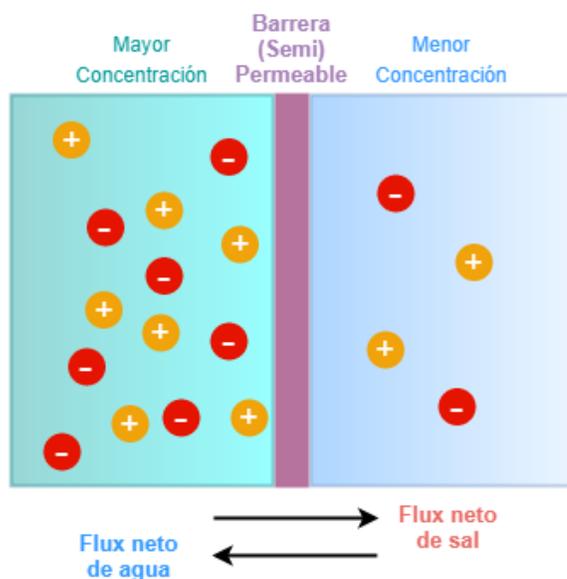
2.4 Consideraciones termodinámicas en las técnicas SGE

El mezclado en las desembocaduras de río y en la naturaleza en general ocurre por contacto directo de las soluciones. Esta forma de mezclado representa una trayectoria completamente irreversible respecto a la Energía Libre de Gibbs; es decir, es imposible obtener trabajo diferente a expansión ($W_a = 0$) cuando se mezclan soluciones directamente. Con base en lo anterior, las técnicas SGE deben facilitar la disminución del potencial químico de las especies mediante trayectorias menos irreversibles con el fin de

obtener trabajo eléctrico, lo cual se logra evitando el contacto directo entre ambas soluciones.

Cuando se ubica una barrera permeable entre ambas soluciones, la diferencia de potencial químico de los iones hará que se muevan de la solución de mayor concentración a la de menor concentración; inversamente, la diferencia de potencial químico de las moléculas de agua promueve su movimiento desde la solución de menor concentración a la de mayor concentración, como se muestra en la **Figura 2-4**. Si barrera es incapaz de seleccionar qué tipo de especie (agua o ion) pasa a través de ella, la trayectoria del proceso es completamente irreversible, a pesar de que las soluciones “no estén en contacto directo”.

Figura 2-4. Esquema de la separación de dos soluciones por una barrera (semi) permeable.



En ese sentido, las técnicas SGE más estudiadas y desarrolladas se basan en el uso de membranas que, idealmente, permiten el paso de ciertas especies rechazando otras (ver capítulo 1). Así, se logran trayectorias menos irreversibles para el proceso de la disminución del potencial químico de las especies, posibilitando la obtención de trabajo eléctrico.

Idealmente, la membrana osmótica usada en la PRO sólo debe permitir el paso del agua y retener las sales, mientras que las membranas de intercambio iónico usadas en la RED

deberían, además de discriminar iones por carga, inhibir el paso de agua a través de ellas. No obstante, las membranas reales para ambas técnicas permiten el paso tanto de solutos, como de moléculas de agua, resultando en destrucción de exergía.

Es importante notar que en la PRO no sólo se aprovecha la diferencia de potencial químico del agua ya que, si bien los iones no pudieran atravesar la membrana, la diferencia de potencial químico de los iones se reduce a expensas de la disminución de concentración por el paso del agua. Lo opuesto ocurre en la RED, debido a que la diferencia de potencial químico del agua se aprovecha en consecuencia del paso de iones a través de las membranas que también disminuye la concentración.

Un fenómeno que ocurre en ambas técnicas es la polarización por concentración. Al ser las zonas de transferencia de especies, las interfases membrana-solución tienen concentraciones diferentes a las del seno de ambas soluciones, así, la interfase membrana-H y membrana-L tendrán una concentración menor y mayor a la del seno de la solución H (mayor concentración) y L (menor concentración), respectivamente. Es decir, la fuerza impulsora en las interfases membrana-solución es menor a la que se esperaría con las concentraciones de entrada de las soluciones, resultando en una disminución de la eficiencia de las tecnologías PRO y RED. Aminorar la polarización por concentración se logra mejorando el transporte de masa; no obstante, es un efecto que se explica y se predice desde la termodinámica.

Por último, en las técnicas Accmix es evidente que se evita el contacto directo para poder obtenerse trabajo eléctrico en el proceso. Las implicaciones termodinámicas de la expansión de la capa eléctrica doble están fuera del alcance y los objetivos de esta tesis.

2.5 Discusión y contribuciones

La energía libre de Gibbs parcial molar constituye un potencial termodinámico conocido como potencial químico, esto apunta a que la materia tiende a organizarse en un estado con menor potencial químico y a que de estos procesos se puede obtener trabajo. Lo anterior es la base fundamental de la energía del Gradiente Salino.

Cuando dos soluciones de igual solvente se ponen en contacto directo, ambas intercambian materia hasta lograr una configuración estable para el sistema conjunto. En este capítulo se describió tal proceso de mezclado a partir de la termodinámica de electrolitos, considerando los modelos de solución real y el de solución ideal. También se mostró que en el mezclado el potencial químico de los iones pertenecientes a la solución de mayor concentración disminuye, mientras que aumenta para los iones pertenecientes a la solución inicial de menor concentración. Contrariamente, el potencial químico del agua de la solución de menor concentración disminuye, mientras que el del agua de mayor concentración aumenta. Aunque existen especies que aumentan su potencial químico en el mezclado, el efecto neto es una disminución de la energía total del sistema.

Adicionalmente, se explicó que el cálculo de la Energía Libre de Gibbs permite determinar la máxima cantidad de trabajo (diferente al de expansión) que podría realizar un sistema a temperatura y presión constante, independiente de si el proceso es reversible o irreversible. A pesar de esto, la cantidad de trabajo diferente al de expansión si depende de la reversibilidad o irreversibilidad del proceso. Como el mezclado directo es un proceso inherentemente irreversible, es imposible obtener un “mezclado reversible”; no obstante, se puede facilitar el intercambio de materia por trayectorias menor irreversibles que permitan obtener trabajo eléctrico del proceso.

El análisis de 10 pares de gradientes salinos presentado sugiere que existe una proporcionalidad entre la energía libre disponible y las concentraciones y la actividad de los iones de ambas soluciones. A partir de los resultados y el desarrollo de este capítulo se establecen algunos aspectos para tener en cuenta en los cálculos termodinámicos de disponibilidad de la SGE:

2.5.1 Modelo de solución ideal vs modelo de solución real

Como se explicó previamente, el modelo de solución real es el más riguroso desde el punto de vista teórico debido a que las soluciones electrolíticas presentan altas desviaciones de la idealidad. A pesar de esto, el modelo de solución ideal se ha usado ampliamente en la literatura SGE para soluciones de baja concentración y, para estas condiciones, funciona

con relativamente bajo porcentaje de desviación respecto al modelo de solución real (Figura 2-2 B)).

2.5.2 Contribución del cambio de potencial químico del agua

Es común leer artículos en los que se despreja la contribución del cambio del potencial químico del agua a la energía libre disponible. Como se explica en la sección 2.3.3, esta es una aproximación aceptable para soluciones de baja concentración.

2.5.3 Cálculo de la actividad de los componentes

El concepto de actividad es fundamental en el tratamiento termodinámico de soluciones electrolíticas (ver sección 2.2.3). La magnitud de la actividad de una especie varía según el estado tipo y la unidad de concentración a la que esté referida, sin embargo, para el caso de la SGE (y muchos cálculos termodinámicos), lo más importante es cuantificar adecuadamente la magnitud del cambio de la actividad de cada especie debido al proceso. En este sentido, el cambio de la actividad termodinámica debe ser el mismo, independiente del estado tipo o de la unidad de concentración a la que esté referida.

A pesar de que no deberían existir discrepancias en los cálculos del cambio de la actividad de la especie, es común encontrar algunas imprecisiones en la literatura, las cuales son más evidentes en soluciones de alta concentración. Lo anterior está asociado, principalmente, al cálculo de los coeficientes de actividad. Considerar estos coeficientes aumenta la rigurosidad de las estimaciones de la energía disponible, no obstante, hay artículos en los que se usan de forma inadecuada. El modelo de Pitzer, por ejemplo, se ha usado ampliamente en la literatura de SGE, ya que se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales de soluciones acuosas de NaCl. Este modelo calcula los coeficientes de actividad en función de la molalidad de la solución y, por tanto, se deberían usar exclusivamente para cálculos con esta unidad de concentración. Usar coeficientes de actividad con el modelo de Pitzer para calcular la actividad referida a concentración o fracción molar es una imprecisión.

Para ilustrar este uso incorrecto de los coeficientes de actividad se puede considerar el siguiente caso: El cambio del potencial químico de una especie en solución que pasa de

0.001 mol.kg⁻¹ a 6 mol.kg⁻¹ es aproximadamente el mismo que experimentaría si la solución pasa de 0.001 mol.L⁻¹ a 5.3 mol.L⁻¹. Como la cuantificación del cambio del potencial químico es proporcional al logaritmo natural del cociente de actividades (Ec. (2-15)), este cociente debe ser el mismo para ambos casos, independiente de las unidades de concentración. Para que esto sea cierto, el cociente de coeficientes de actividad multiplicado por el cociente de concentraciones debe ser igual en ambos casos. Dado el cociente de concentraciones es diferente (6000 y 5300, respectivamente), el cociente de coeficientes de actividades necesariamente debe ser distinto, por tanto, los coeficientes de actividades deben ser diferentes en ambos casos. Detalles de la conversión entre coeficientes de actividades según la unidad de concentración a la que estén referidos se presentan en el **Anexo A**.

Magnitud del cambio de potencial químico del agua de la solución de mayor concentración: Como se explicó en la sección 2.2.2, la magnitud del efecto de los componentes de las soluciones depende fuertemente de su cantidad de moles. Por esta razón, la rigurosidad del cálculo de la contribución de cada componente y, finalmente, de la energía disponible, está sujeto a la determinación del número de moles.

En soluciones de baja concentración es usual suponer que las moles de agua en 1 m³ de solución son iguales a las que existen en 1 m³ de agua pura, es decir, ~55,328 moles de agua (a 298.15 K). No obstante, esta suposición pierde validez en altas concentraciones. Por este motivo, en esta tesis se utilizan los volúmenes parciales molares para estimar las moles de solvente en función de la concentración (ver **Anexo A**). Con este procedimiento se estiman 49,075 moles de agua en 1 m³ de solución acuosa de NaCl de 5.3 mol.L⁻¹, es decir, un 11.3% menos que con la suposición de las moles de agua pura.

El anterior es un aspecto crucial en la rigurosidad de las estimaciones ya que, como se muestra en la **Figura 2-3**, el agua de las soluciones de mayor concentración tiene una alta influencia en los cálculos termodinámicos. Sobrestimar las moles de agua en esta solución implica subestimar la energía disponible en el mezclado. Para ilustrar más este punto, en la **Tabla 2-2** se presentan algunos cálculos reportados en la literatura que involucran soluciones de alta concentración y se comparan con los resultados de esta tesis.

Adicionalmente, en la **Figura 2-5** se presentan la energía disponible calculada mediante los procedimientos de este capítulo para un amplio intervalos de concentraciones.

Por último, determinar la energía disponible es fundamental en la estimación de potenciales energéticos y la evaluación de la eficiencia energética de las tecnologías. El análisis termodinámico de este capítulo sugiere que en la literatura de la SGE se reportan sobrestimaciones y subestimaciones de la energía disponible en el mezclado de soluciones de NaCl de bajas y altas concentraciones, respectivamente.

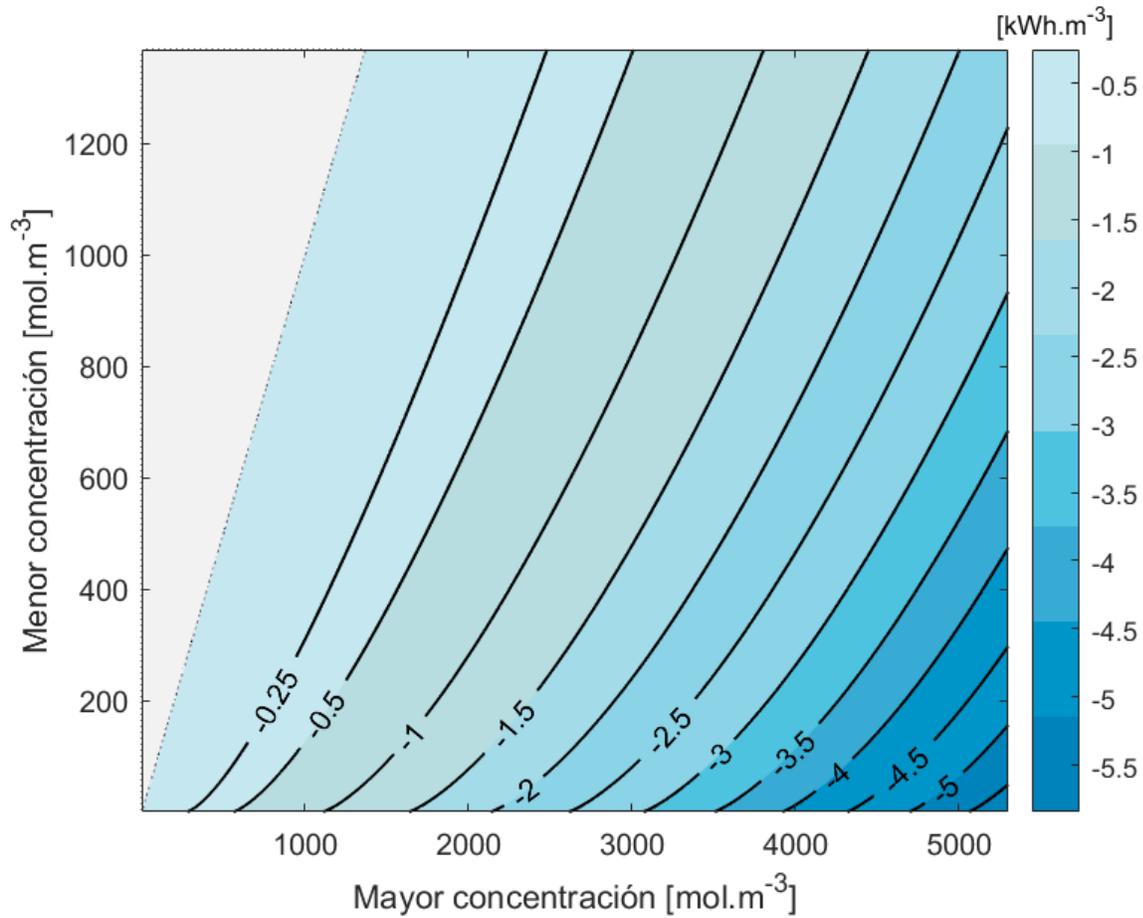
Tabla 2-2: Salinidades de diferentes tipos de agua.

Menor salinidad [mol.m ⁻³]	Mayor salinidad [mol.m ⁻³]	Densidad de energía [kWh.m ⁻³]	Referencias
17	5000	4.167	[19], [57]
		4.670	[18]
		4.687*	Esta tesis
		5.317**	Esta tesis
500		1.250	[102]
		2.976*	Esta tesis
	3.559**	Esta tesis	
1.5	5300	4.970	[17]
		5.109*	Esta tesis
		5.874**	Esta tesis

* Moles de agua ~55,328 para ambas soluciones

** Moles de agua calculadas a partir del volumen parcial molar del agua

Figura 2-5. Densidad de Energía [$\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$] disponible en el mezclado 1 a 1 de soluciones de acuosas de cloruro de sodio para un amplio intervalo de concentraciones.



3. Modelo multiescala de un equipo de electrodiálisis inversa

Como se mencionó en la sección en 1.3.1, es posible convertir la energía química del gradiente salino en electricidad usando la técnica de técnica de electrodiálisis inversa (RED), la cual aprovecha las propiedades de membranas de intercambio de iones. Un equipo que funciona bajo los principios de RED consiste en la repetición de una unidad básica que se denomina celda^{vi}, y varias celdas apiladas constituyen una pila (*stack* en inglés) de RED.

Partiendo de lo anterior, en el diseño y análisis de un equipo de RED se diferencian dos escalas: celda y pila; así, el modelado de esta tecnología se basa en la representación de los fenómenos existentes en una celda, además de aquellos que son consecuencia de la interacción entre la pila de celdas y que determinan el comportamiento global del equipo.

La base de los modelos fenomenológicos de RED en los últimos 10 años parte de ecuaciones de balances de masa tanto de los iones como del agua. En su trabajo, Veerman et. al. [103] analizaron la operación de un equipo con NaCl ($1-30 \text{ g.L}^{-1}$) en flujo paralelo (co-corriente y contra-corriente); además, introdujeron la segmentación de electrodos en el modelo, que consiste en dividir los electrodos en la dirección del flujo e independizar cada resistencia externa con el fin de operar siempre en la condición de máxima potencia (la cual se logra cuando la resistencia interna de la pila es igual a la resistencia externa). Sus resultados sugieren que la densidad de potencia bruta lograda en operación a co-corriente es mayor a la que se alcanza operando a contra-corriente.

^{vi} También llamada celda-par o celda unitaria

También encontraron que la segmentación infinita de electrodos puede incrementar la densidad de potencia hasta un 15% para las condiciones evaluadas con el modelo.

Por su parte, Vermaas et al. propusieron un modelo validado experimentalmente (para las concentraciones de 1 y 30 g.L⁻¹) que consideraba parámetros globales en lugar de una discretización en la dirección del flujo, pero que incluía, a diferencia del modelo de [103], las pérdidas por sobrepotenciales de concentración y en las capas de difusión, las cuales describen como resistencias “no-ohmicas” [26]. Adicionalmente, el modelo se validó para dos condiciones hidrodinámicas de operación: con espaciadores y con membranas corrugadas. Los resultados de su análisis de sensibilidad indican que la densidad de potencia neta del equipo aumenta a con la disminución del tiempo de residencia, y la reducción del espesor de los canales y la resistencia de las membranas.

Por otro lado, Long et. al. [60] utilizaron la modelación multiobjetivo y algoritmos genéticos para determinar flujos volumétricos que permitieran operar en una condición en la que existiera un compromiso entre la densidad de potencia neta y la eficiencia energética. En un trabajo posterior, los mismos autores siguieron una metodología similar para determinar el espesor de canal óptimo para un volumen fijo del equipo [104]. Los resultados de ambos trabajos muestran que, para operar en el punto óptimo (desde el punto de vista técnico), los flujos volumétricos y los espesores de cada tipo de compartimiento (de agua de mar y agua de río) deben ser diferentes: El mayor flujo volumétrico debe ser el del compartimiento de agua de mar, y el menor espesor para el compartimiento de agua de río.

Ortiz-Imedio et, al. [105] evaluaron el efecto del flujo volumétrico, la concentración y la temperatura, en la densidad de potencia bruta. Su análisis se centró en el comportamiento del voltaje a circuito abierto y las resistencias del circuito iónico. Encontraron que el número de Reynolds es adecuado para analizar el efecto del flujo volumétrico; adicionalmente, sus resultados son acordes con el hecho de que bajas temperaturas aumentan la resistencia interna del equipo y, finalmente, la densidad de potencia bruta.

El modelado de RED para soluciones de alta concentración se abordó ampliamente por Tedesco et al. quienes publicaron una serie de artículos en el marco del proyecto REAPower, en los que desarrollaron un modelo multiescala (celda – equipo - planta)

validado para todo el intervalo de concentraciones de soluciones de cloruro de sodio hasta saturación [25], [50], [106]. Estos trabajos consideraron la dependencia de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones con la concentración. Adicionalmente, incluyeron términos para el transporte electro-osmótico, el cálculo del transporte de agua por ósmosis mediante el equilibrio químico (presión osmótica) y la permeabilidad de la membrana. Complementaron el modelo con estudios previos de dinámica de fluidos computacional (CFD) para calcular caídas de presión y el efecto de la polarización por concentración. Además, acopló y mejoró el cálculo de pérdidas por corrientes parásitas propuesto por Veerman et al. en 2008 [24].

En cuanto a soluciones multicomponentes, su estudio ha sido poco debido a la dificultad de predecir los efectos de los diferentes iones en las propiedades de las membranas y las soluciones. Hong et al. [107], [108] propusieron un modelo para soluciones multicomponentes validado con mediciones experimentales de voltaje a circuito abierto y reportan que estos iones pueden reducir entre 15-43% la densidad de potencia neta comparada con la que se obtendría con soluciones de NaCl. Recientemente, Gómez-Coma et al. extendieron el modelo reportado en [105] a soluciones multicomponentes; para este fin, obtuvieron correlaciones experimentales entre las fracciones molares de los iones monovalentes (Na^+ y Cl^-) y divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}), con la resistencia de las IEMs. Los resultados experimentales y del modelo apuntan a que, para condiciones típicas de agua de mar, río, aguas residuales y similares, la potencia se disminuye hasta un 16.3 % comparada con soluciones de NaCl [109].

Dentro de los fenómenos a escala de pila, se encuentran las corrientes parásitas (también llamadas cortos-circuitos iónicos) que son inherentes a la configuración tipo filtro-prensa. Lo anterior, se debe a que todos los compartimientos de una misma solución están conectados entre sí a través de ductos (ver **Figura 1-1** y **Figura 1-2**). Al existir una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, los iones tienden a migrar desde el punto de mayor potencial eléctrico al de menor, lo cual puede ocurrir a través de las membranas, los canales o los ductos. Las corrientes parásitas en RED están asociadas a la migración de iones por los canales y los ductos, ya que como se explicó en el capítulo 2, si los iones no atraviesan las membranas, no es posible obtener trabajo eléctrico. En este sentido, las corrientes parásitas disminuyen el voltaje generado en el equipo, ergo, la potencia obtenida.

Las corrientes parásitas en RED se han estudiado poco en la literatura, la primera aproximación fue planteada por Rubinstein et al. [110], quienes propusieron un modelo basado en resistencias eléctricas para una pila equipada con membranas bipolares. Al incluir la resistencia externa (circuito externo), Veerman et al. mejoraron el modelo de Rubinstein et al. y lo validaron con dos pilas RED diferentes operando con soluciones de NaCl de concentraciones típicas de mar y río [24]. Sus resultados indican que las corrientes parásitas son mayores en el agua de mar, ya que tiene una mayor conductividad que la de río, además, sugieren que para disminuir los efectos de las corrientes parásitas es necesario aumentar la resistencia de los ductos y los compartimientos. Cabe destacar que el modelo de Veerman et al. es un modelo basado en condiciones de entrada, es decir, omite los cambios de concentración, voltaje, resistencia, etc. en los canales y, por tanto, debe ser calibrado específicamente para cada equipo.

Los efectos adversos de las corrientes parásitas son más evidentes entre mayor sea el número de celdas y más altas sean las concentraciones. Recientemente, Culcasi et al. [111] mejoraron el modelo multiescala de [25] al detallar la resistencia de los ductos; este procedimiento mejora las capacidades predictivas del modelo. Concluyen que el efecto de las corrientes parásitas es indispensable en los análisis en escala industrial, y que el número y diámetro de los ductos son parámetros que se deben tener en cuenta en el diseño de los equipos.

Otro aspecto que se debe considerar a escala de pila es la fluidodinámica, debido a que determina gran parte del funcionamiento de una pila RED en: los cambios de concentración en los compartimientos, las distribuciones de corriente y las caídas de presión, es decir, en la potencia neta. Por tanto, predecir la distribución de flujo y sus efectos en la transferencia de iones es fundamental para mejorar las capacidades predictivas de los modelos.

Se han reportado investigaciones en la fluidodinámica de la pila, principalmente, con el uso de dinámica de fluidos computacional (CFD). Este tipo de estudios han permitido comparar la distribución de flujo en un canal vacío, con espaciadores o con medios porosos [112], y analizar geometrías y dimensiones de espaciadores [113]–[115] o de membranas corrugadas [48], [116] desde el punto de vista hidrodinámico y de transferencia de masa. Adicionalmente, se han reportado estudios multi-físicos para las diferentes formas de los

promotores de turbulencia conductores (membranas corrugadas) o no conductores (espaciadores) en el canal [49].

En general, los estudios de fluidodinámica indican que los canales vacíos tienen menor caída de presión, pero una distribución de flujo heterogénea, mientras que los espaciadores mejoran la distribución de flujo a costa de una caída de presión mayor a la de los canales vacíos, lo que disminuye la potencia neta. En cuanto a las membranas corrugadas, su uso es prometedor en RED, sin embargo, se requiere mayor estudio en geometrías que encuentren un balance adecuado entre potencia bruta y caídas de presión [23].

Con base en la revisión de literatura, el modelado de un equipo de RED se puede dividir en las escalas de celda y de pila. A escala de celda se plantean modelos fenomenológicos que incluyen transferencia de masa y de carga, mientras que la escala de pila consiste en modelar los procesos y fenómenos que son consecuencia de la interacción entre celdas, por ejemplo, las corrientes parásitas y la fluidodinámica, no sólo en los canales entre membranas, sino también en ductos y otros elementos propios de la configuración tipo filtro-prensa.

En general, los modelos publicados se enfocan en la parte fenomenológica y se extrapola linealmente para cierto número de celdas [26], [60], [103]–[105], es decir, omiten las interacciones entre celdas. Otros estudios analizan sólo las corrientes parásitas [24], [110] o sólo la fluidodinámica [46]. También hay investigaciones que acoplan lo fenomenológico con las corrientes parásitas [111] o fenomenológico con fluidodinámica apoyada en CFD [25], [59]. Según la búsqueda bibliográfica, sólo hay un modelo publicado que relacione la escala de celda, las corrientes parásitas y la fluidodinámica [25], no obstante, tal modelo calcula la caída de presión a partir de una correlación obtenida con CFD para condiciones específicas, es decir, no está planteado con ecuaciones de diseño que permitan evaluar diferentes dimensiones.

Con base en lo anterior, el objetivo de este capítulo es agrupar la parte fenomenológica, las corrientes parásitas y la fluidodinámica en un modelo multiescala de un equipo de RED. De esta forma, se plantean ecuaciones que sirven no sólo para determinar condiciones de operación o caracterizar un equipo en particular, sino para el diseño del equipo de RED.

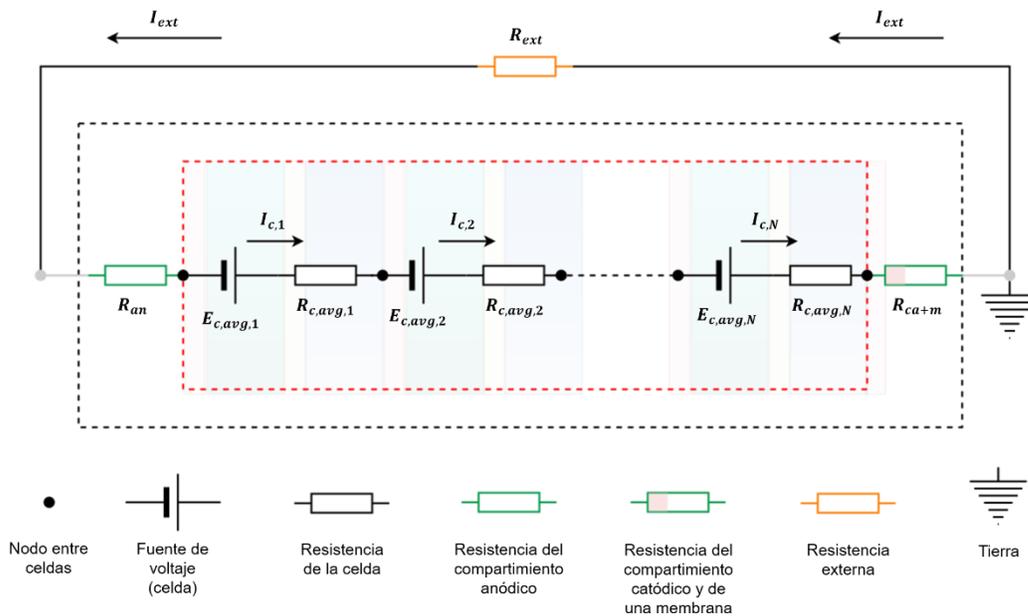
El modelo se valida con series de datos publicados por diferentes autores con diferentes condiciones.

3.1 Planteamiento del modelo

La tecnología de electrodiálisis inversa funciona como una batería. Al ser soluciones electrolíticas, la disminución de la diferencia de potencial químico de los iones se transforma en una diferencia de potencial eléctrico, la cual surge entre las interfases de cada membrana. Esa diferencia de potencial eléctrico es la fuente de voltaje de la batería. Asimismo, su resistencia interna está dada por la resistencia propia los circuitos iónico (membranas y soluciones) y electroquímico (electrodos con su respectivo electrolito).

En la **Figura 3-1** se muestra el circuito eléctrico equivalente de una pila de RED (basado en la **Figura 1-1**) de N celdas. La sección demarcada por la línea discontinua roja corresponde al circuito iónico, e incluye el voltaje generado por las membranas y la resistencia de cada celda (unidad básica); mientras que la línea discontinua negra encierra la pila completa, es decir, tanto el circuito iónico como el electroquímico. Finalmente, por fuera del área de la pila está el circuito externo que contiene la resistencia externa, la cual influye en la operación de la batería.

Figura 3-1. Circuito eléctrico equivalente de una pila de Electrodiálisis Inversa.



Como la fuerza eléctrica es conservativa, la suma de las diferencias de potencial de todos los elementos por los que pasa el flujo de carga en el circuito cerrado de la **Figura 3-1** debe ser igual a cero, por tanto, se cumple que:

$$\Delta E_{CI} - \Delta E_{CE} - I_{ext} R_{ext} = 0 \quad (3-1)$$

Siendo ΔE_{CI} [V] la diferencia de potencial en el circuito iónico, ΔE_{CE} [V] la caída de potencial eléctrico en el circuito electroquímico, y R_{ext} [Ω] y I_{ext} [A] la resistencia del resistor de carga externo y la corriente que pasa a través de él, respectivamente.

La diferencia de potencial en el circuito iónico es la suma de la diferencia de potencial eléctrico que surge entre las membranas, restado por las pérdidas debidas a la resistencia de cada celda:

$$\Delta E_{CI} = \sum_{k=1}^N (E_{c,avg,k} - I_{c,k} R_{c,avg,k}) \quad (3-2)$$

Siendo $E_{c,avg,k}$ [V], $R_{c,avg,k}$ [Ω] y $I_{c,k}$ [A] el voltaje promedio producido, la resistencia promedio y la corriente para una celda k , respectivamente. Es importante notar que para el voltaje y la resistencia se deben calcular valores promedio (ver sección 3.3), debido a que dependen de la concentración de las soluciones, la cual cambia a medida que fluyen e intercambian iones dentro de la pila (ver sección 3.2.2).

Por otra parte, la caída de potencial eléctrico en el circuito electroquímico se debe a que parte del voltaje generado en las membranas se consume a razón de las reacciones en los electrodos, esto incluye el potencial de equilibrio de las reacciones E_{rxn} [V] y los sobrepotenciales de activación tanto de la reacción anódica η_a [V] como catódica η_c [V]. Adicionalmente, hay gasto energético asociados a la resistencia de la membrana auxiliar $R_{m,aux}$ [Ω] y de la solución electrolítica que acompaña a los electrodos R_{elect} [Ω]. Es común que también se usen espaciadores en los compartimientos catódicos y anódicos, que también aumentan la resistencia del circuito electroquímico [117]. Por tanto, la caída de potencial en el circuito electroquímico se calcula como en la Ec. (3-3)

$$\Delta E_{CE} = E_{rxn} + \eta_a + \eta_c + I_{ext}R_{m,aux} + I_{ext}R_{elect} = I_{ext}R_{bl} \quad (3-3)$$

En la práctica, es común determinar la resistencia total del circuito electroquímico (frecuentemente llamada resistencia del blanco) R_{bl} [Ω] midiendo la resistencia del equipo con una sola membrana (la membrana auxiliar) [24], [50]. Es importante notar que en la **Figura 3-1** se simplifica el circuito equivalente considerando dos resistencias en el circuito electroquímico: la resistencia total del compartimiento anódico R_{an} [Ω] y la resistencia total del compartimiento catódico sumada a la resistencia de la membrana auxiliar R_{ca+m} [Ω]. Finalmente, la resistencia del blanco es la suma de la resistencia de ambos compartimientos ($R_{bl} = R_{an} + R_{ca+m}$).

Con base en la Ec. (3-2) y las consideraciones mencionadas para la (3-3), multiplicar la Ec. (3-1) por la corriente externa I_{ext} resulta en

$$I_{ext} \sum_{k=1}^N (E_{c,avg,k} - I_{c,k}R_{c,avg,k}) - I_{ext}^2(R_{an} + R_{ca+m}) - I_{ext}^2R_{ext} = 0 \quad (3-4)$$

Dado que la potencia P (W) se expresa matemáticamente como

$$P = IE = I^2R \quad (3-5)$$

La Ec. (3-4) se puede reescribir para calcular la potencia entregada al resistor de carga P_{ext} [W]

$$P_{ext} = I_{ext} \sum_{k=1}^N E_{c,avg,k} - I_{ext} \sum_{k=1}^N I_{c,k}R_{c,avg,k} - P_{CE} \quad (3-6)$$

Donde P_{CE} (W) es la potencia disipada en el circuito electroquímico.

De la Ec. (3-6) se infiere que la potencia generada en el circuito iónico es mayor a la que se obtiene en el resistor de carga externa. Esto se debe a que existen pérdidas por diferentes componentes de la pila. Con base en lo anterior, el diseño integral del equipo

debe minimizar las pérdidas de voltaje en el circuito iónico y el circuito electroquímico, a fin de aumentar la potencia entregada en el resistor de carga externa.

En las siguientes secciones se detalla el modelo para el cálculo del voltaje generado por las membranas y la resistencia interna del equipo. Inicialmente, se presenta el análisis para una celda y luego para una pila de N celdas, este último análisis requiere un mayor detalle en las Ecs. (3-1) a (3-6).

3.1.1 Modos de operación y suposiciones del modelo

Similar a muchas de las tecnologías de separación, un equipo de electrodiálisis inversa puede operar en tres modos diferentes: co-corriente, contracorriente o flujo cruzado. Las operaciones a co-corriente y contracorriente corresponden a aquellas en las que la soluciones de mayor y menor concentración fluyen de forma paralela a través de los compartimientos. En la primera, ambos fluidos fluyen en el mismo sentido, mientras que en la segunda lo hacen en sentidos opuestos. Por otro el contrario, una operación en flujo cruzado implica un flujo perpendicular entre ambas corrientes.

La concentración de ambas soluciones tiene un efecto directo en la gran mayoría de fenómenos que ocurren en la celda. Al existir intercambio especies, las concentraciones varían conforme los fluidos recorren los compartimientos; por tanto, el comportamiento global de la pila se verá influenciado de forma distinta según el modo de operación.

La operación en co-corriente es la más común ya que disminuye el riesgo de fugas y no requiere de membranas con alta resistencia mecánica [118]. Por su parte, el flujo en contracorriente permite una diferencia de potencial constante, por ende, una mejor eficiencia energética; sin embargo, este modo de operación genera caídas de presión altas, aumentando el riesgo de fuga [25], [50], [106]. En los últimos años, han aumentado los estudios experimentales con operación en flujo cruzado, ya que presenta una muy buena relación entre eficiencia energética, densidad de potencia y caídas de presión [73], [98], [119], [120].

En el modelado de la operación de flujo paralelo (co-corriente o contracorriente) se supone un cambio de concentración en la dirección del flujo, es decir, en una dimensión (1D).

Contrariamente, el flujo cruzado se debe modelar en dos dimensiones (2D), ya que las concentraciones cambian en la dirección de ambos flujos; sin embargo, usar un modelo para operación en co-corriente reproduce adecuadamente una operación a flujo cruzado con tiempos de residencia bajos [25]. En esta tesis se plantea el modelo para una operación a co-corriente.

Las suposiciones para el planteamiento del modelo son las siguientes:

- Operación en co-corriente.
- La concentración sólo cambia en la dirección del flujo (1D).
- En el equipo sólo fluyen soluciones de cloruro de sodio.
- El espesor de los compartimientos es constante independiente de si es un compartimiento sin espaciador.
- El transporte de especies es perpendicular a las membranas.
- La concentración en el seno de la solución es homogénea.
- La distribución del flujo de entrada de la pila es uniforme en todos los canales, es decir, el flujo másico es el mismo para cada canal. Cabe anotar que esto no siempre se logra en una configuración tipo filtro prensa, ya que los tiempos de residencia varían en cada celda [121]. Estudios de CFD en RED sugieren que espesores pequeños de los canales y el uso de espaciadores mejoran la uniformidad en los tiempos de residencia, además, bajas caídas de presión en los ductos distribuidores generan un efecto positivo en la distribución del flujo [112].

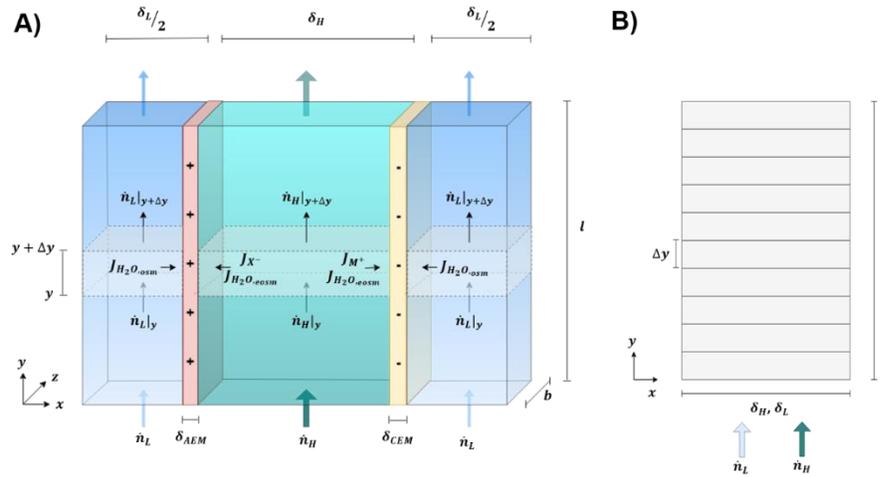
Para que el modelo sea válido en todo el intervalo de concentraciones, se usan modelos y correlaciones para calcular propiedades fisicoquímicas de las soluciones de cloruro de sodio como: densidad, conductividad, viscosidad, entre otras, las cuales se presentan en el **Anexo A**.

3.2 Modelo de celda de RED

3.2.1 Dominio computacional y balances de materia de las especies

La unidad básica (celda unitaria) de la electrodiálisis inversa incluye las dos membranas (*AEM* y *CEM*) y los dos compartimientos (*H* y *L*), tal y como se muestra en la **Figura 3-2-A** para una operación en co-corriente. Las dimensiones de longitud, ancho y alto (espesor) de los compartimientos son nombradas respectivamente como l , b y δ . Por otro lado, la discretización en una dimensión (1D) en la dirección del flujo (y) está representada en la **Figura 3-2-B**.

Figura 3-2. **A)** Representación del sistema para el modelo de la celda para operación en co-corriente con flujo en la dirección y . **B)** Dominio computacional para el modelo 1D.



Considerando las **Figura 3-2-A** y **B**, el balance de materia la especie i (tanto iones como solvente) en un elemento diferencial de altura Δy en cada compartimiento está dado por las Ecs. (3-7) y (3-8).

$$\dot{n}_{i,H}(y + \Delta y) = \dot{n}_{i,H}(y) + b\Delta y \left(-J_{i,H \rightarrow L}(y) + J_{i,L \rightarrow H}(y) \right) \quad (3-7)$$

$$\dot{n}_{i,L}(y + \Delta y) = \dot{n}_{i,L}(y) + b\Delta y \left(J_{i,H \rightarrow L}(y) - J_{i,L \rightarrow H}(y) \right) \quad (3-8)$$

Donde \dot{n} [mol.s⁻¹] es el flujo molar y J el flux molar [mol.m⁻².s⁻¹] de la especie i . Es importante mencionar que tanto iones como moléculas de solvente atraviesan las membranas en el sentido $H \rightarrow L$ y $L \rightarrow H$; no obstante, el transporte neto de cada especie indica que los contraiones se mueven mayormente en el sentido $H \rightarrow L$, mientras que las moléculas de agua lo hacen en el sentido $L \rightarrow H$.

En el modelado de la celda de RED es común expresar el balance de moles a partir del cambio de concentración molar C en [mol.m⁻³] de las soluciones de NaCl en la dirección del flujo, tal y como se muestran en las Ecs. (3-9) y (3-10) para la solución de mayor y menor concentración, respectivamente [25], [103], [105].

$$\frac{d}{dy} C_H(y) = -\frac{b}{\dot{V}_H(y)} [J_{NaCl}(y) - C_H(y)J'_{H_2O}(y)] \quad (3-9)$$

$$\frac{d}{dy} C_L(y) = \frac{b}{\dot{V}_L(y)} [J_{NaCl}(y) - C_L(y)J'_{H_2O}(y)] \quad (3-10)$$

Siendo \dot{V} [m³.s⁻¹] el flujo volumétrico de la solución, J_{NaCl} [mol.m⁻².s⁻¹] el flux neto del NaCl y J'_{H_2O} [m.s⁻¹] el flux volumétrico neto del agua. Es importante acotar que el flujo volumétrico en cada compartimiento de la celda cambia debido al transporte de agua a través de las membranas, por tanto, el cambio del flujo volumétrico de cada solución en la dirección del flujo se expresa como

$$\frac{d}{dy} \dot{V}_H(y) = bJ'_{H_2O}(y) \quad (3-11)$$

$$\frac{d}{dy} \dot{V}_L(y) = -bJ'_{H_2O}(y) \quad (3-12)$$

Las Ecs. (3-11) a (3-12) son la base del modelo fenomenológico. Las consideraciones para el cálculo del flux de iones y el flux volumétrico del agua se detallan en las secciones 3.2.2 a 3.2.4.

3.2.2 Voltaje generado, resistencia interna y corriente eléctrica de la celda

El transporte de iones “a través” de una IEM está impulsado por un gradiente de potencial químico, sin embargo, al ser especies cargadas, su movimiento genera un gradiente de potencial eléctrico en sentido contrario al del potencial químico. Es decir, el movimiento de una carga en el sentido $H \rightarrow L$ (debido al gradiente de potencial químico), provoca el movimiento de otra carga en el sentido $L \rightarrow H$ (debido al gradiente del potencial eléctrico).

Lo anterior es la base de la técnica RED, y es la forma en la cual ocurre la transformación del gradiente salino en un campo eléctrico. En otras palabras, las IEM permiten reducir la diferencia de potencial químico de los iones para generar una diferencia de potencial eléctrico en las interfases de cada membrana.

- Voltaje generado por las membranas

En el equilibrio electroquímico, la velocidad a la que ocurren ambos transportes es la misma, es decir, el potencial electroquímico de los iones es igual en ambas interfases de la membrana. Al expresar lo anterior de forma matemática, se llega a una ecuación tipo Nernst (Ec. (3-13)), la cual describe la diferencia de potencial eléctrico a través de una IEM. En este sentido, el voltaje generado en la celda $E_{c,gen}$ [V] es la suma del voltaje generado a través de la CEM y la AEM, los cuales se corrigen multiplicando por la permselectividad de la membrana [18].

$$E_{c,gen}(y) = \alpha_{CEM} \frac{R_g T}{F} \ln \left(\frac{a_{NaCl,H}(y)}{a_{NaCl,L}(y)} \right) + \alpha_{AEM} \frac{R_g T}{F} \ln \left(\frac{a_{NaCl,H}(y)}{a_{NaCl,L}(y)} \right) \quad (3-13)$$

Donde α_{CEM} y α_{AEM} [--] corresponden a la permselectividad de la CEM y la AEM, respectivamente; R_g [8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹] es la constante universal de gases, T [K] la temperatura de las soluciones, F [96485 C.mol⁻¹] la constante de Faraday, y $a_{NaCl,H}$ y $a_{NaCl,L}$ (--) la actividad del NaCl en las soluciones de mayor y menor concentración, respectivamente.

Es importante notar que si se usa la ecuación (3-13) con las actividades de entrada, se calcula la “fuerza electromotriz” (EFM) de la celda, que es un término que hace referencia a un proceso reversible; no obstante, en la literatura de RED se ha adoptado el término de voltaje a circuito abierto (*OCV*), el cual se usa para procesos irreversibles.

Con base en lo anterior, el voltaje producido en la celda E_c [V] corresponde al *OCV* [V] restado por las irreversibilidades (sobrepotenciales) propias de la tecnología:

$$E_c(y) = OCV - \eta_{\Delta C}(y) - \eta_{BL}(y) - \eta_{ax}(y) \quad (3-14)$$

Siendo $\eta_{\Delta C}$, η_{BL} y η_{ax} en [V] son los sobrepotenciales por el cambio de concentración en la dirección del flujo, por la capa límite y por la dispersión axial de las moléculas, respectivamente. En este punto, es importante mencionar que en la literatura de RED es común que se calculen “resistencias no-ohmicas” en lugar de sobrepotenciales [26], [105], [122], es decir, se conceptúan como una oposición al transporte de iones; sin embargo, como se explica en [59], el término de resistencia es una imprecisión, ya que no existe una disipación de energía en forma de calor. Visto de otro modo, es preciso hablar en términos de sobrepotenciales porque son procesos que reducen la fuerza impulsora, por tanto, corresponde a un análisis termodinámico y no cinético.

- Sobrepotenciales debidos al cambio de concentración en la dirección del flujo

Por la configuración del equipo, que busca disminuir el gradiente de potencial químico, es evidente que existe una disminución de la fuerza impulsora del transporte de iones en la dirección del flujo. Este proceso implica que el voltaje generado disminuye punto a punto conforme se reduce el gradiente de potencial químico. Al calcular la ecuación (3-13) con las actividades de cada punto de la discretización, se tiene en cuenta el sobrepotencial por el cambio de concentración, es decir:

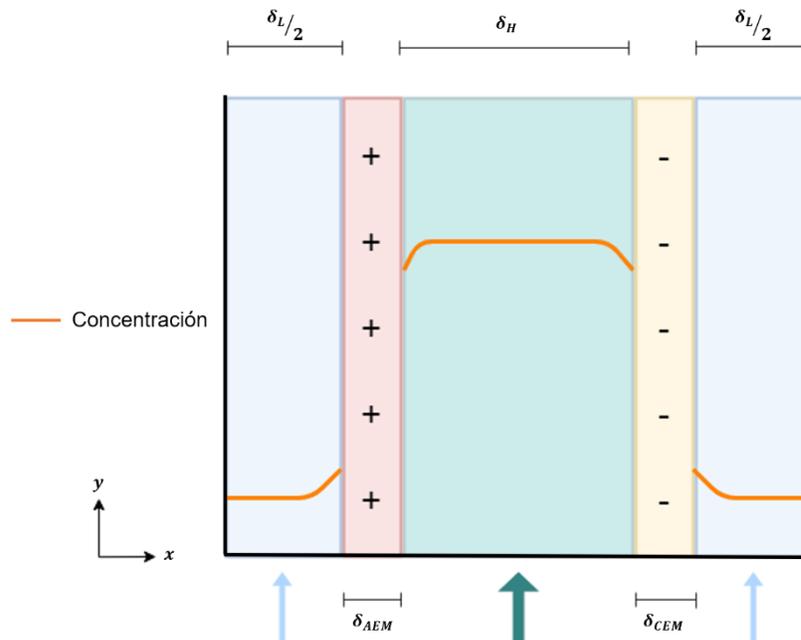
$$E_{c,gen}(y) = OCV - \eta_{\Delta C}(y) \quad (3-15)$$

Como se mencionó previamente, en la entrada se cumple que $\eta_{\Delta C}(0) = 0$.

- Sobrepotenciales debidos a la capa límite

El transporte de las especies de un compartimiento a otro a través de una membrana es un proceso heterogéneo, es decir, involucra interfases que se pueden distinguir como: interfase solución de menor concentración – membrana ($L - IEM$) e interfase solución de mayor concentración – membrana ($H - IEM$). Las concentraciones en las interfases son diferentes a las del seno de la solución debido a la formación de capas límites (Difusional e hidrodinámica). En consecuencia, la concentración de la interfase $L - IEM$ es mayor a la del seno de la solución de menor concentración, mientras que la concentración de la interfase $L - IEM$ es menor a la del seno de la solución de mayor concentración.

Figura 3-3. Esquema de un perfil de concentración en una celda de RED.



Lo anterior, implica una disminución de la fuerza impulsora del transporte de iones, es decir, un menor voltaje generado en las membranas comparado con lo que se esperaría con las concentraciones del seno de la solución. Este fenómeno se conoce como la “polarización por concentración”, aunque algunos autores sugieren que en el caso de RED ocurre una “depolarización por concentración” [59]. En esta tesis se le llama de una forma general: sobrepotencial debido a capa límite, no obstante, en el escrito también se usa el término de polarización por concentración.

El sobrepotencial debido a la capa límite η_{BL} de una celda es la suma de los sobrepotenciales de las interfases entre cada canal (H o L) y cada membrana (CEM o AEM):

$$\eta_{BL}(y) = \eta_{H-CEM}(y) + \eta_{H-AEM}(y) + \eta_{L-CEM}(y) + \eta_{L-AEM}(y) \quad (3-16)$$

Siendo $\eta_{H,CEM}$, $\eta_{H,AEM}$, $\eta_{L,CEM}$ y $\eta_{L,AEM}$ en [V] los sobrepotenciales de las 4 interfases de la celda. Para calcular el sobrepotencial de cada interfase canal-membrana se usa la siguiente expresión [59], [123]

$$\eta_{ch,IEM}(y) = -\alpha_{IEM} \frac{R_g T}{F} \ln(\vartheta_{ch,IEM}(y)) \quad (3-17)$$

Donde $\vartheta_{ch,IEM}$ [-] se conoce como el factor de polarización, y es el cociente entre la concentración en el seno de la solución y la interfase. El factor de polarización se define como en las Ecs. (3-18) y (3-19) para el canal de solución de mayor y menor concentración, respectivamente [115].

$$\vartheta_{H,IEM}(y) = \frac{C_{H,IEM}(y)}{C_H(y)} \quad (3-18)$$

$$\vartheta_{L,IEM}(y) = \frac{C_L(y)}{C_{L,IEM}(y)} \quad (3-19)$$

En las que $C_{H,IEM}$ y $C_{L,IEM}$ [mol.m⁻³] corresponden, respectivamente, a las concentraciones en la interfases $H - IEM$ y $L - IEM$. Cabe mencionar que el factor de polarización toma valores entre cero y uno; entre más cercano a uno, menor es la magnitud del sobrepotencial debido a la capa límite.

La concentración en las interfases depende de la transferencia de iones y la fluidodinámica del equipo, y se calcula como [59]:

$$C_{H,IEM}(y) = C_H(y) - \frac{J_{s,IEM}(y)d_{h,H}}{Sh_{H-IEM}(y)D_{s,H}(y)} \quad (3-20)$$

$$C_{L,IEM} = \left[C_L + \frac{J_{s,IEM}(y)d_{h,L}}{Sh_{L-IEM}(y)D_{s,L}(y)} \right]^{-1} \quad (3-21)$$

Donde $J_{s,IEM}$ [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] es el flux molar de los iones a través de la membrana (ver sección 3.2.3), d_h [m] el diámetro hidráulico del canal, Sh [--] el número de Sherwood en la interfase y D_s [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] la difusividad de la sal en la solución (ver **Anexo A**). En esta tesis, el número de Sherwood se calcula a partir de las correlaciones publicadas en [59], los detalles se presentan en el (**Anexo B**)

- Sobrepotenciales debidos a la dispersión axial

Además de la diferencia de potencial químico entre los dos tipos de agua, también existe una diferencia de potencial químico en cada compartimiento en la dirección del flujo. Esta diferencia, es resultado del intercambio de iones con la solución del compartimiento adyacente (ver **Figura 3-2-A**); es decir, existe un gradiente de concentración entre la entrada y la salida de cada compartimiento. Esto indica que algunos iones tenderán a transportarse en la dirección del flujo (no sólo por el movimiento del fluido sino también por difusión), en lugar de hacerlo en la dirección perpendicular a las membranas. Lo anterior, reduce el voltaje generado en la celda y es un sobrepotencial asociado a la dispersión axial de los iones, el cual es un fenómeno común en reactores electroquímicos [121], [124].

La dispersión axial tiene una relación inversa con el número de Peclet [121]. Para disminuir la dispersión axial en un reactor electroquímico, se recomienda que el inverso del número de Peclet sea menor a 0.01 [124]. En una operación típica de RED, el número de Peclet es de alrededor de 6000 (número de Reynolds de 10 y un número de Schmidt de 600), por tanto, el sobrepotencial debido a la dispersión axial se espera que sea bajo comparado con los de cambio de concentración y de capa límite; sin embargo, considerar este fenómeno aumenta la rigurosidad del modelo. Al momento de realizar esta tesis, no se tiene conocimiento de modelos de RED que consideren este sobrepotencial.

Similar a la estimación de la diferencia de potencial eléctrico a través de una membrana, el sobrepotencial por dispersión axial se puede estimar igualando el potencial químico

entre dos puntos, en este caso, los puntos son z y $z + \Delta z$, y se obtiene otra ecuación tipo Nernst.

$$\eta_{ax,k}(y) = \frac{R_g T}{F} \ln \left(\frac{a_k(y)}{a_k(y + \Delta y)} \right) \quad (3-22)$$

Para Δy pequeños se puede suponer que los coeficientes de actividad no cambian apreciablemente entre los puntos y y $y + \Delta y$. Por otro lado, es importante notar que el sobrepotencial por dispersión axial de la celda η_{ax} [V] es un valor absoluto, y equivale a la suma de los sobrepotenciales por dispersión axial de cada compartimiento ($\eta_{ax,H}$ y $\eta_{ax,L}$), por tanto, usar la ecuación (3-22) para cada compartimiento resulta en

$$\eta_{ax}(y) = \frac{R_g T}{F} \left[\ln \left(\frac{C_H(y)}{C_H(y + \Delta y)} \right) + \ln \left(\frac{C_L(y)}{C_L(y + \Delta y)} \right) \right] \quad (3-23)$$

La concentración en $y + \Delta y$ se puede hallar mediante de los balances de materia de cada compartimiento.

$$C_H(y + \Delta y) = C_H(y) - \frac{b \Delta y}{\dot{V}_H(y)} J_i(z) - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \frac{b \Delta y}{\dot{V}_H(y)} C_{i,HCC}(y) J_{H_2O}(y) \quad (3-24)$$

$$C_L(y + \Delta y) = C_L(y) + \frac{b \Delta y}{\dot{V}_L(y)} J_i(y) + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \frac{b \Delta y}{\dot{V}_L(y)} C_L(y) J_{H_2O}(y) \quad (3-25)$$

- Voltaje efectivo de la celda

El voltaje resultante del voltaje generado por las membranas y el consumido por el cambio de concentración es el voltaje de la celda E_c [V], tal y como se muestra a continuación

$$E_c(y) = E_{c,gen}(y) - \eta_{BL}(y) - \eta_{ax}(y) \quad (3-26)$$

Es importante mencionar que en la clasificación de resistencias “no-ohmicas” también se suele incluir la disminución de voltaje por el cambio de concentración en la capa límite

difusional y la polarización por concentración, los cuales tienen mayor efecto a bajas concentraciones y velocidades [27], [59].

- Resistencia eléctrica de la celda

Como se describió al inicio de la sección 3.1, el transporte de iones está condicionado por la facilidad con la que se puedan mover a través de las soluciones y las membranas. Con base en esto, la resistencia de la celda R_c [Ω] se compone de cuatro resistencias en serie como se muestra a continuación

$$R_c(y) = \frac{1}{b\Delta y} \left(R_{AEM} + R_{CEM} + f \left(\frac{\delta_H}{\sigma_H(y)} + \frac{\delta_L}{\sigma_L(y)} \right) \right) \quad (3-27)$$

Siendo R_{AEM} y R_{CEM} [$\Omega \cdot m^2$] la resistencia de área de cada una de las membranas, f [--] un factor de obstrucción del espaciador y σ [$S \cdot m^{-1}$] la conductividad específica de las soluciones que se calcula como

$$\sigma(y) = \Lambda(y)C(y) \quad (3-28)$$

Donde Λ [$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$] es la conductividad molar de la solución, que es función de la concentración (ver **Anexo A**), y C [$mol \cdot m^{-3}$] su concentración molar.

- Corriente eléctrica de la celda

La corriente eléctrica I_c [A] depende del voltaje efectivo de la celda, la resistencia interna y la resistencia externa R_{ext} [Ω], y se calcula como

$$I_c(y) = \frac{E_c(y)}{R_c(y) + R_{ext}} \quad (3-29)$$

3.2.3 Transporte de iones

En esta sección se describe el flux de cada especie de las Ecs. (3-7) y (3-8). En RED, el flujo de carga (corriente eléctrica) a través de cada membrana se asocia al transporte de

iones, por tanto, la densidad de corriente i_c [A.m⁻²] se calcula como la suma del flux J [mol.m⁻².s⁻¹] de cada especie cargada i a través de la membrana

$$i_c(y) = F \sum_i v_i J_i(z) \quad (3-30)$$

Es importante notar que el término de la sumatoria en la ecuación (3-30) hace referencia a las moles de la especie i que atraviesan la membrana. Por otro lado, al ser membranas con permselectividad menor a uno, a través de ellas existe transporte tanto de contra-iones como de co-iones, sin embargo, el movimiento neto de los contra-iones es el que se ve reflejado en la corriente eléctrica, mientras que el de co-iones obedece al principio de la electroneutralidad (conservación de la carga), este último contrarresta una parte del movimiento de los contraiones, ergo, reduce la corriente eléctrica neta en cada membrana [25]. Lo anterior, corresponde al flux total de la celda, y se expresa como un término culómbico que representa el paso de contra-iones restado por un término de transporte de co-iones [50], [103]

$$J_i(y) = \frac{I_{c,i}(y)}{Fb\Delta y} - \left(\frac{D_{i,AEM}}{\delta_{AEM}} + \frac{D_{i,CEM}}{\delta_{CEM}} \right) (C_{i,L}(y) - C_{i,H}(y)) \quad (3-31)$$

Donde $D_{i,AEM}$ y $D_{i,CEM}$ [m².s⁻¹] es la difusividad de cada co-ion en la AEM y la CEM, respectivamente.

3.2.4 Transporte de moléculas de agua

Al igual que los iones, las moléculas de solvente se transportan desde la solución diluida hacia la concentrada, y viceversa. El transporte predominante L→H está impulsado por la diferencia de potencial químico de las moléculas de agua, es decir, un proceso de ósmosis; mientras que el transporte de agua H→L ocurre por electroósmosis, es decir, por la solvatación de los iones. Al igual que el transporte de iones, el flux neto de agua J_{H_2O} [mol.m⁻².s⁻¹] es el resultado del efecto neto de ambos procesos.

$$J'_{H_2O}(y) = b[J'_{osm}(y) + J'_{eOsm}(y)] \quad (3-32)$$

Siendo J'_{Osm} y J'_{eOsm} [$m \cdot s^{-1}$] el flux volumétrico osmótico y electroosmótico, respectivamente. Similar al cálculo del voltaje (ecuación (3-13)), el flux osmótico a través de una membrana se puede calcular igualando los potenciales químicos del agua en cada solución adyacente a la membrana [125], y corrigiendo por la permeabilidad al agua de la membrana $P_{H_2O, IEM}$ en [$m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$] [25], [61]. Usando este procedimiento para las dos membranas de una celda se obtiene la Ec. (3-33).

$$J_{Osm}(y) = (P_{H_2O, AEM} + P_{H_2O, CEM}) \left[\frac{1000R_gT}{M_{H_2O}} (\rho_L \ln a_{H_2O, L} - \rho_H \ln a_{H_2O, H}) \right] \quad (3-33)$$

Donde ρ [$kg \cdot m^{-3}$] y a_{H_2O} [--] son la densidad y la actividad del agua en la solución. Es importante mencionar que, tal y como está planteada la Ec. (3-33), el J_{Osm} tiene un valor negativo. Por otro lado, el transporte de moléculas de solvente de H→L es consecuencia del arrastre electro-osmótico y se cuantifica con el número de hidratación de cada ion. Por tanto, el transporte por electroósmosis se relaciona con el flux neto de cada ion i .

$$J_{Eosm}(y) = \frac{M_{H_2O}}{1000\rho_{H_2O}} \sum_i n_{h,i} J_i(y) \quad (3-34)$$

Donde n_h [$mol_{H_2O} \cdot mol_{ion}^{-1}$] es el número de hidratación del ion (6,8,13 y 15 para Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , respectivamente) [126]. ρ_{H_2O} [$kg \cdot m^{-3}$] es la densidad del agua a la temperatura de operación.

Es importante notar que el resultado de la ecuación (3-33) siempre será un número negativo, mientras que el de la ecuación (3-34) es positivo, es decir, el flux de agua calculado con la ecuación (3-32) es un resultado neto entre dos transportes que ocurren en direcciones opuestas [25].

3.2.5 Caída de presión

La caída de presión del compartimiento de cada solución Δp_{ch} [Pa] varía a medida que los fluidos recorren la celda, ya que existen cambios de las propiedades de la solución, además de transporte de agua a través de las membranas. Por otro lado, el espaciador

aumenta la tortuosidad en el recorrido, por lo que debe considerarse este efecto en el cálculo de Δp_{ch} .

En la literatura de RED se reportan tres formas de calcular esta caída de presión: a partir de correlaciones experimentales [25], [103], [127], mediante una expresión analítica para el cálculo del diámetro hidráulico en un canal con espaciador [26], [46], [128] y con el uso de CFD [59], [113]. Es importante mencionar que no existe una validación experimental de la caída de presión en un canal de RED y, por tanto, los cálculos tienen diferencias considerables según el método que se use.

En esta tesis se usa la aproximación de La Cerva et al. [59], que se basa en CFD y propone un factor multiplicador $M_{\Delta p}$ [--] en función del número de Reynolds en un canal sin espaciador. Así, Δp_{ch} para cada solución se calcula a partir la caída de presión en un canal rectangular sin espaciador corregida por este factor:

$$\Delta p_{ch}(y) = M_{\Delta p}(y) \frac{48 \Delta y \mu(y) u_{ch}(y)}{d_{ch}^2} \quad (3-35)$$

Donde μ [Pa.s⁻¹] es la viscosidad de la solución, u_{ch} [m.s⁻¹] la velocidad promedio de la solución y d_h [m] el diámetro hidráulico del canal. La velocidad promedio y el diámetro hidráulico del canal rectangular se calculan, respectivamente, como en las Ecs. (3-36) y (3-37) [129].

$$u_{ch}(y) = \frac{\dot{V}_{ch}(y)}{\delta_{ch} b_{ch}} \quad (3-36)$$

$$d_{ch}(y) = \frac{2\delta_{ch} b_{ch}}{\delta_{ch} + b_{ch}} \quad (3-37)$$

Siendo \dot{V}_{ch} [m³.s⁻¹], δ_{ch} [m] y b_{ch} [m] el flujo volumétrico de la solución en el canal, el espesor y el ancho del canal, respectivamente.

3.3 Modelo de la pila de RED

Para aumentar la escala al nivel de pila, se deben determinar los valores promedio del voltaje $E_{c,avg}$ [V], la resistencia $R_{c,avg}$ [Ω] y la corriente eléctrica $I_{c,avg}$ [A] de una celda. Para $E_{c,avg}$ e $I_{c,avg}$, se usan las Ecs. (3-38) y (3-39)), mientras que $R_{c,avg}$ se calcula considerando un circuito equivalente en paralelo de las resistencias calculadas para cada elemento de la discretización (ecuación (3-40)).

$$E_{c,avg} = \frac{1}{l} \int_0^l E_c(y) dy \quad (3-38)$$

$$I_{c,avg} = \frac{1}{l} \int_0^l I_c(y) dy \quad (3-39)$$

$$\frac{1}{R_{c,avg}} = \sum \frac{1}{R_c(y)} \quad (3-40)$$

Las propiedades promedio calculadas con las Ecs. (3-38) a (3-40) se podrían reemplazar en las Ecs. (3-2) a (3-6) y calcular la potencia de salida (bruta) del equipo; sin embargo, este procedimiento supone que las celdas y los compartimientos de una misma solución son totalmente independientes, es decir, se omiten los efectos propios de la configuración tipo filtro-prensa, por ejemplo, las corrientes parásitas. Por otro lado, el modelo a escala de pila también requiere la estimación de las caídas de presión, no sólo en los compartimientos, sino en todo el recorrido de los fluidos en el equipo, a fin de determinar la potencia neta de salida, que es, junto con la eficiencia energética, el parámetro más importante a considerar en el diseño.

En esta sección, se abordan aspectos de transferencia de carga (corrientes parásitas) y de transporte de fluidos (caídas de presión) en la configuración tipo filtro-prensa. En la **Figura 3-4** se muestra un esquema de la forma en la que fluyen ambas soluciones en dos celdas (por facilidad en la visualización, se omiten las membranas); se puede observar cómo los compartimientos de una solución son totalmente simétricos y están conectados todos entre sí. Con base en esto, también se puede determinar una unidad repetitiva para cada solución [46], la cual se presenta en la **Figura 3-5**.

Figura 3-4. Esquema genérico de la fluidodinámica en un equipo de RED en operación a co-corriente.

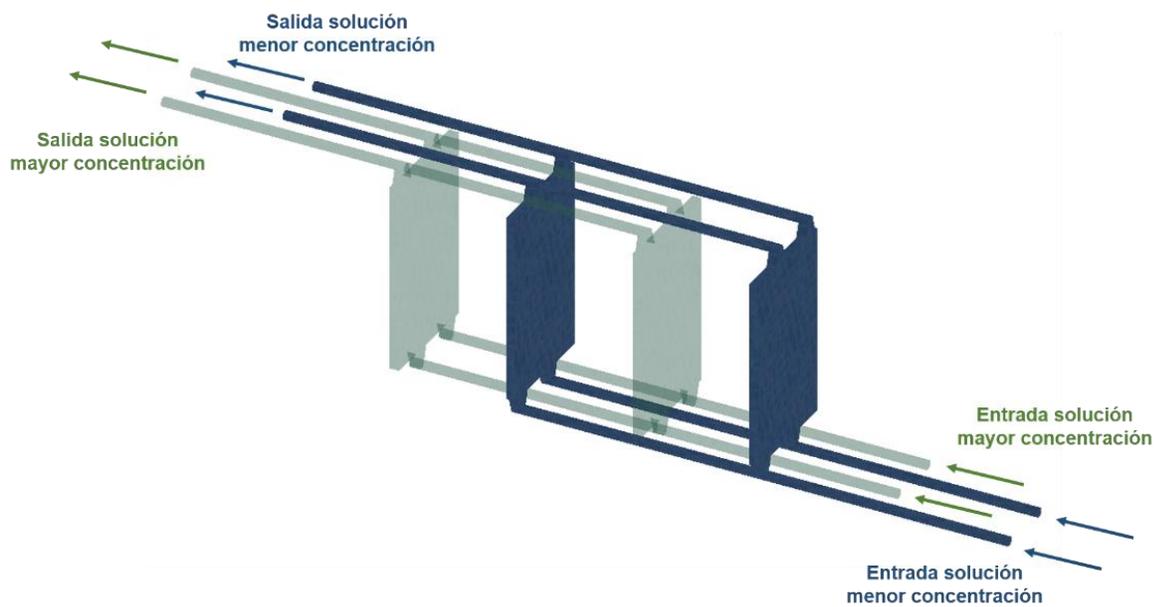
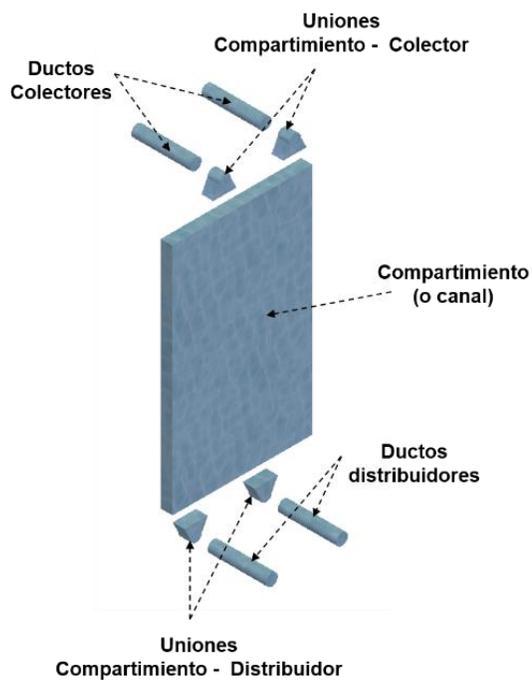


Figura 3-5. Esquema de la unidad repetitiva de la Fluidodinámica de una celda.



La transferencia de carga y el transporte de fluidos en cada una de las partes: ductos (*manifolds* en inglés), uniones (*beams* en inglés) y canal, se analizan en las secciones 3.3.1 y 3.3.2, respectivamente.

3.3.1 Corrientes parásitas (o cortos circuitos iónicos)

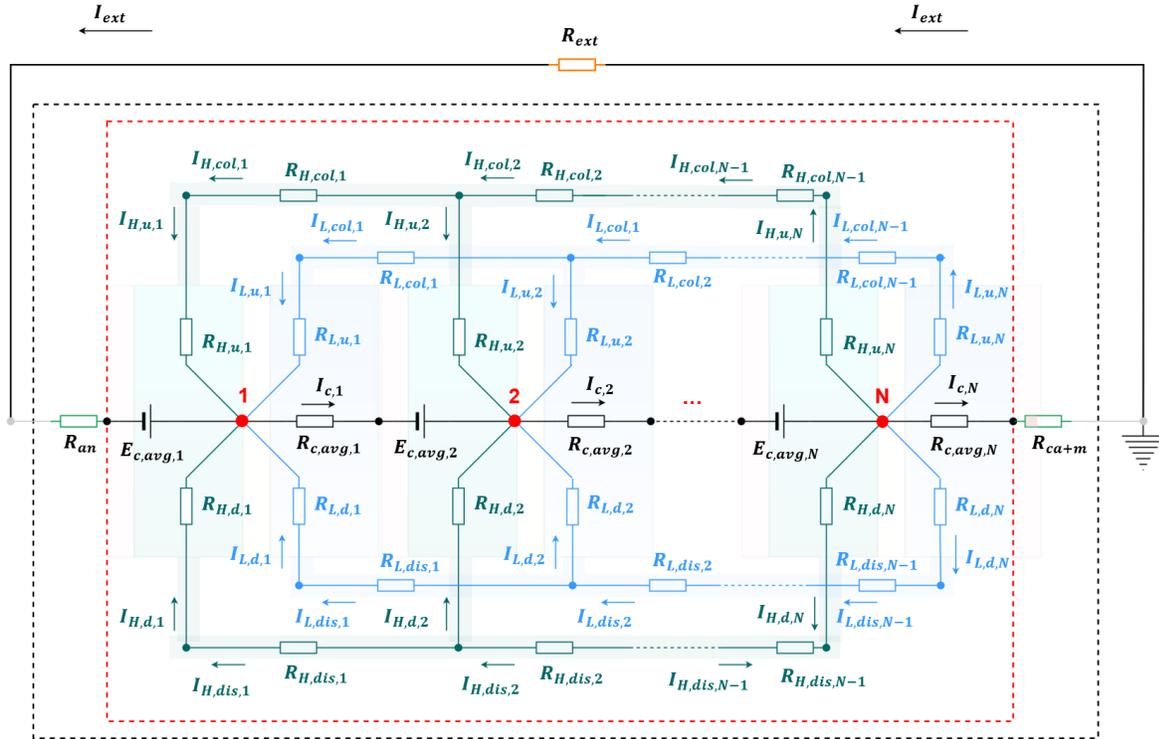
La diferencia de potencial eléctrico en el equipo disminuye desde el cátodo hacia el ánodo, esto indica que cada línea de fluido en un compartimiento tendrá un potencial diferente al del compartimiento vecino de la misma solución [111]. Al haber un gradiente de potencial eléctrico, las cargas tenderán a moverse por el fluido. Como cada tramo de fluido equivale a una resistencia eléctrica, existen caídas de voltaje por ese transporte de iones entre celda y celda, ya que los canales están en contacto eléctrico mediante los ductos (distribuidores y colectores) que actúan como “puentes salinos” [24]. Lo anterior, son pérdidas inevitables que se conocen como corrientes parásitas o cortos circuitos iónicos.

Entre mayor sea la conductividad de la solución, mayor será el transporte de carga a través de ella, por tanto, mayores corrientes parásitas. En este punto, es importante notar que una alta conductividad de la solución tiene un efecto positivo a escala de celda porque disminuye la resistencia interna (sección 3.2.2), pero a nivel de pila tiene un efecto negativo por la aparición de las corrientes parásitas.

En la literatura, se han propuesto varios modelos de resistencias equivalentes de los componentes de la pila para determinar el efecto de las corrientes parásitas [24], [25], [110], [111]. En esta tesis se emula el propuesto por Culcasi et al. [111], el cual está basado en el trabajo de Tedesco et al. [25]. En la

Figura 3-6 se presenta el circuito eléctrico equivalente de la pila de RED de N celdas, incluyendo la resistencia de los ductos y la “resistencia lateral” de los canales. La notación usada es la misma para los elementos del circuito equivalente de la **Figura 3-1**. Los subíndices *dis*, *col*, *u* y *d* hacen referencia a los ductos distribuidores, ductos colectores, parte superior del canal y parte inferior del canal, respectivamente. Mientras que H y L se refieren a la solución de mayor concentración y menor concentración.

Figura 3-6. Circuito equivalente mejorado de un equipo de RED.



- Resistencia de los ductos

La resistencia de los ductos distribuidores y colectores depende de la conductividad de las soluciones, el número de ductos y su área de sección transversal. En la ecuación (3-41) se presenta la expresión genérica para la resistencia de una solución (*sol*) en un ducto de una celda *k* ($R_{sol,mani,k}$), ya sea la de un distribuidor $R_{sol,dis,k}$ o la de un colector $R_{sol,col,k}$.

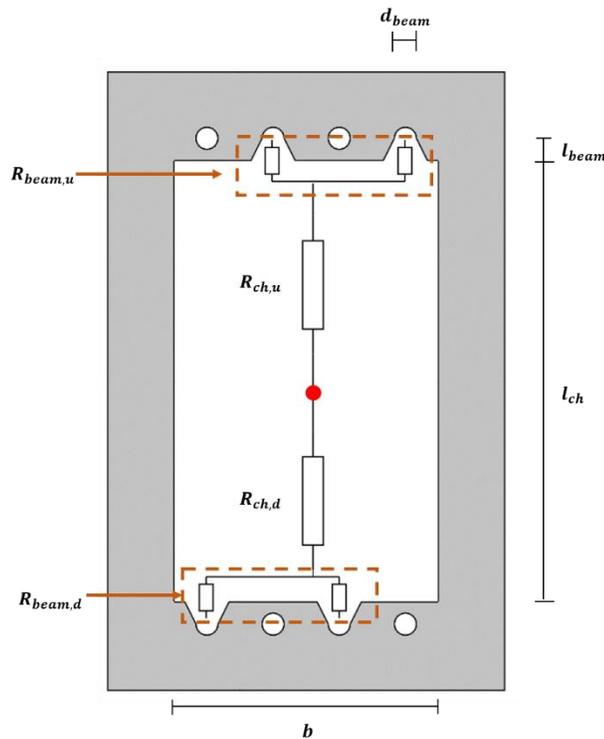
$$R_{sol,mani,k} = \frac{4l_{mani,k}}{\sigma_{sol,mani,k}\pi d_{mani,k}^2 N_{mani,k}} \quad (3-41)$$

Siendo l_{mani} [m] la longitud del ducto, $\sigma_{sol,mani}$ [$S \cdot m^{-1}$] la conductividad de la solución en el ducto, $d_{sol,mani}$ [m] el diámetro del ducto y N_{mani} [--] el número de ductos. La longitud de un ducto equivale a la suma de los espesores del canal de la otra solución y las dos membranas; mientras que la conductividad de la solución corresponde a la calculada con la concentración de entrada y de salida para los distribuidores y colectores, respectivamente.

- Resistencia lateral de los canales

En cada canal hay una resistencia perpendicular a la membrana y una resistencia en la dirección del flujo. La primera hace parte de la resistencia de la celda y se explicó en la sección 3.2.2, mientras que la segunda es la llamada “resistencia lateral” del canal [24], y, según el circuito equivalente de la pila, se divide en dos: la inferior ($R_{sol,d}$) y la superior ($R_{sol,u}$). En la **Figura 3-7** se muestra un esquema genérico de un empaque con su circuito equivalente. Este empaque funcionaría para una pila compuesta por dos ductos distribuidores y dos ductos colectores. El nodo de color rojo indica la mitad del canal y, en términos gráficos, es el mismo que está representado en la **Figura 3-6**.

Figura 3-7. Esquema genérico de un canal de un equipo de RED con las resistencias de las uniones y el canal.



Con base en el circuito equivalente de la **Figura 3-7**, la resistencia lateral inferior y superior se calculan, respectivamente, con las Ecs. (3-42) y (3-43) para un canal de una celda k .

Estas ecuaciones equivalen a la suma de la resistencia de la mitad del canal y la de las uniones [111].

$$R_{sol,d,k} = f \frac{l_{ch}}{2\sigma_{sol,d} b_{ch} \delta_{ch}} + f \frac{l_{beam}}{\sigma_{sol,dis} d_{beam} \delta_{ch} N_{dis}} \quad (3-42)$$

$$R_{sol,u,k} = f \frac{l_{ch}}{2\sigma_{sol,u} b_{ch} \delta_{ch}} + f \frac{l_{beam}}{\sigma_{sol,col} d_{beam} \delta_{ch} N_{col}} \quad (3-43)$$

Donde l_{ch} [m] es la longitud del canal, σ_{sol} [S.m⁻¹] la conductividad promedio de la solución (Ya sea en la parte inferior d o superior u), b_{ch} y δ_{ch} en [m] el ancho y el espesor del canal, respectivamente; mientras que l_{beam} [m] es la longitud de la unión, medida desde el canal hasta la mitad del ducto, y d_{beam} [m] es el ancho promedio de la unión.

- Cálculos de los parámetros eléctricos de salida

La corriente y la caída de voltaje a través de cada elemento del circuito eléctrico equivalente de la

Figura 3-6 se puede calcular utilizando las leyes de Kirchoff (Ecs. (3-44) y (3-45)), y la ley de Ohm.

- Conservación de la carga

$$\sum I = 0 \quad (3-44)$$

- Fuerza eléctrica es conservativa

$$\sum \Delta V = 0 \quad (3-45)$$

Finalmente, la potencia entregada al resistor de carga externa se calcularía con la siguiente ecuación

$$P_{ext} = I_{ext}^2 R_{ext} = I_{ext} E_{ext} \quad (3-46)$$

En general, es conveniente calcular una cantidad intensiva en lugar de una extensiva, en este sentido, la densidad de potencia $P_{d,ext}$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$] corresponde a dividir la potencia por el área activa total de membrana del equipo (ecuación (3-47)). Algunos autores presentan sus resultados como densidad de potencia por celda $P_{d,ext,cp}$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$] (ecuación (3-48)).

$$P_{d,ext} = \frac{P_{ext}}{2Nl_{ch}b_{ch}} \quad (3-47)$$

$$P_{d,ext,cp} = \frac{P_{ext}}{2l_{ch}b_{ch}} \quad (3-48)$$

3.3.2 Las caídas de presión

En la mayoría de los casos, se omite este cálculo y los modelos sólo se utilizan para estimar la potencia bruta, en otros se opta por sólo calcular la caída de presión del canal o ajustar el modelo con correlaciones (o mediciones) experimentales. También hay estudios en los que se ha usado la CFD para estimar la caída de presión de un equipo en particular, con el fin de usarla en el modelo multiescala y calcular la potencia neta [25], [115]. Las aproximaciones sólo funcionan para un equipo en particular y, en general, requieren experimentación.

La configuración tipo filtro-prensa del equipo de RED genera la ramificación del flujo de entrada en los canales, y luego la combinación de los flujos ramificados en una sola corriente hasta la salida, tal y como se muestra en la **Figura 1-1**. Un diagrama equivalente para tal distribución de flujo de una solución en un equipo de RED se presenta en la **Figura 3-8**.

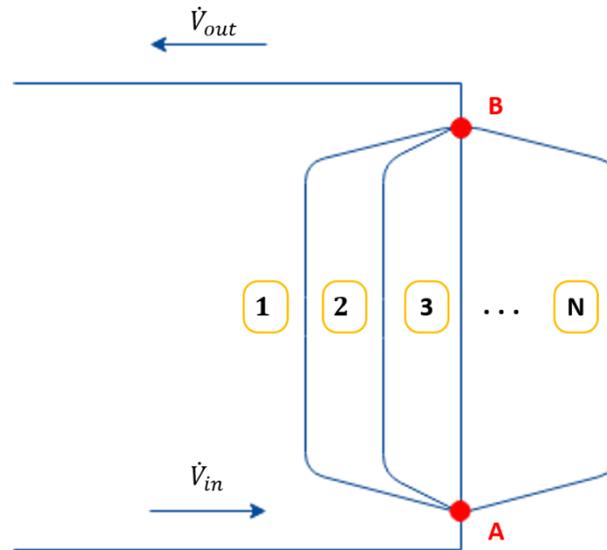
Análogo a las leyes de Kirchoff, al ser flujos en paralelo, se cumple que [130]:

$$\Delta h_{A \rightarrow B} = \Delta h_1 = \Delta h_2 = \Delta h_3 = \Delta h_N \quad (3-49)$$

$$\dot{V}_{in} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 + \dot{V}_3 + \dots + \dot{V}_N \quad (3-50)$$

Donde Δh [m] es la pérdida de carga hidrodinámica. La pérdida de carga hidrodinámica en un equipo RED es consecuencia de los cambios de dirección, área, la presencia de espaciadores, entre otras pérdidas menores.

Figura 3-8. Esquema genérico de un canal de un equipo de RED con las resistencias de las uniones y el canal.



En un compartimiento típico de RED es de régimen laminar ($Re < 100$) y que la teoría de este régimen de flujo esta menos desarrollada que la del régimen turbulento [130]; además, la caída de presión en espacios confinados (por ejemplo microfluidos y nanofluidos) en los que existen cambios de dirección, separación del fluido, combinación, entre otros fenómenos presentes en el equipo de RED, es un tema de estudio relativamente nuevo [130], por lo cual, el modelado de la caída de presión del equipo RED es un tema que requiere un estudio más detallado.

Teniendo en cuenta lo anterior, y con el fin de plantear un modelo que permita diseñar considerando las pérdidas de potencia por bombeo, en esta tesis se toma como referencia el modelo analítico planteado por Pawlowski et al. [46] para el cálculo de la caída de presión entre la entrada y la salida del equipo. Dicho modelo sugiere que existen las siguientes pérdidas menores:

1. Los ductos: Tanto distribuidores como colectores.
2. La ramificación: Cambio de dirección del flujo entre el ducto distribuidor y la unión.
3. Las uniones: Tanto entre el ducto distribuidor y el canal como entre el canal y el ducto colector.
4. La expansión súbita: Cambio de área de sección transversal entre la unión (del ducto distribuidor) y el canal.
5. El canal.
6. La contracción del fluido: Cambio de área de sección transversal entre el canal y la unión (del ducto colector). Si existe una contracción súbita (ángulo de 90°), se puede despreciar la caída de presión es despreciable debido al fenómeno de vena contracta en el que se acelera el fluido por una sección muy corta [46], [130].
7. La combinación: Corresponde al paso del fluido desde la unión hacia el ducto colector.

El planteamiento del modelo se basa en la unidad básica de la fluidodinámica del equipo (**Figura 3-5**); por tanto, al ser flujos en paralelo, el modelo consiste en el cálculo de la caída de presión en la primera celda (ver Ec. (3-48)) [46].

La teoría de flujo en tuberías [129], [130] indica que la caída de presión en una pérdida menor es proporcional a la pérdida de carga hidrodinámica h_m [m] provocada por el “accesorio”, la densidad del fluido ρ [kg.m⁻³] y la gravedad g [9.81 m.s⁻²] (Ec (3-51)). h_m se calcula a partir de coeficiente de pérdida menor K_m [--], tal y como se define en la Ec. (3-52).

$$\Delta p = h_m \rho g \quad (3-51)$$

$$h_m = K_m \frac{u^2}{2g} = f_{D-W} \frac{l_{Eq}}{d} \frac{u^2}{2g} \quad (3-52)$$

Donde u [m.s⁻²] es la velocidad del fluido, f_{D-W} [--] el factor de fricción de Darcy-Weisbach, l_{Eq} [m] la longitud equivalente y d [m] el diámetro de la tubería que contiene el accesorio.

A continuación, se describen la adaptación de las Ecs. (3-51) y (3-52) para cada una de las pérdidas menores mencionadas anteriormente

- Caída de presión en la tubería.

Para flujo laminar en una tubería circular el factor de fricción de Darcy-Weisbach se define como $f_{D-W} = 64/Re_{Dh}$, por tanto, la caída de presión en un ducto Δp_{duct} [m] (tanto distribuidor como colector), en la que el diámetro hidráulico es igual al diámetro del ducto, se calcula como:

$$\Delta p_{duct} = \frac{32l_{mani} \mu u_{mani}}{d_{mani}^2} \quad (3-53)$$

- Caída de presión en la ramificación y la combinación

Debido a la configuración tipo filtro-prensa, el fluido que pasa por los ductos distribuidores se reparte en los compartimientos. Esta separación genera una pérdida de carga hidrodinámica por el cambio de dirección y por el cambio de sección transversal [112], [131]. Análogamente, existe una pérdida de carga hidrodinámica en la combinación del fluido que sale de los compartimientos y se reagrupa en los ductos colectores. En [46], relacionan estas caídas de presión con las expresiones:

$$\Delta p_{br} = K_{br} \frac{\rho u_{duct}^2}{2} \quad (3-54)$$

$$\Delta p_{comb} = K_{comb} \frac{\rho u_{duct}^2}{2} \quad (3-55)$$

Con los sufijos *br* y *comb* para la ramificación y combinación del fluido, respectivamente. En ambos casos la caída de presión es proporcional a la velocidad en el ducto (distribuidor para la ramificación y colector para la combinación).

- Caída de presión en la unión

La unión (“beam”) entre el canal y los ductos tiene una sección transversal rectangular cuya altura es igual al espesor del compartimiento (del orden de micras), mientras que su ancho puede ser igual o menor al diámetro del distribuidor (del orden de milímetros). El diámetro hidráulico de la unión se calcula a partir de su ancho b_{beam} [m] y alto δ_{ch} [m]:

$$d_{h,beam} = \frac{2b_{beam}\delta_{ch}}{b_{beam} + \delta_{ch}} \quad (3-56)$$

Así, la caída de presión en la unión se estima mediante la Ec. (3-57)

$$\Delta p_{beam} = \frac{48l_{beam} \mu u_{beam}}{d_{beam}^2} \quad (3-57)$$

- Caída de presión debida a la expansión y contracción del fluido

El cambio de sección transversal entre una unión y el canal genera una pérdida de carga hidrodinámica, cuando este cambio ocurre súbitamente (ángulo de 90°), la caída de presión debida a la expansión $\Delta p_{exp,sol}$ [Pa] se puede calcular mediante la ecuación de Borda-Carnot [46], [132].

$$\Delta p_{exp,sol} = \frac{\rho v_{ch}^2}{2} \left(\frac{b_{ch}\delta_{ch}}{b_{beam}\delta_{ch}} - 1 \right) \quad (3-58)$$

Similarmente, existe una pérdida de carga hidrodinámica por la contracción del fluido debida al cambio de sección transversal entre el canal y la unión que conecta al ducto colector. En el caso de una contracción súbita (ángulo de 90°) ocurre un fenómeno conocido como “vena contracta” en el que el fluido se acelera [132]. Según Pawlowski et al. [46], la caída de presión debida a una contracción súbita es despreciable en un equipo de RED.

- Caída de presión total

Finalmente, la caída de presión total de cada solución (de mayor concentración - H o de menor concentración - L) $\Delta p_{tot,sol}$ [Pa] se calcula como la suma de las caídas de presión en todas las pérdidas menores (Ec. ((3-59))). Es importante mencionar que, a diferencia del modelo de Pawlowski et al. [46] que considera propiedades y flujos constantes, en esta tesis se tiene en cuenta la interacción entre las dos soluciones.

$$\begin{aligned} \Delta p_{tot,sol} = & \Delta p_{duct,sol,y=0} + \Delta p_{beam,sol,y=0} + \Delta p_{br,sol,y=0} + \Delta p_{exp,sol,y=0} \\ & + \int_0^l \Delta p_{ch}(y) dy + \Delta p_{beam,sol,y=l} + \Delta p_{comb,sol,y=l} + \Delta p_{duct,sol,y=l} \end{aligned} \quad (3-59)$$

Al existir transferencia de iones y moléculas de agua, las propiedades como viscosidad y densidad son diferentes entre la entrada ($y = 0$) y la salida ($y = l$) del canal, similarmente con los flujos de cada solución, ya que son diferentes entre la entrada y la salida del canal. Adicionalmente, la caída de presión en el canal se calcula como la suma de las caídas de presión locales en la dirección del flujo [59].

La potencia gastada en el bombeo P_{pump} [W] se calcula mediante la siguiente expresión [25].

$$P_{pump} = \frac{\dot{V}_H \Delta p_{tot,H} + \dot{V}_L \Delta p_{tot,L}}{\chi_{pump}} \quad (3-60)$$

Donde \dot{V} [$m^3 \cdot s^{-1}$] es el flujo volumétrico de entrada al equipo, Δp_{tot} [Pa] la caída de presión calculada con la Ec. (3-60) y χ_{pump} [--] la eficiencia de la bomba. Los sufijos H y L corresponden a la solución de mayor y menor concentración, respectivamente.

3.4 Determinación de la potencia neta

La potencia neta del equipo P_{Net} [W] equivale al balance entre la potencia bruta P_{ext} [W] entregada a la carga externa (Ec. (3-46)) y la potencia gastada en el bombeo P_{pump} [W] de las soluciones (Ec. (3-60)).

$$P_{Net} = P_{ext} - P_{pump} \quad (3-61)$$

Similarmente, la densidad de potencia neta se calcula dividiendo la potencia neta por siguiente manera

$$P_{d,Net} = \frac{P_{ext} - P_{pump}}{2Nl_{ch}b_{ch}} \quad (3-62)$$

Teniendo en cuenta en lo anterior, para calcular la caída de presión en el equipo a partir de las pérdidas menores. Algunas modificaciones al modelo de Pawlowski et al. se explican en las siguientes hojas; es importante mencionar que la teoría de flujo laminar, que es el que existe en un equipo de RED, no está tan desarrollada como la de flujo turbulento, adicionalmente, las caídas de presión en micro y nano fluidos es un tema de estudio relativamente nuevo [130].

Por otro lado, algunas investigaciones experimentales sugieren que la caída de presión más representativa en un equipo RED no siempre es la que existe entre la entrada y la salida del canal; según las condiciones y parámetros de operación, la ramificación del flujo puede tener el mayor efecto [46], [47].

En [46], calculan la mayoría de las caídas de presión a partir de expresiones analíticas derivadas de la teoría de flujo laminar, no obstante, el coeficiente de pérdida de la ramificación del flujo lo obtienen con parámetros de ajuste con base en la caída de presión total experimental. Calibrar el modelo de esta forma funciona para caracterizar un equipo en particular, pero no se puede usar para el diseño de un equipo con otras dimensiones; además, en caso de que el modelo tenga alguna imprecisión, su efecto se minimiza por los parámetros experimentales de ajuste.

3.5 Solución de las ecuaciones del modelo

El modelo multiescala planteado en las secciones 3.2 y 3.3 se programó en el software Matlab® R2020b. Para la discretización del modelo a fenomenológico (a escala de celda) se usó el método de diferencias finitas centradas. El número de elementos diferenciales del dominio se determinó con base en un análisis de sensibilidad respecto al cálculo de la caída de presión en el canal (Ec. (3-35)), ya que, como se muestra en la Ec. (3-59), la

precisión en este cálculo depende de la magnitud del elemento diferencial dy . A modo de ejemplo, para un equipo de 0.1 m de largo se requieren alrededor de 300 elementos diferenciales para obtener una solución independiente de la discretización.

Al igual que en la mayoría de modelos de RED [25], [50], [60], [61], [103], [105], [106], las entradas del modelo multiescala planteado en esta tesis corresponden a las concentraciones de entrada de las soluciones, el flujo volumétrico de entrada, la temperatura, el número de celdas, las propiedades de las membranas (espesor, permselectividad, resistencia eléctrica de área, Difusividad de la sal, permeabilidad al agua), resistencia del circuito electroquímico, porosidad y espesor del espaciador, y dimensiones geométricas del equipo como el alto y el ancho del canal, el diámetro de los ductos y la longitud de la unión.

Como se mencionó en la sección anterior, es inusual que se consideren las caídas de presión debidas a la ramificación y la combinación del flujo (Ec. (3-54) y Ec. (3-55), respectivamente). En el trabajo de Pawlowski et al. [46] estiman tales caídas de presión a partir de una calibración del modelo con datos experimentales de un equipo en particular, sin embargo, esto tiene algunas desventajas, ya que el modelo sólo funciona para el equipo con el que fue calibrado, además, si existe alguna imprecisión en el modelo, su efecto se anula por este método de calibración experimental.

El objetivo principal de esta tesis es diseñar un equipo de RED, por ende, el modelo debe permitir la evaluación de diferentes configuraciones. Para este fin, ni calibraciones ni correlaciones experimentales publicadas en la literatura se deberían usar para estimar las caídas de presión en las ramificaciones y combinaciones del fluido. Es por ello que en esta tesis se usa la dinámica de fluidos computacional (CFD), a fin de determinar tales caídas de presión en diferentes geometrías; ya que es de esperar que la pérdida de carga hidrodinámica debida a la ramificación y la combinación del flujo varíen según las dimensiones del equipo (diámetro de ductos y espesor de canales).

Las simulaciones de CFD se realizaron en el software comercial Ansys® R19.0. El sistema simulado en 3D consta de un ducto con tres uniones (**Figura 3-9 A y Figura 3-9 B**), es decir, tres ramificaciones (o tres combinaciones según las condiciones de entrada y de

salida del fluido), bajo el supuesto de que 3 uniones permiten analizar el efecto de la ramificación manteniendo un costo computacional razonable. Es importante mencionar que un sistema de un ducto y una unión no consideraría adecuadamente los efectos de interés, sino que representaría una pérdida por un codo de 90° con cambio de área de sección transversal.

Para la malla computacional (**Figura 3-9 C**) se usó un mallado multi-zona con elementos hexagonales y primas. En todas las configuraciones reportadas en el capítulo 3 y el capítulo 4 de esta tesis se mantuvo calidad ortogonal^{vii} por encima de 0.15, con la gran mayoría de elementos en calidad ortogonal de 1. Las mallas computacionales de todas las configuraciones evaluadas se mantuvieron con alrededor de 1.2×10^6 nodos y 1.1×10^6 elementos, con mayor densidad de elementos en la zona de ramificación, tal y como se muestra en la vista ampliada de la malla en la **Figura 3-9 C**.

Se usó el módulo de “Fluent” de Ansys® R19.0 para resolver las ecuaciones de continuidad y de momentum (Ec. (3-63) y Ec. (3-64), respectivamente) para un fluido incompresible y flujo newtoniano en estado estacionario. No se consideraron modelos de turbulencia, ya que el régimen de flujo en un equipo de RED es laminar [114].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (3-63)$$

$$\rho \vec{u} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \mu \nabla^2 \vec{u} \quad (3-64)$$

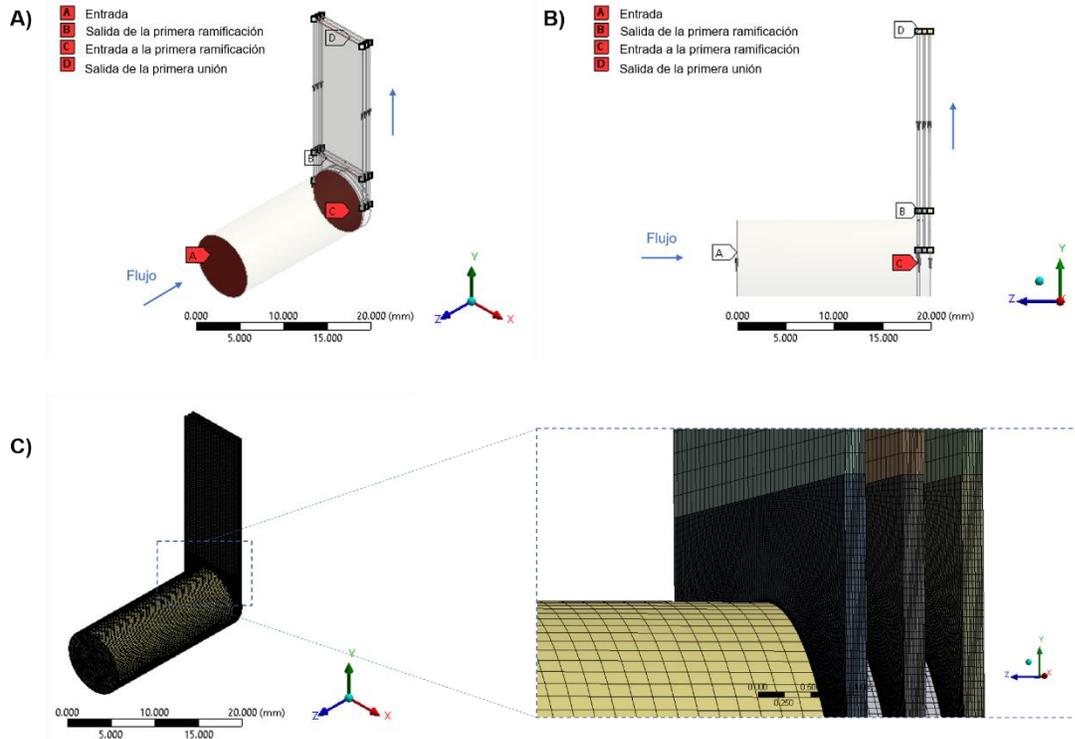
Donde u es la velocidad, ρ la densidad del fluido, p la presión del fluido y μ la viscosidad dinámica.

Para el acople presión-velocidad se usó el modelo SIMPLEC (siglas inglés para el modelo “*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Consistent*” [133]), que es recomendado para casos relativamente simples de flujo laminar [134]. Similarmente se usaron opciones estándar para la discretización espacial: Mínimos cuadrados basado en

^{vii} Medición de calidad de malla computacional que toma valores de 0 a 1 para cada elemento, siendo 1 la mejor calidad posible.

la celda para el gradiente, de segundo orden para la presión y de segundo orden “*upwind*” para el momentum.

Figura 3-9. Sistema de simulación en Ansys® Fluent R19.0 para ramificación de flujo. **A)** Vista isométrica de la geometría. **B)** Vista lateral de la geometría. **C)** Vista isométrica y vista ampliada de la malla computacional usada en la simulación.



En todas los casos se usó el agua como fluido con sus propiedades a temperatura ambiente. Para determinar la convergencia de la simulación se estableció un valor de 1×10^{-6} en la continuidad y la velocidad. Adicionalmente, se monitoreó que la solución convergiera hacia un valor estable respecto a la velocidad y la presión medida en la primera ramificación (ver **Figura 3-9**), y que se cumpliera el balance de masa entre la entrada y la salida.

La condición de frontera en la entrada para todas las simulaciones fue la velocidad del fluido en el ducto, mientras que a la salida se fijó la presión de salida igual a la presión atmosférica en las tres ramificaciones. No se tuvieron en cuenta los efectos de pared.

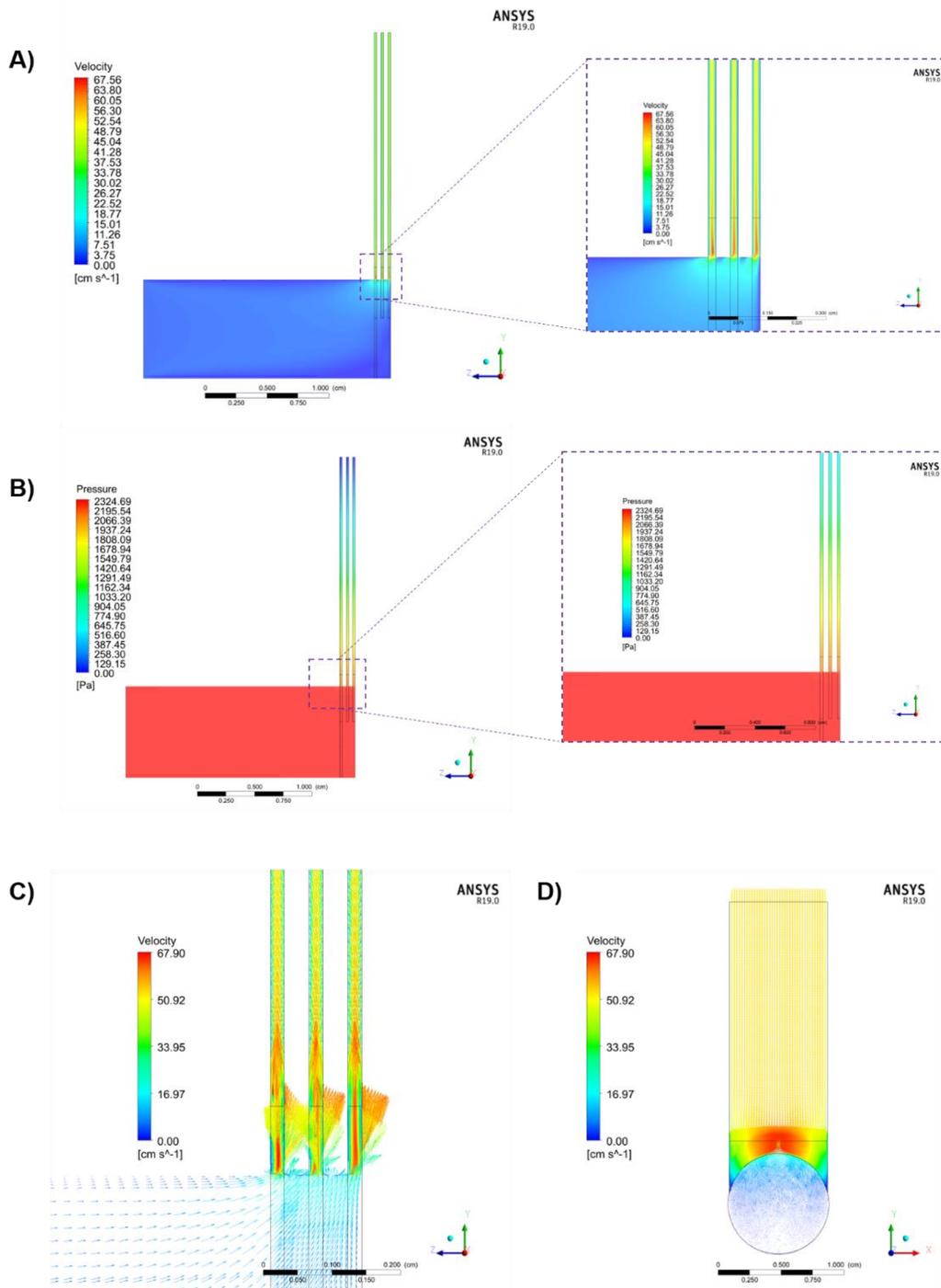
La caída de presión debida a la ramificación se calculó como la diferencia de presión estática en la entrada y en la salida de la ramificación^{viii} (**Figura 3-9 A y Figura 3-9 B**). Es importante notar que este método arroja un valor de presión, es decir, se obtiene directamente Δp_{br} para unas condiciones establecidas. Al simular una misma geometría con diferentes flujos (velocidades) de entrada, se pueden encontrar correlaciones entre la caída de presión y algunos parámetros del sistema. En [46] relacionan el coeficiente de pérdida hidrodinámica con el cociente de flujos entre el ducto y la unión para resultados experimentales obtenidos con agua destilada, sin embargo, este enfoque pierde precisión si se pretendiera usar los resultados para un fluido distinto a agua, por ejemplo, soluciones de NaCl.

Los resultados de la simulación de CFD para las dimensiones del equipo descrito en [24] y nombrado por los autores como “F0.2” se muestran en la **Figura 3-10**. La simulación se realizó con un flujo de entrada de $18 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, equivalente a una velocidad promedio de $0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ en el canal del equipo “F0.2”.

El perfil de velocidad en el plano YZ que corta la geometría en centro del ducto (**Figura 3-10 A**) muestra que el fluido aumenta su velocidad una vez cambia el área de sección transversal, alcanzando un valor máximo en la ramificación. Cabe destacar que en este caso en particular el valor máximo corresponde a una magnitud más de 100 veces mayor a la velocidad de entrada. Similarmente, el perfil de presión en el plano YZ que corta la geometría en centro del ducto (**Figura 3-10 B**) muestra que la presión disminuye progresivamente desde la entrada hasta las salidas.

^{viii} En esta tesis se definió la arbitrariamente salida de la ramificación a 1 mm del inicio la unión.

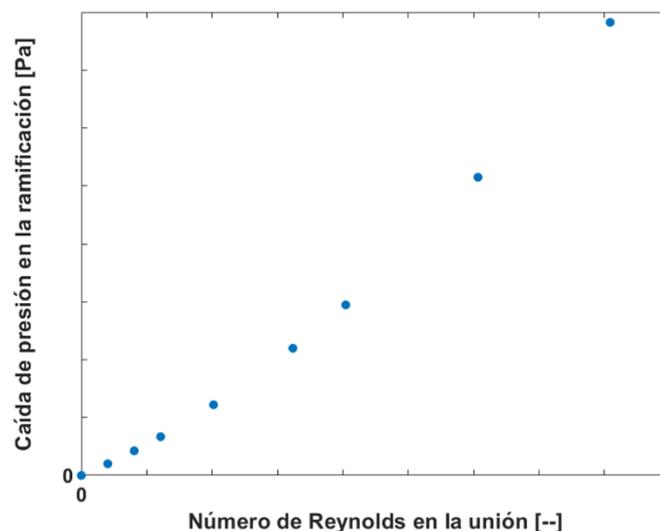
Figura 3-10. Resultados de simulación en Ansys® Fluent R19.0 para ramificación de flujo. **A)** Vista lateral de perfil de velocidad en plano central con vista ampliada en ramificación. **B)** Vista lateral de perfil de presión en plano central con vista ampliada en ramificación. **C)** Vista lateral de vectores de velocidad en el plano central. **D)** Vista frontal de vectores de velocidad en la primera unión.



En la **Figura 3-10 C** están representados los vectores de velocidad en el plano ZY que corta la geometría en centro del ducto, mientras que en la **Figura 3-10 D** están representados los vectores de velocidad en el plano XY que corta la geometría en centro de la primera unión. En ambas figuras la longitud y el color del vector son una representación de su magnitud. Se observa un cambio abrupto de velocidad debido a la disminución del área transversal en la ramificación, además, que existe una zona muerta en la parte inferior del ducto. Es de esperar que esta zona muerta aumente su volumen a medida que se aumente el flujo de entrada, por lo que la velocidad en la ramificación será mayor, ergo, la caída de presión.

Para tener una correlación aplicable a las soluciones de NaCl, se relaciona Δp_{br} con el número de Reynolds en la unión; en caso de que el diseño del empaque no tenga unión, la correlación se sigue aplicando con el Reynolds calculado con el cambio de área transversal debida a la ramificación. Los resultados de esta metodología tienen una forma general como la presentada en la **Figura 3-11**, que se pueden ajustar a un polinomio de segundo grado único para cada configuración. De este modo, los datos obtenidos con CFD se pueden integrar al modelo programado en Matlab® R2020b.

Figura 3-11. Esquema de la caída de presión en la ramificación en función del número de Reynolds en la unión.



Por último, cabe mencionar que el mismo dominio computacional y la misma configuración de solución se puede utilizar para estimar Δp_{comb} . En este caso, las entradas son las ramificaciones y la salida del fluido a la atmósfera es por ducto.

De las simulaciones realizadas para la validación del modelo (sección 3.6) se encontró que Δp_{comb} es levemente inferior a Δp_{br} , por tanto, en todos los cálculos se considera que

$$\Delta p_{br} + \Delta p_{comb} \cong 2\Delta p_{br} \tag{3-65}$$

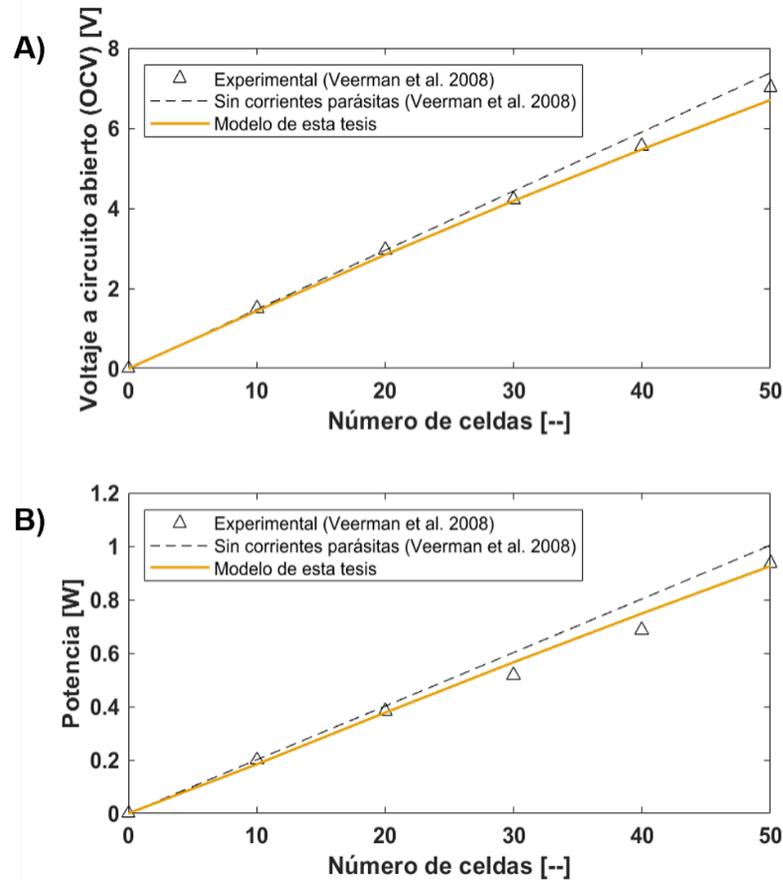
3.6 Validación del modelo

Para validar el modelo propuesto en esta tesis se usan mediciones experimentales reportadas en la literatura, las cuales fueron digitalizadas a partir de los artículos publicados usando el archivo de intercambio “GRABIT” en Matlab® R2018b [135]. Los datos de entrada del modelo para cada validación están reportados en el anexo B.

La validación del modelo para un equipo que opera con concentraciones típicas de mar y río (513 y 17 mol.m^{-3} , respectivamente) se realizó con los datos reportados por Veerman et al [24]. En la figura **Figura 3-12** se compara el voltaje a circuito abierto (OCV) y la potencia bruta reportada con las predicciones del modelo. Si bien se observa una leve desviación en algunos puntos, el modelo predice adecuadamente el efecto de las corrientes parásitas. Es importante notar que los datos experimentales no se reportan con barras de error.

Por otro lado, la validación del modelo para un equipo operando con altas concentraciones (5000 mol. m^{-3}), se realizó con base en los resultados publicados por Culcasi et al. [111], para un equipo operando con dos gradientes salinos: para el caso A y para el caso B. Esta validación se presenta en la **Figura 3-13** con base en mediciones voltaje a circuito abierto y densidad de potencia bruta obtenida en ambos casos. Los resultados indican que el modelo es capaz de predecir el comportamiento del OCV y la densidad de potencia bruta con buena precisión y dentro de los márgenes de error.

Figura 3-12. Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales de Veerman et al. (2008) en las figuras 9B y 9D [24]. **A)** Voltaje a circuito abierto. **B)** Potencia bruta.



En cuanto al modelo de caída de presión, la propuesta de esta tesis se compara con los resultados y el modelo planteado en [46], los resultados de este ejercicio se muestran en la **Figura 3-14** para varias celdas. Es importante mencionar que sólo para este caso, la caída de presión en el canal se calculó en el modelo de la tesis como en [46].

Se observa que el modelo propuesto en esta tesis sigue la tendencia de los datos experimentales, pero no se ajusta adecuadamente. Este efecto es más evidente a medida que se aumentan las celdas. Similarmente, se observa que el modelo de Pawlowski et al. también pierde precisión con mayor número de celdas, lo que sugiere que hay efectos de distribución del fluido en las celdas que no se están considerando correctamente en los modelos [46], [47], [121].

Figura 3-13. Comparación del modelo planteado en esta tesis con los resultados experimentales de Culcasi et al. (figuras 6 y 7) [111]. **A)** Voltaje a circuito abierto del equipo caso A. **B)** Voltaje a circuito abierto del equipo caso B. **C)** Densidad de potencia bruta del equipo caso A. **D)** Densidad de potencia bruta del equipo caso B.

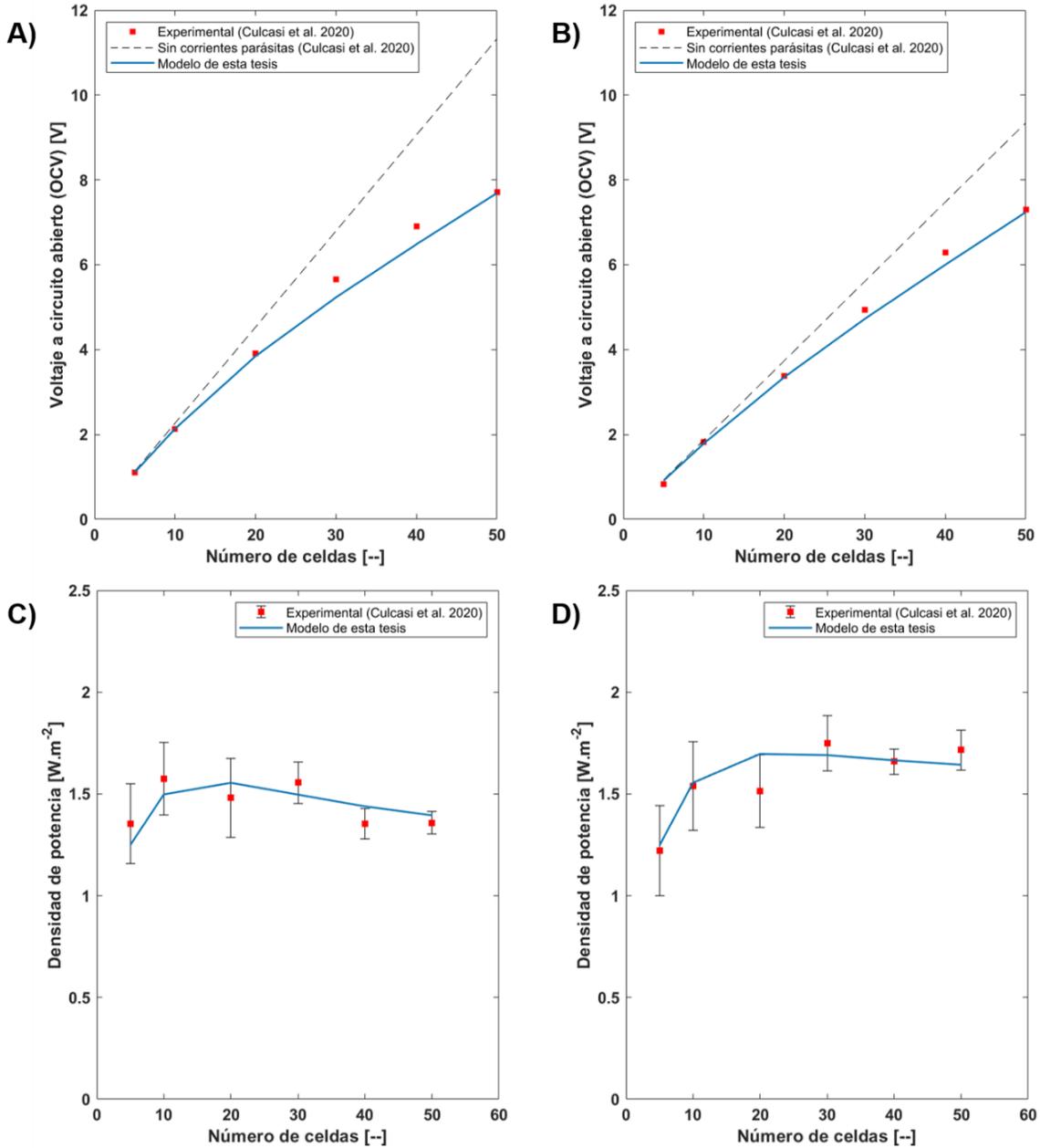
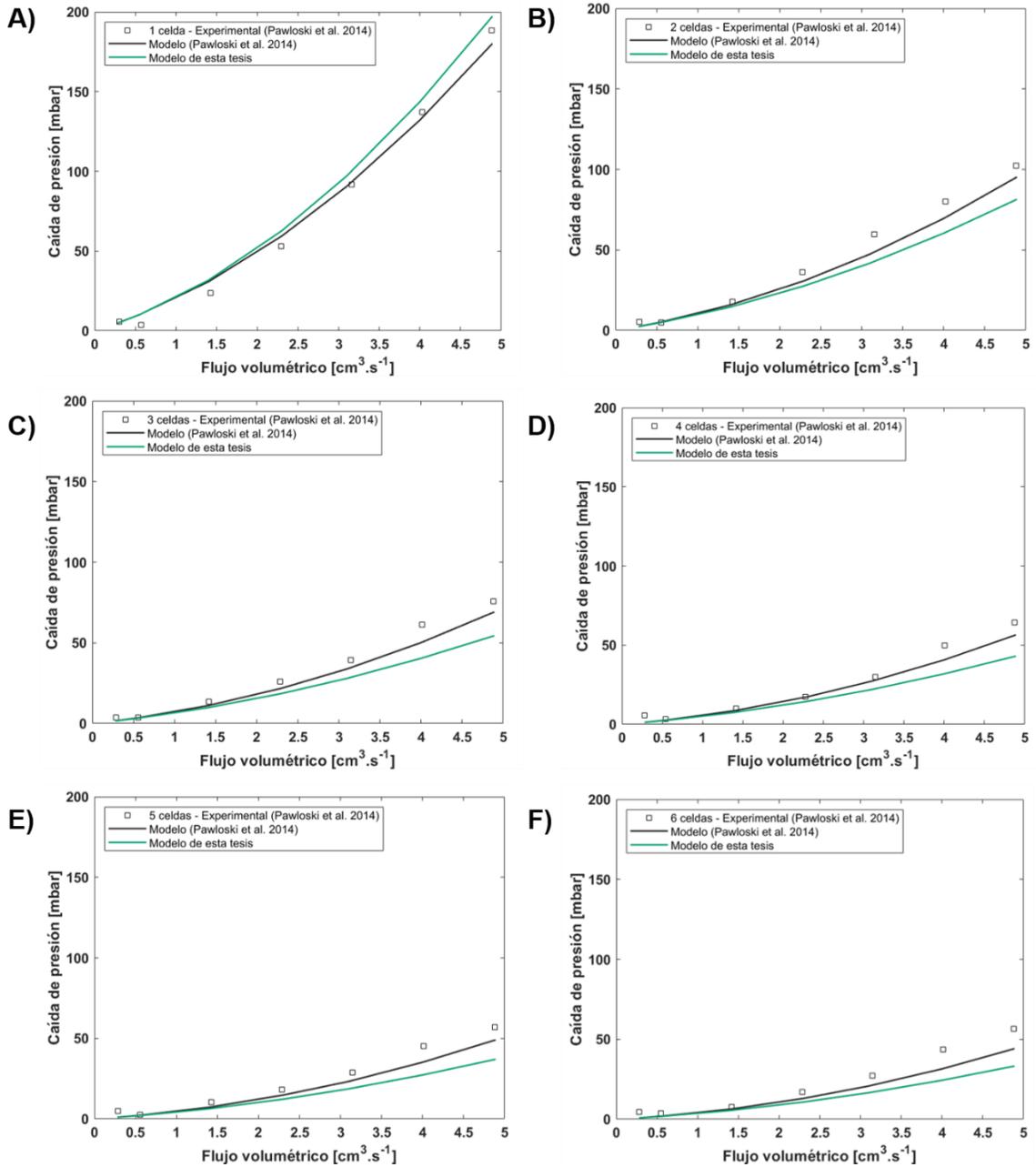
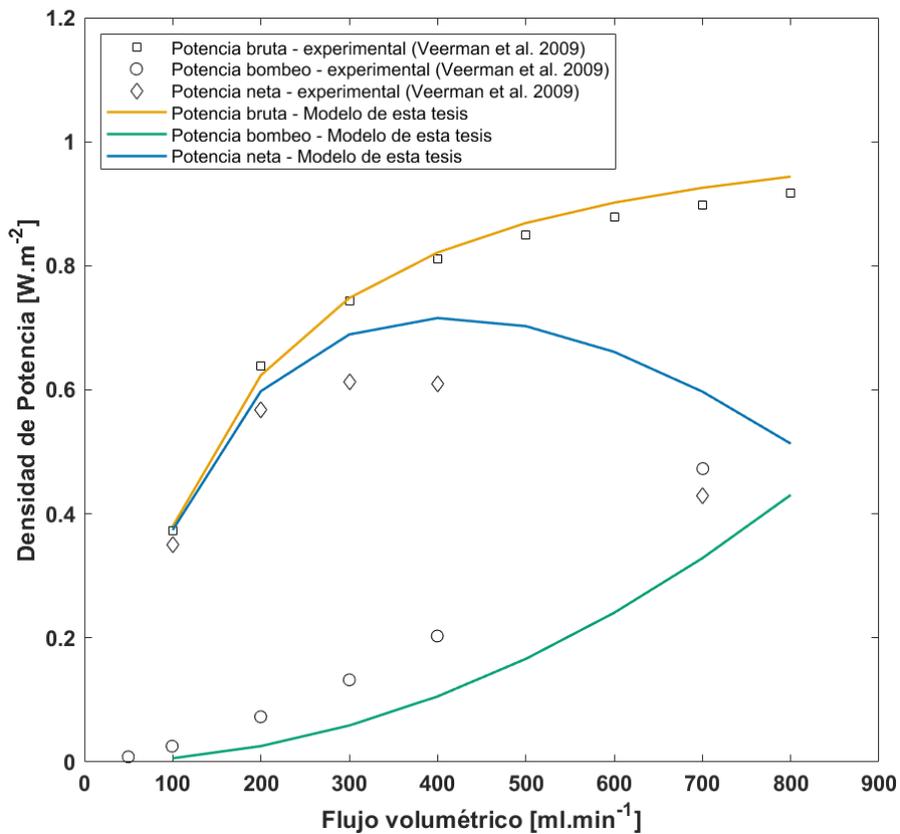


Figura 3-14. Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales y modelo de Pawłowski et al. (2014) en la figura 3 de [46]. **A)** Equipo con 1 celda. **B)** Equipo con 2 celdas. **C)** Equipo con 3 celdas. **D)** Equipo con 4 celdas. **E)** Equipo con 1 celdas. **F)** Equipo con 1 celdas.



La intención del modelo planteado en esta tesis es relacionar el modelo fenomenológico, las corrientes parásitas y las caídas de presión, lo cual se valida comparando los resultados del modelo multiescala la potencia bruta, las pérdidas de potencia por bombeo y la potencia neta experimental. Para ello, se usaron los datos reportados por Veerman et al. [47], que es uno de los artículos con mayor acogida en el campo de RED. La comparación entre la experimentación y la predicción del modelo se muestra en la **Figura 3-15**.

Figura 3-15. Comparación del modelo planteado en esta tesis con resultados experimentales de Veerman et al. (2009) en las figura 6 [47].



Se observa que el modelo fenomenológico acoplado con el de corrientes parásitas se ajusta con alta precisión a la densidad de potencia bruta experimental. Por otro lado, el modelo de pérdida de potencia de bombeo (caídas de presión) subestima las pérdidas reales, aunque sigue la misma tendencia. Lo anterior se puede deber a varios aspectos:

- Inherentes al equipo: La geometría de cada empaque (canal) es propia de cada equipo, en este caso en particular, no existe una unión ni una expansión súbita sino una expansión progresiva del flujo del fluido. Por otro lado, la forma del empaque no promueve un transporte en 1D.
- Inherentes al modelo: El modelo planteado en esta tesis depende fuertemente de las simulaciones de CFD y de la caída de presión en el canal. Las primeras no están validadas debido a que, como se explicó en la sección 3.3.2, existen muy pocos estudios experimentales de caídas de presión en RED, mientras que la segunda se basa en el trabajo de [59], que fue realizado para un espaciador con características en específico, de las cuales no se tiene certeza si son las mismas que las del espaciador usado por Veerman et al. (2009) [47]. Adicionalmente, los resultados de [47] corresponden a la experimentación con un equipo de 50 celdas, por lo que la distribución del flujo podría no ser homogénea y afectar el cálculo de la caída de presión ya que para ello se usan las características de la primera celda, bajo el supuesto de que existe una distribución homogénea del flujo.

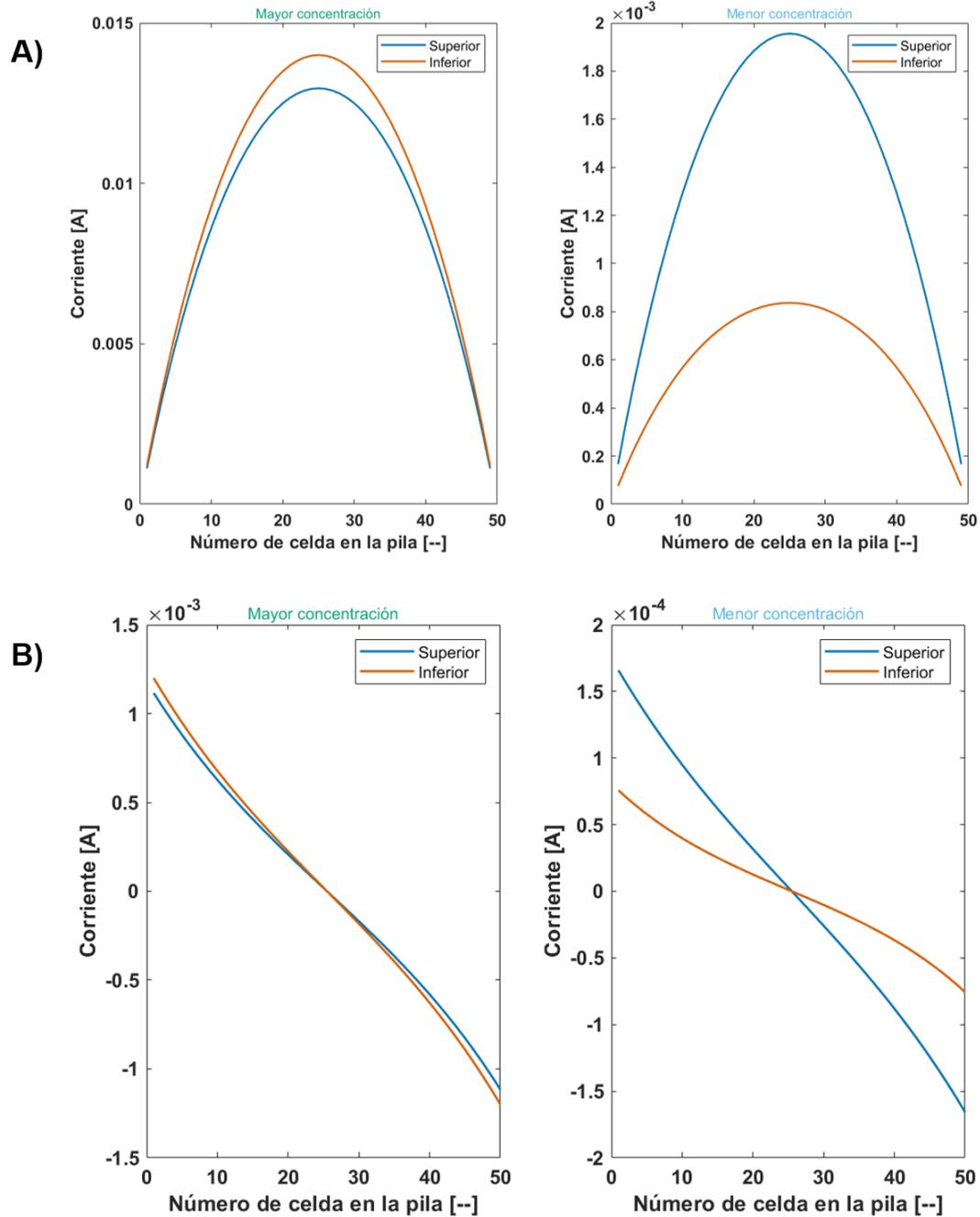
Por otro lado, en el modelo que se tomó de referencia [46] pueden existir vacíos asociados a los avances en la teoría de micro fluidos y el flujo laminar [130], los cuales se ven reflejados en las capacidades predictivas del modelo.

A pesar de lo anterior, vale la pena comentar sobre los efectos de las corrientes parásitas de cada pérdida menor descrita por el modelo. En la **Figura 3-16** y la **Figura 3-17** se muestran las corrientes parásitas y las caídas de presión desglosadas para un flujo de $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Respecto a las corrientes parásitas, en la **Figura 3-16** se distinguen entre inferiores y superiores, para diferenciar la zona de distribuidores y de colectores, respectivamente, en una operación en co-corriente. Se observa que la mayor corriente parásita del equipo está en los ductos (**Figura 3-16. A**) de la solución de mayor concentración y que el cambio de magnitud entre los distribuidores y colectores es bajo; además, existe un aumento de corriente en el colector respecto al distribuidor de la solución de menor concentración, lo cual se asocia al aumento de conductividad por el intercambio de iones. Las corrientes parásitas laterales de los canales (**Figura 3-16. B**) presentan un comportamiento similar

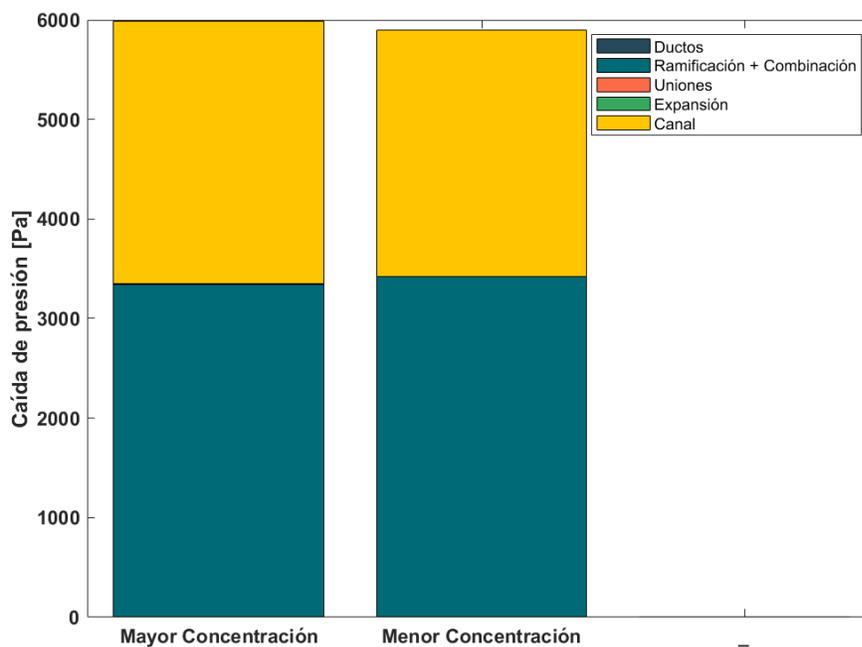
a las corrientes de los ductos, pero su magnitud es menor. Los resultados de corrientes parásitas son consecuentes con los análisis de [24], [25], [111],

Figura 3-16. Corrientes parásitas en **A) Ductos. B) Canales** (corrientes laterales). Para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ en la condición de potencia máxima.



Con base en la **Figura 3-17**, las caídas de presión determinantes en el equipo de RED están asociadas a los canales, la ramificación y la combinación del flujo. Lo anterior es consecuente con los análisis de [46], [47]. También se observa que la caída de presión es mayor en la solución de mayor concentración, esto se relaciona, principalmente, con que esta solución es más densa y viscosa.

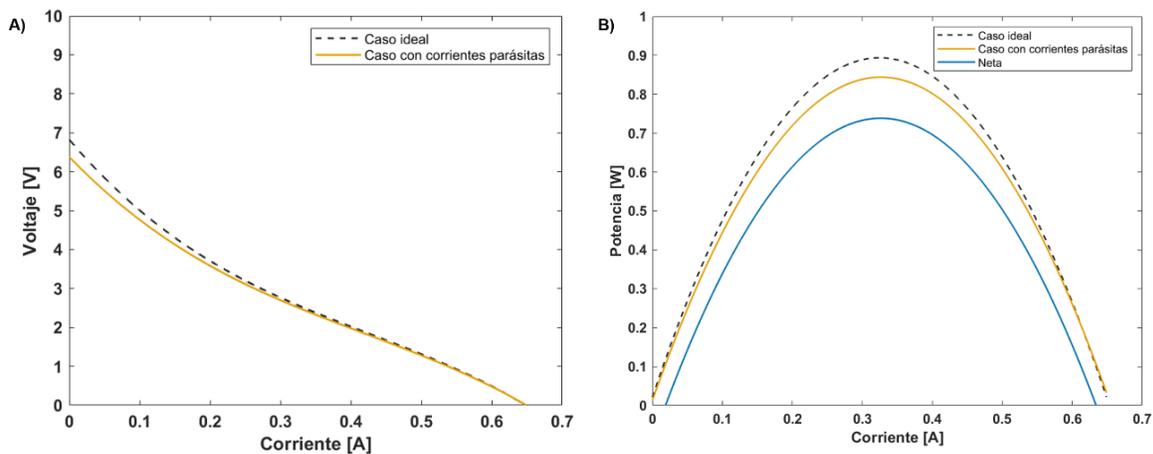
Figura 3-17. Caída de presión desglosada por cada una de las pérdidas menores planteadas en el modelo, para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ en la condición de potencia máxima.



Un último análisis del modelo planteado en la tesis se hace con base en las variables eléctricas. El modelo fenomenológico se resuelve fijando una resistencia externa, cuando este proceso se realiza con diferentes resistencias externas, se pueden obtener curvas de polarización y curvas de potencia como se muestra en la **Figura 3-18 A** y **Figura 3-18 B**, respectivamente. En la **Figura 3-18 A** se observa una curva típica de una batería con pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por transporte de masa [136]. Como es de esperarse, las corrientes parásitas tienen mayor efecto en las zonas de activación y óhmica, ya que es donde controla el transporte de carga.

La curva de polarización de la **Figura 3-18 B** muestra la respuesta de la potencia en función de la corriente. El máximo de potencia se logra cuando la resistencia del equipo es igual a la resistencia externa [103], que es en un voltaje cercano a la mitad del OCV [111]. La diferencia entre la curva de potencia bruta real (caso con corrientes parásitas) y la curva de potencia neta son las pérdidas de potencia asociadas al bombeo.

Figura 3-18. Curvas de **A) Polarización.** **B) Potencia.** Para el equipo de Veerman et al. (2009) [47] operando a $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.



3.7 Discusión de las capacidades predictivas del modelo

En este capítulo se planteó un modelo multiescala para el diseño de un equipo de RED, el cual acopla la fenomenología del equipo a escala de celda, y el efecto de corrientes parásitas y caídas de presión a escala de pila. En general, los modelos de RED publicados se usan para determinar condiciones de operación de un equipo en particular y su uso en el diseño se limita, principalmente, a determinar el ancho, largo y espesor del canal, o el número de celdas [26], [50], [59], [103], [105], [127], [128].

El planteamiento de esta tesis es novedoso en el campo de RED, ya que, además de tener la capacidad de los modelos publicados previamente, profundiza en otros aspectos como las dimensiones y el número de ductos, y, a diferencia de los modelos multiescala más robustos [25], [111], incluye ecuaciones analíticas de caída de presión en diferentes

accesorios y correlaciones obtenidas con CFD para la determinación de caídas de presión en ramificaciones y combinaciones en función del número de Reynolds.

En cuanto a las particularidades del modelo, en esta tesis se propuso la dispersión axial como un fenómeno que podría afectar el voltaje generado en la celda, sin embargo, de las simulaciones realizadas se encontró que tiene un impacto irrelevante (menor al 0.1% en el voltaje), incluso a velocidades bajas ($\sim 0.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) para la operación de un equipo de RED. Esto se debe a que, para las condiciones de operación típicas, la velocidad del transporte de iones por difusión molecular en la dirección del flujo es mínima en comparación con la del transporte advectivo.

De la sección 3.6, el modelo permite predecir con alta precisión la potencia bruta de diferentes equipos operando a diferentes concentraciones, sin embargo, subestima las caídas de presión en el equipo y, por tanto, sobrestima la potencia neta obtenida. A pesar de lo anterior, el modelo se puede mejorar a medida que se llenen los vacíos teóricos en la estimación de pérdidas menores en RED.

También se encontró que las capacidades predictivas del modelo aumentan al considerar los efectos de la concentración en la permselectividad, resistencia eléctrica de las membranas y permeabilidad de las membranas.

A modo de resumen y comparación, en la **Tabla 3-1** y la **Tabla 3-2** se presentan las características de algunos modelos publicados en la literatura de RED y el modelo propuesto en esta tesis. Dichas tablas fueron adaptadas de [128].

Tabla 3-1: Resumen de características de algunos de los modelos planteados en la literatura de RED y el modelo de esta tesis, respecto a la escala de celda.

Referencia	Dominio computacional	Balance de masa	Transporte de masa		Sobrepotenciales y efectos no ideales	Resistencias y permselectividad de membranas
			Sales - iones	Agua		
Veerman et al. (2011) [103]	1D	$C(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y)$	$R_{sol}(C)$ R_{IEM} α_{IEM}
Tedesco et al. (2015) [25]	1D 3D (CFD)	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$ $J_{eosm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y)$	$R_{sol}(C, T)$ $R_{IEM}(C, T)$ $\alpha_{IEM}(C, T)$
La Cerva et al. (2017) [59]	1D 3D (CFD)	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$ $J_{eosm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y)$	$R_{sol}(C, T),$ $R_{IEM}(C)$ α_{IEM}
Ortíz-Imedio et al. (2019) [105]	1D	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y),$	$R_{sol}(C, T),$ R_{IEM} α_{IEM}
Gómez Coma et al. (2019) [109]	1D	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y)$	$R_{sol}(C, T),$ $R_{IEM}(C)$ α_{IEM}
Ortíz-Martínez et al. (2020) [127]	1D	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y),$	$R_{sol}(C, T),$ R_{IEM} α_{IEM}
Culcasi et al. (2020) [111]	1D 3D (CFD)	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$ $J_{eosm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y)$	$R_{sol}(C, T),$ $R_{IEM}(C)$ $\alpha_{IEM}(C)$
Tristán [128]	1D	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y)$	$R_{sol}(C, T),$ $R_{IEM}(C)$ α_{IEM}
Esta tesis	1D 3D (CFD)	$C(y)$ $\dot{V}(y)$	$J_{coul}(y)$ $J_{mig}(y)$	$J_{osm}(y)$ $J_{eosm}(y)$	$\eta_{\Delta C}(y), \eta_{BL}(y),$ $\eta_{ax}(y)$	$R_{sol}(C, T),$ $R_{IEM}(C)$ $\alpha_{IEM}(C)$

Tabla 3-2: Resumen de características de algunos de los modelos planteados en la literatura de RED y el modelo de esta tesis, respecto a corrientes parásitas y caídas de presión.

Referencia	Dominio computacional	Corrientes parásitas	Caída de presión	Distribución del fluido en las celdas
Veerman et al. (2011) [103]	1D	--	Equipo ^{exp}	Homogénea
Tedesco et al. (2015) [25]	1D 3D (CFD)	Ducto Lateral del canal	Equipo ^{exp}	No homogénea
La Cerva et al. (2017) [59]	1D 3D (CFD)	--	Canal ^{v,sp,pm}	Homogénea
Ortíz-Imedio et al. (2019) [105]	1D	--	--	Homogénea
Gómez Coma et al. (2019) [109]	1D	--	--	Homogénea
Ortíz-Martínez et al. (2020) [127]	1D	--	Equipo ^{exp}	Homogénea
Culcasi et al. (2020) [111]	1D 3D (CFD)	Ducto Unión Lateral del canal	--	Homogénea
Tristán [128]	1D	--	Canal ^{sp}	Homogénea
Esta tesis	1D 3D (CFD)	Ducto Unión Lateral del canal	Ductos, unión, ramificación, canal ^{sp} , combinación.	Homogénea

^v Canal vacío, ^{sp} Espaciador, ^{pm} Membrana corrugada, ^{exp} Experimental.

4. Sistema integrado de electrodiálisis inversa y desalinización

La desalinización de agua de mar es un proceso ampliamente conocido en el mundo y que en varias regiones es crucial para la obtención de agua dulce en comunidades costeras. La tecnología más utilizada para este fin es la ósmosis inversa (SWRO) [11], [128], que consume $\sim 3 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ de agua desalinizada [137] y genera 1.5 m^3 de salmuera por cada m^3 desalinizado [11]; por tanto, tiene un impacto ambiental inherente a su operación, aunado al que se puede asociar a la fuente de energía usada para el proceso de desalinización.

En línea con la búsqueda de alternativas que permitan hacer de la desalinización un proceso cada vez más sostenible, en 2010 se propuso el uso de sistemas híbridos en los que se recupere energía de los efluentes del proceso de desalinización SWRO a partir de tecnologías que aprovechen el gradiente salino (por ejemplo: PRO o RED) [15].

A partir de esta idea, se han desarrollado plantas piloto en Japón y Corea basadas en la combinación SWRO-PRO [15], [84], [138]–[140]. También se ha analizado la termodinámica involucrada en la recuperación energía mediante sistemas híbridos [141], y se han estudiado diferentes configuraciones del proceso ubicando tecnologías de SGE antes o después de la desalinización [138], [142]–[144].

Para el caso particular de SWRO-RED, se han publicado estudios del comportamiento de la unidad de RED antes o después de la desalinización, los cuales sugieren que esta aproximación podría reducir sustancialmente la energía consumida en la desalinización, además de disminuir los impactos ambientales de la descarga de aguas altamente salobres [145]. También se resalta el incremento de temperatura como un factor importante para aumentar la recuperación de energía en aguas altamente concentradas [146].

Recientemente, Chen et al. [30] publicaron un diseño novedoso de un sólo equipo que desaliniza agua de mar y recupera energía mediante RED, estos describieron su propuesta como un equipo integrado internamente. En ese sentido, es oportuno aclarar que, si la desalinización y la recuperación de energía se realizan en equipos distintos, se trata de un sistema integrado externamente.

Es importante resaltar que los modelos usados en las simulaciones de SWRO-RED omiten los aspectos discutidos en la sección 3.7, [128], [145], principalmente, excluyen las corrientes parásitas, que son un fenómeno clave en el equipo RED a escala industrial y operando con soluciones de alta concentración [24], [111]. Por tanto, es pertinente actualizar y mejorar las simulaciones a medida que se aumenta la rigurosidad de los modelos.

En este capítulo se presenta un estudio de la recuperación de energía eléctrica del efluente de la desalinización de agua de mar por ósmosis inversa (SWRO), usando un equipo de Electrodiálisis Inversa (RED). Para ello se simula un equipo genérico con área geométrica $0.4 \times 0.4 \text{ m}^2$, y se varían parámetros y dimensiones como el número de celdas, el diámetro de los ductos y el espesor de los compartimientos. En total se analizan 18 casos diferentes desde el punto de vista de eficiencias y densidades de potencia.

Este capítulo aplica en el análisis termodinámico presentado en el capítulo 2 y el modelo mutiescala validado en el capítulo 3 para un gradiente salino entre soluciones de NaCl de 171 y 1000 mol.m^{-3} , correspondientes a concentraciones de un agua salobre y de un efluente de una planta de desalinización por ósmosis inversa [11].

La exergía disponible a la entrada \dot{G}_{in} [W] y a la salida \dot{G}_{out} [W] del equipo de RED se calcula a partir de las Ecs. (4-1) y (4-2), respectivamente, que son análogas a la Ec. (2-16). En este caso, el cálculo se hace a partir de las propiedades de flujo: Flujo molar \dot{n} [mol.s^{-1}] y flujo volumétrico \dot{V} [$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$]. Al igual que en el capítulo 2, los sufijos H , L , B , 1 y 2 hacen referencia a la solución de mayor concentración, la solución de menor concentración, la solución de concentración intermedia, el solvente y el soluto, respectivamente.

$$\dot{G}_{in} = R_g T \left\{ \dot{n}_{1,H,in} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) + \dot{n}_{1,L,in} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) + v \dot{n}_{2,H,in} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + v \dot{n}_{2,L,in} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right\} \quad (4-1)$$

$$\dot{G}_{out} = R_g T \left\{ \dot{n}_{1,H,out} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,H}} \right) + \dot{n}_{1,L,out} \ln \left(\frac{a_{1,B}}{a_{1,L}} \right) + v \dot{n}_{2,H,out} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,H}} \right) + v \dot{n}_{2,L,out} \ln \left(\frac{a_{2,B}}{a_{2,L}} \right) \right\} \quad (4-2)$$

El cálculo de la exergía realizó siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2 y el **Anexo A** para el cálculo con soluciones reales. El resultado de este proceso indica que para el para 171 y 1000 mol.m⁻³ \dot{G}_{in} equivale a 0.421 kWh.m⁻³, que es comparable con lo que se podría obtener con mar y río; sin embargo, si no se disminuye el requerimiento energético de la SWRO (~ 3 kWh.m⁻³), el máximo teórico que se puede recuperar del gradiente salino entre el agua salobre y la salmuera resultante de SWRO es el alrededor del 14% de la energía gastada en la desalinización. Si se considerara agua dulce (17 mol.m⁻³), la energía disponible sería de 0.698 kWh.m⁻³, y corresponde al 23% de la energía gastada en la desalinización.

Para el análisis, la evaluación del equipo de RED se hace con base en la eficiencia bruta χ_{gross} [--], la eficiencia neta χ_{net} [--] y la eficiencia termodinámica $\chi_{thermodynamic}$ [--], que corresponden, respectivamente, a la porción de la exergía de entrada que se aprovecha en el equipo (Ec. (4-3)), la porción de exergía de entrada que aprovecha el sistema completo, es decir, el balance entre lo que se aprovecha y lo que se gasta en el bombeo (Ec. (4-4)), y la eficiencia interna del equipo (Ec. (4-5)) [98].

$$\chi_{gross} = \frac{P_{gross}}{\dot{G}_{in}} \quad (4-3)$$

$$\chi_{net} = \frac{P_{net}}{\dot{G}_{in}} \quad (4-4)$$

$$\chi_{thermodynamic} = \frac{P_{gross}}{\dot{G}_{in} - \dot{G}_{out}} \quad (4-5)$$

Adicionalmente, es importante determinar la magnitud de las pérdidas internas irreversibles del equipo $\dot{G}_{dissipated}$ en [W].

$$\dot{G}_{dissipated} = \dot{G}_{in} - P_{gross} - \dot{G}_{out} \quad (4-6)$$

El estudio paramétrico de este capítulo se resume en la **Tabla 4-1**, mientras que las características y entradas del modelo multiescala (capítulo 3) se muestran en la **Tabla 4-2**.

Tabla 4-1: Parámetros que se variaron para el estudio del diseño del equipo de RED para su aplicación en sistemas con salmuera de desalinización.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Número de celdas	100	--	N
	500		
Espesor de canal	2.0×10^{-4}	m	$\delta_H = \delta_L$
	2.7×10^{-4}		
	3.3×10^{-4}		
Diámetro de los ductos (Inferiores y superiores)	6.35×10^{-4}	m	d_{mani}
	9.525×10^{-4}		
	1.27×10^{-4}		

Tabla 4-2: Parámetros utilizados en el equipo genérico de RED usado para la evaluación de su aplicación en sistemas con salmuera de desalinización.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Temperatura de las soluciones	25	°C	T
Concentración molar de la solución de mayor concentración	1000	mol.m^{-3}	C_H
Concentración molar de la solución de menor concentración	171	mol.m^{-3}	C_L
Longitud del canal	0.4	m	l_{ch}
Ancho del canal	0.4	m	b_{ch}

Tabla 4-2 (Continuación): Parámetros utilizados en el equipo genérico de RED usado para la evaluación de su aplicación en sistemas con salmuera de desalinización.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Área activa de una membrana	0.16	m ²	A_m
Espesor membrana aniónica	1.25×10^{-4}	m	δ_{AEM}
Espesor membrana catiónica	1.35×10^{-4}	m	δ_{CEM}
Porosidad del espaciador	0.825	--	N
Ángulo de ataque del flujo al espaciador	45	°	--
Permselectividad de la membrana aniónica	Función de c_H y c_L [111]	--	α_{aEM}
Permselectividad de la membrana catiónica	Función de c_H y c_L [111]	--	α_{CEM}
Resistencia de la membrana aniónica	Función de c_H y c_L [111]	$\Omega \cdot m^2$	R_{AEM}
Resistencia de la membrana catiónica	Función de c_H y c_L [111]	$\Omega \cdot m^2$	R_{CEM}
Difusividad del NaCl en la membrana aniónica	4.52×10^{-12}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,AEM}$
Difusividad del NaCl en la membrana catiónica	4.52×10^{-12}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,CEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana aniónica	2×10^{-14} [61]	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,AEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana catiónica	2×10^{-14} [61]	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,CEM}$
Velocidad lineal de la solución de mayor concentración	0.01	m·s ⁻¹	v_H
Resistencia del circuito electroquímico	50	$\Omega \cdot m^2$	R_{bl}

4.1 Análisis termodinámico: Exergía y eficiencia

Para el análisis exergético, es importante aclarar que la exergía que entra es proporcional al flujo volumétrico de entrada. Como en los análisis se fija la velocidad ($1 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), el flujo de volumétrico deberá ser mayor para canales con mayor espesor, consecuentemente, la exergía que entra es mayor. Además, el número de ductos (inferiores y colectores) de cada solución (7 para los diámetros 6.34×10^{-4} y 9.525×10^{-4} m, y 6 ductos para el caso 1.27×10^{-4} m) se estableció procurando la validez del modelo 1D.

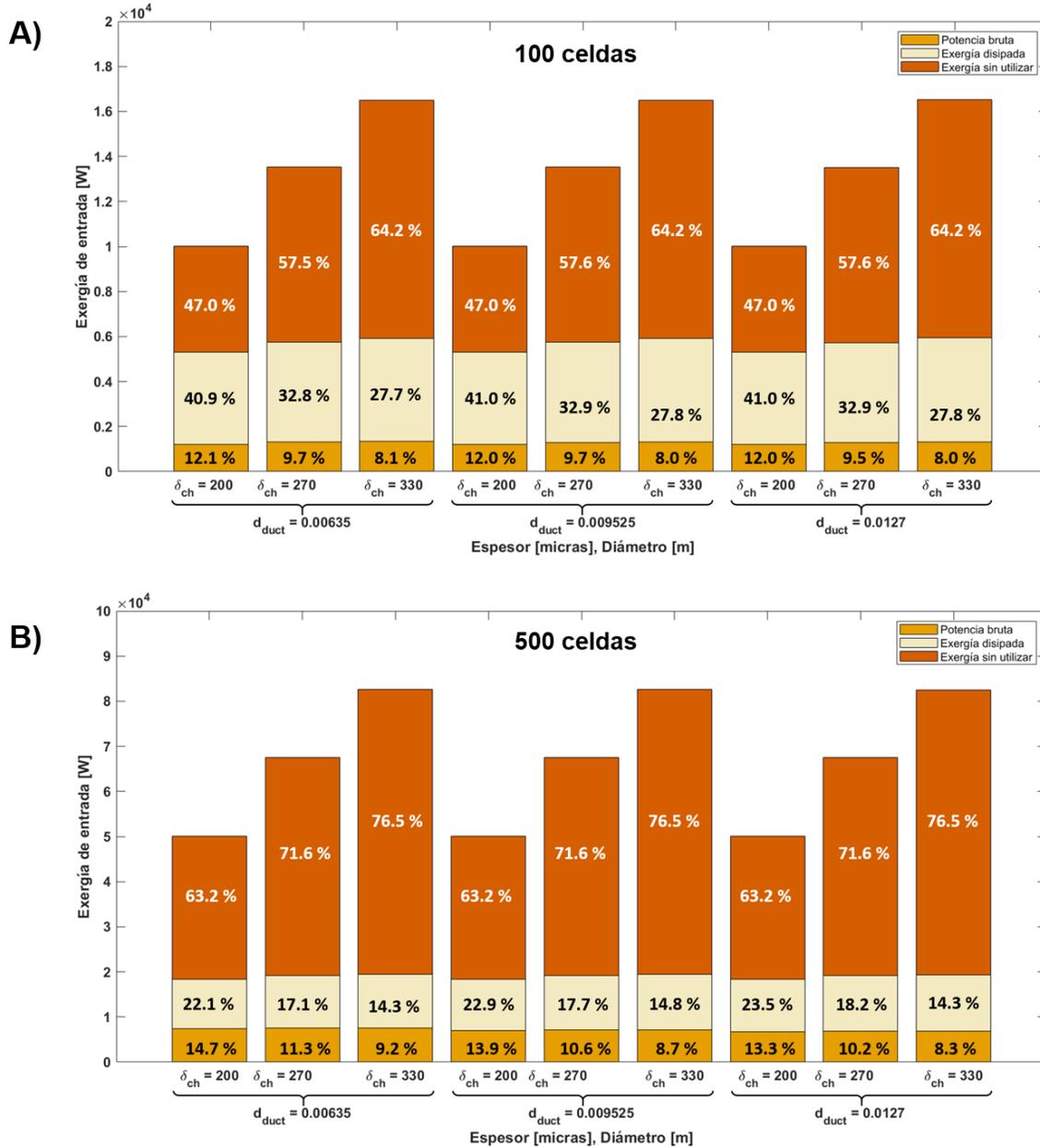
En la **Figura 4-1 A)** y **Figura 4-1 B)** se desglosa la exergía de entrada en la potencia bruta generada, la exergía disipada y la exergía que no se utilizó en el equipo (la que sigue disponible en las corrientes de salida), para el caso de 100 y 500 celdas, respectivamente.

En ambos casos de la **Figura 4-1** (100 celdas y 500 celdas), se observa que la magnitud de la potencia bruta es similar, independiente del espesor del canal o el diámetro del ducto, sin embargo, su porcentaje respecto a la exergía de entrada disminuye con el aumento del espesor del canal, ya que, como se explicó previamente, se debe suministrar más fluido para mantener una velocidad constante en un canal de mayor espesor, es decir, aumenta la energía disponible.

Por otro lado, se observa que, para todos los diámetros y en ambos números de celdas, la cantidad de exergía disipada aumenta con el espesor del canal, lo cual sugiere que existen irreversibilidades comunes en el equipo y otras irreversibilidades que dependen de este parámetro. Las primeras se asocian a las membranas, ya que permiten el paso de co-iones y agua, ergo, se disminuye la posibilidad de convertir el gradiente salino en trabajo (ver capítulo 2) [61], [98], mientras que las segundas se atribuyen al aumento de la resistencia del canal debido al espesor mayor (ver Ec. (3-27)) [103].

También se encontró que, para un mismo espesor de canal, la exergía disipada aumenta con el diámetro del ducto. Si bien es un efecto mínimo, es esperable porque existen corrientes parásitas en los ductos que son función de su diámetro. El efecto del diámetro del ducto en la exergía disipada es despreciable respecto al del espesor del canal. Lo anterior muestra que desde el diseño del equipo se puede reducir la cantidad de exergía disipada con el uso de espaciadores de menor espesor.

Figura 4-1. Desglose de la exergía de entrada en: Potencia bruta generada, exergía disipada y exergía sin utilizar (efluente) para el equipo genérico de: **A)** 100 celdas **B)** 500 celdas.

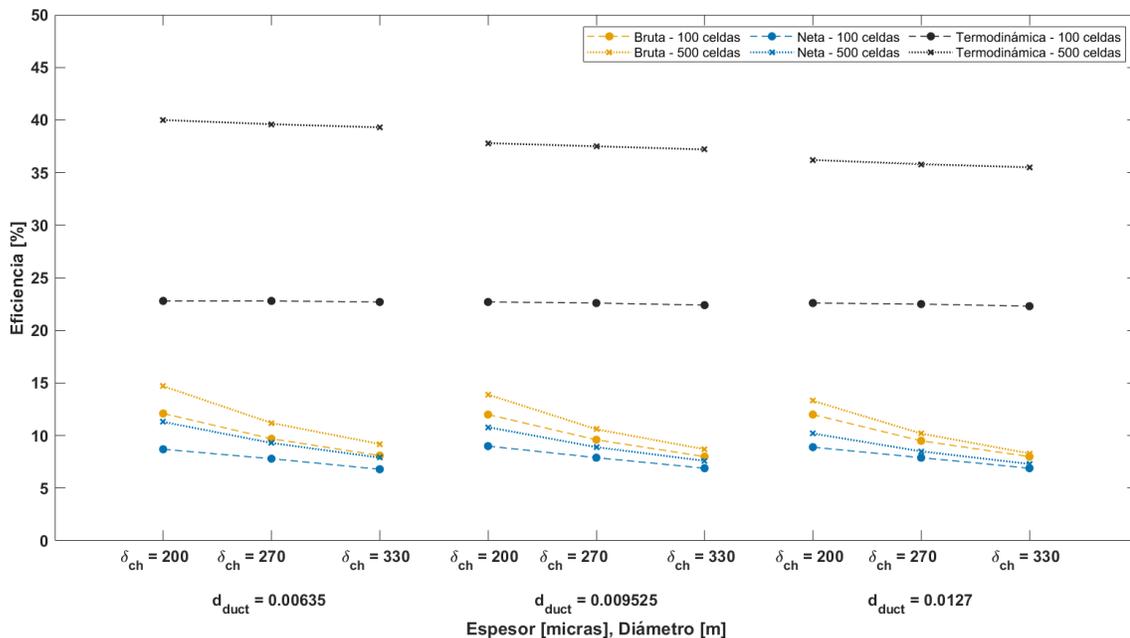


Adicionalmente, se observa que el porcentaje de exergía sin utilizar (remanente en los efluentes del equipo) es mayor para el caso de 500 celdas, independiente del diámetro o el espesor de los canales (**Figura 4-1 B**). Eso indica que el equipo aprovecha menos cantidad de recurso conforme se aumenta el número de celdas, y se explica desde la

termodinámica (ver sección 2.4) y las corrientes parásitas (ver sección 3.3.1, **Figura 3-12** y **Figura 3-13**): En un equipo en el que existen corrientes parásitas, parte de la disminución del gradiente de potencial químico que ocurre en las membranas se contrarresta con el movimiento de un ion impulsado por el gradiente de potencial eléctrico, por tanto, este último ion gastó energía en moverse y, además, permanece en la misma fase, es decir, no aporta a la reducción del gradiente de potencial químico. Visto de otro modo, al existir caminos - diferentes a las membranas - por los que los iones pueden disminuir su gradiente de potencial electroquímico, el intercambio de iones impulsados por el gradiente de potencial químico entre las soluciones va a ser menor, por tanto, el cambio de concentraciones (actividad) también lo será, ergo, el cambio de concentración entre la entrada y la salida de un equipo en el que existen corrientes parásitas es menor al cambio de concentración que ocurren en un equipo sin corrientes parásitas. En este sentido, y en concordancia con la relación de la Ec. (2-30), hay mayor exergía disponible en la salida del equipo de 500 celdas que en el de 100.

Las eficiencias bruta, neta y termodinámica (Ecs. (4-3) a (4-5)) para cada combinación de celdas, diámetro y espesor de canal se muestran en la **Figura 4-2**.

Figura 4-2. Eficiencias: bruta, neta y termodinámica para el equipo genérico con 100 y 500 celdas.



Se observa que la eficiencia bruta y neta disminuyen con el aumento del espesor del canal, y es una tendencia igual para todos los diámetros, independiente del número de celdas. Esto se debe a que el flujo es mayor con el espesor (para una velocidad fija), y la potencia obtenida no tiene la misma proporcionalidad. Por otro lado, la eficiencia termodinámica del equipo con 500 celdas es un 15% mayor que la de 100 celdas, sin embargo, esta diferencia está directamente relacionada a que el equipo con 500 celdas inutiliza mucha más exergía que el de 100 celdas, es decir, la diferencia entre la energía disponible y la energía sin utilizar es menor a medida que se aumenta el número de celdas (ver **Figura 3-12** y **Figura 3-13**).

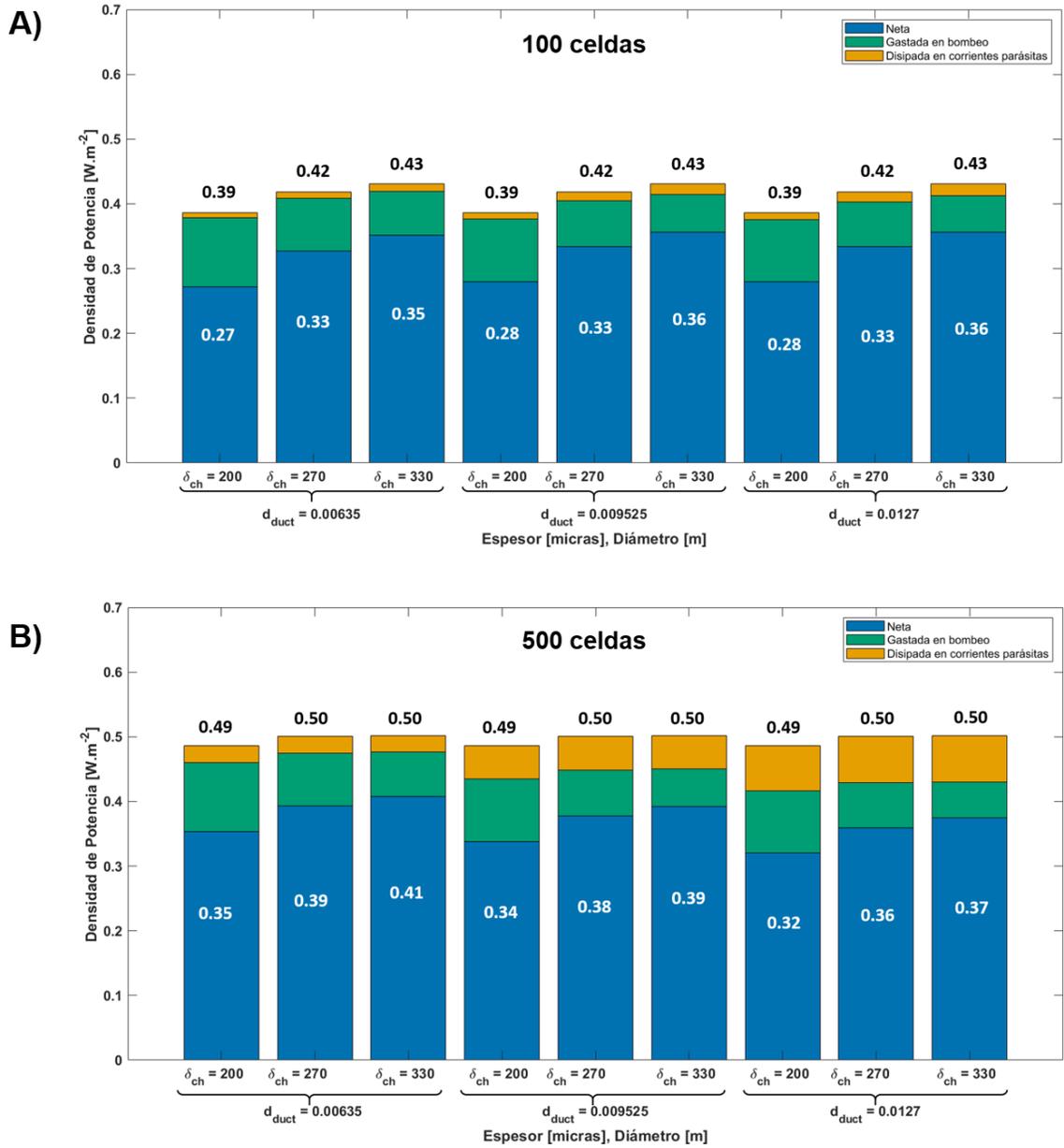
4.2 Análisis de la densidad de potencia

En la **Figura 4-3 A)** y **Figura 4-3 B)** se desglosa la densidad de potencia obtenida con los equipos de 100 y 500 celdas, respectivamente, en: la disipada en corrientes parásitas, la gastada en bombeo y la neta. En la parte superior de la barra de cada caso evaluado se indica la densidad potencia bruta que se podría obtener en el caso ideal que no existieran corrientes parásitas, similarmente, el número en la barra azul corresponde a la densidad de potencia neta que se obtiene con la configuración evaluada.

De la **Figura 4-3 A)** se observa que el efecto de las corrientes parásitas en un equipo de 100 celdas es significativamente menor al de las caídas de presión en la densidad de potencia neta, esto es acorde a lo reportado por otros autores, en el que las corrientes parásitas aumentan su relevancia con el número de celdas (aproximadamente mayores a 100) [111]. También se observa que, para un mismo diámetro, el efecto de las corrientes parásitas aumenta con el espesor; análogamente, su influencia aumenta con el diámetro para un mismo espesor. Ambas tendencias también se observan en el equipo de 500 celdas (**Figura 4-3 B)**).

El comportamiento de las corrientes parásitas en la **Figura 4-3 B)** muestra que la densidad de potencia disipada aumenta principalmente con el diámetro del ducto (disminución de la resistencia: Ec. (3-41)) y, en menor proporción, con el espesor, lo cual es consecuente con lo reportado por otros autores [24], [111] y lo mostrado en la **Figura 3-16**.

Figura 4-3. Desglose de la densidad de potencia en: Densidad de potencia disipada en corrientes parásitas, densidad de potencia gasta en bombeo y densidad de potencia neta para el equipo genérico de 100 celdas.



El gasto de bombeo es proporcional al flujo volumétrico de entrada, el cual es, a su vez, proporcional al número de celdas; es decir, la densidad de potencia asociada a la caída de presión es la misma para ambos equipos en una misma configuración de diámetro-espesor (**Figura 4-3 A**) y **Figura 4-3 B**). Adicionalmente, el gasto de bombeo es menor entre mayor sea el diámetro de los ductos y mayor el espesor del canal; el efecto conjunto está

relacionado en la caída de presión por la ramificación y la combinación, mientras que el efecto del espesor también tiene relevancia en la caída de presión del canal (ver **Figura 3-17**).

4.3 Discusión de resultados y consideraciones para el diseño del equipo

El diseño de un equipo de RED para su aplicación en sistemas híbridos que involucran salmuera debe encontrar un balance entre: Bajo gasto de bombeo, reducción del efecto de las corrientes parásitas y permitir un alto aprovechamiento de la exergía que entra al equipo. Con base en las configuraciones analizadas con condiciones típicas de RED, aumentar el número de celdas en el equipo aumenta el porcentaje de exergía que se transforma en potencia bruta y reduce la exergía disipada por irreversibilidades del equipo, sin embargo, aumentar el número de celdas también aumenta la exergía inutilizada en el equipo, lo cual es impráctico para su aplicación en sistemas híbridos de desalinización en los que se busca recuperar alta energía del efluente. Lo ideal es diseñar un equipo que aproveche más exergía de entrada.

Se mostró la importancia de considerar el efecto de las corrientes parásitas en el diseño del equipo, ya que aumentan con el número de celdas y de ductos, además del aumento del espesor del canal y el diámetro de los ductos, lo cual se ve reflejado en el voltaje y la potencia de salida del equipo. Para disminuir este efecto adverso, el ducto debe tener diámetro pequeño, sin embargo, para asegurar una adecuada distribución de flujo en el compartimiento que justifique la suposición de 1D en el modelo multiescala, se debería tener más ductos conforme se reduce el diámetro, propiciando la “fuga de iones” por corrientes parásitas debido al mayor número de caminos por los que pueden transportar.

Del estudio paramétrico, los resultados sugieren que se puede encontrar un balance adecuado entre la potencia neta y el gasto energético de bombeo mediante un espesores de canal de alrededor de 300 micras y diámetros de ducto pequeños, ya que las caídas de presión están determinadas, principalmente por el canal, la ramificación y la combinación del fluido. De las configuraciones analizadas, la que mayor densidad de potencia (0.41

$W \cdot m^{-2}$) entrega es aquella con 500 celdas, 330×10^{-6} m de espesor de canal y 7 ductos (para cada solución) de 6.35×10^{-3} m de diámetro. A pesar de que su eficiencia termodinámica es cercana al 40%, el alto efecto de las corrientes parásitas hace que la exergía de salida sea mayor al 75% de la exergía de entrada, es decir, es altamente eficiente desde el punto de vista termodinámico, pero aprovecha muy poco de lo que se alimenta al equipo. La operación de un sólo equipo con estas características en un sistema híbrido de desalinización de agua de mar es impráctica, ya que sólo recupera $0.033 \text{ kWh} \cdot m^{-3}$ que se le alimenta, equivalente 1.1% de lo gastado en la SWRO.

Para mejorar su comportamiento y recuperar más energía, se deben explorar opciones como:

- Variar el tiempo de residencia, es decir, explorar velocidades de operación diferentes a $1 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Implementar sistemas de varios equipos en series y paralelo para disminuir progresivamente el gradiente de salinidad y manejar un volumen mayor.
- Analizar el efecto del número de celdas con la densidad de potencia y determinar, mediante un análisis de sensibilidad, un número adecuado.

Finalmente, es importante notar que la exergía de salida depende del cambio en concentración de las aguas, por tanto, mayor exergía de salida indica un cambio bajo en la concentración. Con base en esto, la disminución de la concentración de salmuera es mínima para las condiciones de operación evaluadas y por tanto, el beneficio ambiental sería mínimo.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

En esta tesis de maestría se cumplió el objetivo general de diseñar el circuito iónico de un sistema de electrodiálisis inversa (RED) para su aplicación en esquemas híbridos de desalinización de agua; mediante el planteamiento y análisis de un modelo multiescala, con el cual se realizó un estudio paramétrico de diferentes configuraciones de un equipo de RED en operación con agua salobre (10 g.L^{-1}) y agua resultante de desalinización por ósmosis inversa (58.44 g.L^{-1}). El estudio consistió en la variación del diámetro de los ductos distribuidores y colectores del equipo, y del espesor de los compartimientos.

Para cumplir el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Discutir los modelos termodinámicos de la energía del gradiente salino.
- Acoplar la hidrodinámica y las corrientes parásitas en un modelo multiescala para un equipo de electrodiálisis inversa.
- Determinar dimensiones adecuadas del circuito iónico de un equipo de electrodiálisis inversa para su mejor funcionamiento.
- Evaluar el potencial de un equipo de electrodiálisis inversa para su uso en esquemas híbridos de desalinización de agua.

En el capítulo 2 se cumplió el primer objetivo específico a partir del análisis termodinámico de la energía del gradiente salino (SGE) basado en la energía libre de Gibbs liberada en el mezclado de dos cuerpos de agua de diferente concentración; se consideraron, principalmente, 10 pares de cuerpos de agua. La metodología y la forma en que se reescribieron las ecuaciones del mezclado permite analizar la magnitud del efecto de las sales y el agua de cada una de las soluciones en la energía liberada (es decir, disponible). Adicionalmente, se analizaron los modelos de solución ideal y solución real. En comparación con lo publicado en la literatura de SGE, los resultados de esta tesis indican

que existen subestimaciones de la energía libre disponible para gradientes salinos que involucran salmueras. Como se explica en el capítulo 2, esta subestimación se asocia, principalmente, a la forma en que se calculan las actividades de los componentes y las moles de agua de las soluciones.

El segundo y tercer objetivo específico se abordaron en el capítulo 3 mediante el planteamiento de un modelo multiescala del funcionamiento de un equipo de RED operando con soluciones de NaCl. Inicialmente, se modeló la fenomenología del equipo a escala de celda, y luego se incorporaron fenómenos a escala de pila con el fin de considerar los efectos debidos a la interacción entre celdas (consecuencia de la configuración tipo filtro-prensa). El modelo multiescala incluye los efectos de corrientes parásitas y caídas de presión; el primero afecta la potencia bruta del equipo, mientras que la potencia neta se ve afectada por ambos.

A escala de celda, el modelo tiene en cuenta los sobrepotenciales por cambio de concentración, de capa límite y de dispersión axial. Este último es una propuesta de esta tesis, sin embargo, es un efecto irrelevante a las velocidades típicas de operación de un RED (0.1 a 2.0 cm/s), ya que en dichas condiciones la convección es más influyente que la difusión molecular. El modelo a escala de celda se apoya en correlaciones experimentales de la literatura para las propiedades de las membranas y coeficientes de polarización, mientras que las propiedades de las soluciones se estimaron tanto a partir de datos experimentales como de modelos validados en la literatura.

Por otro lado, la caída de presión en el equipo se calculó con ecuaciones analíticas y dinámica de fluidos computacional (CFD). La CFD se usó para estimar la caída de presión debida a la ramificación y la combinación del fluido antes y después de ingresar al canal, respectivamente.

La validación del modelo multiescala se realizó con datos de la literatura y mostró que el modelo permite predecir con alta precisión la potencia bruta de diferentes equipos operando en todo el intervalo de concentraciones de soluciones de NaCl hasta saturación, sin embargo, subestima las caídas de presión en el equipo y, por tanto, sobrestima la potencia neta obtenida.

Lo anterior se asocia a que la caída de presión calculada con el modelo planteado depende fuertemente de las simulaciones de CFD, las cuales no están validadas debido a la escases de estudios experimentales de caídas de presión en RED. Por otro lado, en el modelo que se tomó de referencia [46] pueden existir vacíos asociados a los avances en la teoría de micro fluidos y el flujo laminar [130], los cuales se ven reflejados en las capacidades predictivas del modelo. También, es importante mencionar que la suposición del modelo respecto a la distribución homogénea del fluido pierde validez entre mayor sea el número de celdas en el equipo.

A pesar de lo anterior, el modelo planteado en esta tesis es una aproximación novedosa y rigurosa para el campo de RED (ver **Tabla 3-1** y **Tabla 3-2**).

El capítulo 4 se enfoca en el cumplimiento del cuarto objetivo específico y de la adaptación del tercer objetivo específico al objetivo general. Para ello, los modelos de estimación de energía disponible (capítulo 2) y multiescala de RED (capítulo 3) se usaron en el análisis paramétrico de 18 configuraciones de un equipo de RED con $0.4 \times 0.4 \text{ m}^2$ de área geométrica activa de membrana. Los parámetros que se variaron fueron el número de celdas (100 y 500), los diámetros de ducto de las soluciones (6.35×10^{-3} , 9.525×10^{-3} y $12.7 \times 10^{-3} \text{ m}$) y los espesores de los canales (200×10^{-6} , 270×10^{-6} y $330 \times 10^{-6} \text{ m}$). Las simulaciones se hicieron para concentraciones de 171 y 1000 mol.m^{-3} , análogas a las de un cuerpo de agua salobre y salmuera proveniente a desalinización de agua de mar mediante ósmosis inversa. Las condiciones de operación se establecieron acorde a las típicas en un equipo de RED.

Los resultados del análisis paramétrico indican que la eficiencia termodinámica aumenta con el número de celdas, esto se asocia a que mayor número de celdas implica mayores corrientes parásitas y los cambios en concentración son menores, es decir, el cambio neto de exergía entre la entrada y la salida es menor entre más celdas; por tanto, la relación entre el cambio neto de exergía y la potencia bruta es mayor.

También se encontró que, de las 18 configuraciones analizadas, la de 500 celdas con 7 ductos de $6.35 \times 10^{-3} \text{ m}$ y empaques de $330 \times 10^{-6} \text{ m}$ entrega mayor densidad de potencia neta (0.41 W.m^{-2}), es decir, presenta un mejor balance entre corrientes parásitas y caídas

de presión. En este sentido, los resultados de esta tesis muestran que la potencia neta del equipo de 100 celdas está influenciada mayormente por el gasto de bombeo, mientras que la potencia neta del equipo de 500 celdas está determinada en proporciones similares por los efectos de las caídas de presión y las corrientes parásitas, además, se encontró que mayores densidades de potencia neta se logran con diámetros pequeños y espesores de canal $\sim 300 \times 10^{-6}$ m.

Es importante acotar que la operación de un solo equipo con las características mencionadas anteriormente en un sistema híbrido de desalinización de agua de mar mediante ósmosis inversa es impráctica, ya que sólo recupera $0.033 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ e inutiliza más del 75% de la exergía que se le alimenta. Por tanto, se debe explorar la opción de un sistema con múltiples equipos en arreglos de series y paralelos con el fin de aprovechar en mayor medida la exergía de entrada. También, realizar un análisis de sensibilidad respecto a la velocidad de alimentación (tiempo de residencia y longitud del compartimiento), el número de ductos y de celdas, entre otros; también se deben examinar otras opciones de cuerpo de agua con menor salinidad según disponibilidad de un lugar donde se pretenda implementar.

5.2 Recomendaciones

El modelo desarrollado en esta tesis sólo se evaluó para una operación en co-corriente, sin embargo, la modificación para modelar la operación en contracorriente es relativamente sencilla. Adicionalmente, valdría la pena explorar el modelado de una operación en flujo cruzado (2D) incluyendo características como la segmentación de electrodos tal y como hicieron recientemente Simões et al. [120], y acoplado el modelo con las caídas de presión y los efectos de corrientes parásitas.

Las simulaciones en CFD realizadas en esta tesis aún deben ser validadas experimentalmente para identificar si las desviaciones entre los resultados experimentales y el modelo planteado en esta tesis son adecuadas. Por otro lado, como en las ramificaciones y combinaciones de flujo existe separación y vorticidad, es recomendable explorar la simulación CFD con modelos de turbulencia indicando niveles bajos de turbulencia, a fin de comparar los resultados con el modelo de flujo laminar. Otra forma de

mejorar el modelo, es usar ecuaciones analíticas de ramificación y combinación de flujo [131], esta aproximación nunca se ha usado en la literatura de RED.

El modelo planteado en esta tesis se hizo bajo el supuesto de flujo en 1D, sin embargo, no todos los diseños de equipo aseguran una distribución uniforme en el canal; es recomendable proponer una métrica que permita determinar la validez de la suposición de 1D en los modelos.

Otro supuesto del modelo es la distribución homogénea del flujo de entrada en todos los canales, es decir, un flujo volumétrico igual en todos los compartimientos. Como se ha demostrado en otros trabajos [112], [121], esto no necesariamente ocurre en un equipo operando en configuración tipo Filtro-prensa, por tanto, se recomienda que, a fin de aumentar las capacidades predictivas del modelo, se considere este efecto, el cual podría tener mayor influencia en el modelado de equipos con varios ductos y cientos de celdas.

Las capacidades predictivas del modelo planteado son altamente sensibles a los parámetros de entrada, en especial, de las propiedades de las membranas y su dependencia con la concentración de las soluciones. En este sentido, se recomienda mayor estudio en modelos y correlaciones que se ajusten a diferentes tipos de membranas, con el objetivo de anticipar propiedades como la permselectividad, resistencia eléctrica y permeabilidad del agua, según el medio donde se encuentre la membrana.

A. Anexo: Cálculo y ajuste de unidades de concentración y de propiedades termodinámicas y de transporte.

En el documento se usan la molaridad C [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] o c [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$], molalidad m [$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$] y fracción molar x [--], para expresar la concentración de una especie. El uso de cada una de esas unidades depende del objetivo de la ecuación y/o de los datos disponibles. Por otro lado, las propiedades termodinámicas de una solución varían según la concentración (generalmente referida a la molalidad), la temperatura y la presión. En este anexo se presentan las ecuaciones utilizadas para la conversión de unidades de concentración, además de los modelos y ecuaciones de ajuste de datos usadas para calcular propiedades termodinámicas y de transporte en función de la concentración, la temperatura y/o la presión.

Conversión de unidades concentración.

- Para obtener la molaridad de la especie i a partir de su molalidad (considerando un 1 kg de solvente) se usa la Ec. (A-1):

$$C_i = \frac{m_i n_{svte} M_{svte} \rho_{sln}}{\sum nM} \quad (\text{A-1})$$

Donde n son las moles [mol], M la masa molar [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] y ρ la densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). El término $\sum nM$ hace referencia a la masa de la solución (kg), que es la suma de la masa de los solutos y el solvente. Los sufijos $svte$ y sln indican si la propiedad es referida al solvente o a la solución, respectivamente.

- La molalidad de la especie i a partir de su molaridad (considerando 1 m³ de solución) se calcula mediante la Ec. (A-2).

$$m_i = \frac{C_i \sum nM}{n_{svte} M_{svte} \rho_{sln}} \quad (A-2)$$

- La fracción molar del soluto a partir de molalidad y la molaridad se calcula con las Ecs. (A-3) y (A-4), respectivamente.

$$x_i = \frac{m_i n_{svte} M_{svte}}{1000 \sum n} \quad (A-3)$$

$$x_i = \frac{C_i \sum nM}{1000 \rho_{sln} \sum n} \quad (A-4)$$

Donde $\sum n$ corresponde a la suma de las moles de todos los solutos y el solvente, es decir, indica la cantidad total de moles de la solución. Las Ecs. (A-1) a (A-4) son genéricas para el cambio de unidades de concentración y se aplican para soluciones con varios solutos; para efectos de la tesis, se usan específicamente para soluciones de NaCl.

Densidades del agua pura y de soluciones de cloruro de sodio

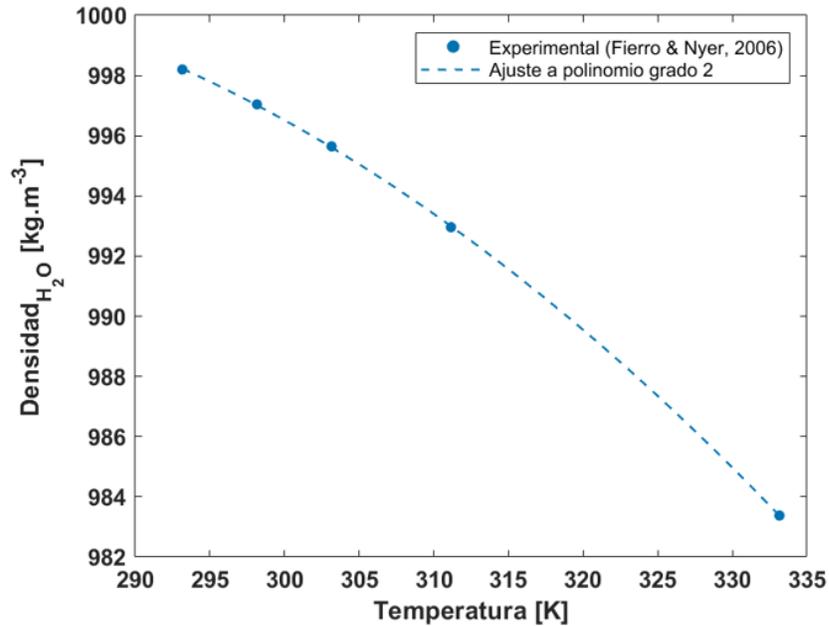
Los datos de la densidad del agua ρ_{H_2O} [kg.m⁻³] en función de la temperatura T [K] se reportan en [147], a 1 atm de presión, y se resumen en la **Tabla A-1** para un intervalo de temperatura entre 293.15 y 333.15 K. Tales datos se ajustaron a un polinomio de grado 2 (ver Ec. (A-5) mediante los comandos *polyfit* y *polyval* del software Matlab® R2020b. Tanto los datos experimentales, como el ajuste polinómico se grafican en la **Figura A-1**.

$$\rho_{H_2O} = -3.66094 \times 10^{-3} T^2 + 1.92144T + 749.572 \quad (A-5)$$

Tabla A-1: Datos de densidad del agua a presión de 1 atm en función de la temperatura reportados en [147].

Temperatura (K)	Densidad (kg.m ⁻³)
293.15	998.203
298.15	997.044
303.15	995.646
311.15	992.960
333.15	983.380

Figura A-1. Datos reportados en [147] y ajuste de la densidad del agua en función de la temperatura.



Por otro lado, los datos de densidad del cloruro de sodio ρ_{NaCl} [kg.m⁻³] en función de la temperatura T [K] y la molalidad de la solución m_{NaCl} [mol.kg⁻¹], a presión de 1 bar, se tomaron del trabajo de Pitzer et al. [101], y se presentan en la **Tabla A-2**. Estos datos están reportados para molalidades entre 0.1 y 6 mol.kg⁻¹.

La densidad de la solución se ajustó a una superficie cuyas variables independientes son m_{NaCl} y T , usando la herramienta “Curve-Fitting” de Matlab® R2020b, con la que se

obtienen coeficientes de ajuste con un intervalo de confianza del 95%. En este procedimiento se incluyeron los datos de la densidad del agua ($m_{NaCl} = 0$).

Tabla A-2: Densidad del Cloruro de Sodio ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) en función de la temperatura. Adaptado de [101].

Temperatura (K)	Molalidad (mol/kg)				
	0.1	0.25	0.5	0.75	1
293.15	1002.39	1008.51	1018.5	1028.27	1037.83
298.15	1001.17	1007.22	1017.1	1026.76	1036.23
303.15	999.72	1005.71	1015.5	1025.07	1034.45
313.15	996.22	1002.12	1011.76	1021.19	1030.44
323.15	992.00	997.84	1007.38	1016.72	1025.88
333.15	987.15	992.96	1002.44	1011.72	1020.81

Continuación **Tabla A-2.**

Temperatura (K)	Molalidad (mol/kg)				
	2	3	4	5	6
293.15	1074.21	1107.95	1139.4	1168.94	1196.88
298.15	1072.28	1105.77	1137.05	1166.44	1194.23
303.15	1070.22	1103.51	1134.63	1163.88	1191.52
313.15	1065.77	1098.72	1129.58	1158.59	1185.97
323.15	1060.89	1093.59	1124.25	1153.07	1180.23
333.15	1055.61	1088.14	1118.65	1147.32	1174.32

Procurando alta precisión en el ajuste, los datos se dividieron en dos intervalos de molalidades:

- Si $0 < m_{NaCl} \leq 1$

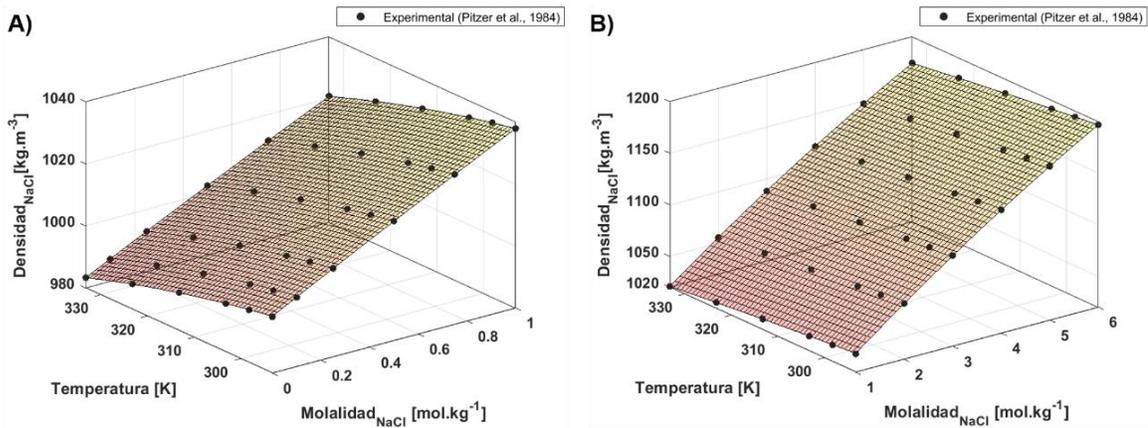
$$\rho_{NaCl} = -1.677m_{NaCl}^2 - 3.294 \times 10^{-3}T^2 - 0.05284m_{NaCl}T + 56.58m_{NaCl} + 1.688T + 786.6 \quad (\text{A-6})$$

- Si $1 < m_{NaCl} \leq 6$ entonces:

$$\rho_{NaCl} = -1.007m_{NaCl}^2 - 1.682 \times 10^{-3}T^2 - 0.02688m_{NaCl}T + 46.59m_{NaCl} + 0.6459T + 955.9 \quad (A-7)$$

Las superficies de ajuste y los datos reportados en [101] para la densidad del cloruro de sodio se grafican en la **Figura A-2**.

Figura A-2. Datos reportados en [101] y superficie de ajuste de la densidad del NaCl en función de la molalidad y la temperatura. **A)** $0 < m_{NaCl} \leq 1$. **B)** $1 < m_{NaCl} \leq 6$.



Es importante mencionar que los datos usados en el ajuste están en función de la molalidad, sin embargo, estos se pueden usar para encontrar la densidad de la solución a partir de la concentración molar y la temperatura. Para tal fin, se programó una rutina en Matlab® R2020b, la cual utiliza los datos de la densidad de las soluciones de NaCl en función de la molalidad y la temperatura [101] y los convierte en función de la molaridad y la temperatura. El procedimiento se divide en dos pasos:

- Se verifica si la temperatura a la cual se pretende determinar la densidad es igual a alguna de las especificadas en la **Tabla A-2**, si no es el caso, se realiza una interpolación cuadrática y se obtienen los datos de densidad a la temperatura deseada para todas las molalidades ($0 < m_{NaCl} \leq 6$).

- A partir de los datos de densidad a la temperatura deseada y la molalidad, se convierten las molalidades especificadas en la **Tabla A-2** en concentraciones molares usando la Ec. (A-1). De esta forma, se puede ajustar otro polinomio de segundo grado a los nuevos datos, obteniendo una expresión de la densidad en función de la concentración molar a la temperatura deseada.

Modelo de Pitzer para el cálculo de: coeficiente de actividad, coeficiente osmótico y volumen molar aparente para soluciones de cloruro de sodio a diferentes temperaturas.

En esta tesis se usa el modelo desarrollado por Pitzer y sus colaboradores para el cálculo del coeficiente de actividad iónica media (o coeficiente de actividad) y del coeficiente osmótico de las soluciones. El modelo de Pitzer funciona adecuadamente para soluciones de NaCl en todo el intervalo de concentraciones a diferentes temperaturas y presiones, y se basa en mecánica estadística. Incluye, además de coeficientes viriales para interacciones de corto alcance, un término Debye-Hückel que tiene en cuenta interacciones de largo alcance [101].

El coeficiente de osmótico φ [--] y el coeficiente actividad γ [--] en función de la molalidad m se definen como en las Ecs. (A-8) y (A-9), respectivamente.

$$\varphi - 1 = -A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-\alpha I^{1/2}} \right] m + C_{\phi} m^2 \quad (\text{A-8})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma = & -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\ & + \left\{ 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \right] e^{-\alpha I^{1/2}} \right\} m \\ & + \frac{3C_{\phi}}{2} m^2 \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

Donde:

- φ : Coeficiente Osmótico.
- A_{ϕ} : Parámetro de Debye-Hückel.
- I : Fuerza iónica.

- b : Parámetro del “Tamaño del ion” ($1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
- $\beta^{(0)}$ y $\beta^{(1)}$: Parámetros ajustables que dan cuenta de interacciones iónicas.
- α : Parámetro que depende de la fuerza iónica ($2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
- C^ϕ : Parámetro ajustable que da cuenta de interacciones iónicas.
- γ : Coeficiente de actividad.

El primer término de las Ecs. (A-8) y (A-9) describe las interacciones electrostáticas de largo alcance. Los parámetros α ($2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$) y b ($1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$) tienen valores fijos, y son los mismos para electrolitos 1-1, 2-1 y 3-1; además, en el modelo se asume que ambos son independientes de la temperatura y la presión [101]. Por su parte, $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ dan cuenta de las interacciones de corto alcance, tanto de ion-ion, como de solvente-ion.

Los coeficientes viriales del modelo de Pitzer: $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ , y el parámetro de Debye-Hückel A_ϕ están reportados en [101] a diferentes temperaturas y presiones para molalidades entre 0.1 y 6 mol.kg⁻¹, y se resumen en la **Tabla A-3** para temperaturas entre 293.15 y 333.15 K a 1 bar de presión.

Tabla A-3: Parámetro de Debye-Hückel y coeficientes viriales del modelo de Pitzer en función de la temperatura a 1 bar. Adaptado de [101].

Temperatura (K)	A_ϕ ($\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$)	$\beta^{(0)}$ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\beta^{(1)}$ ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	C^ϕ $\times 10^3$ ($\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)
293.15	0.3882	0.0714	0.2723	1.98
298.15	0.3915	0.0754	0.2770	1.40
303.15	0.3949	0.0788	0.2814	0.88
313.15	0.4023	0.0846	0.2893	-0.04
323.15	0.4103	0.0892	0.2967	-0.80
333.15	0.4190	0.0927	0.3038	-1.46

Con el fin de evaluar los coeficientes de actividad y los coeficientes osmóticos a varias temperaturas, los datos de cada coeficiente virial y el parámetro de Debye-Hückel se ajustaron a polinomios en función de la temperatura de la forma $f(T) = q_2 T^2 + q_1 T + q_0$, donde q_2 , q_1 y q_0 son los coeficientes del polinomio de ajuste. La **Tabla A-4** resume los

coeficientes de los polinomios de ajuste, mientras que la comparación entre los datos reportados en [101] y el ajuste polinómico para A_ϕ , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ se grafican en la **Figura A-3 A**).

Tabla A-4: Coeficientes de los polinomios de ajuste para los coeficientes viriales y el parámetro de Debye-Hückel del modelo de Pitzer.

Coeficiente de Pitzer (NaCl)	q_2	q_1	q_0
A_ϕ	3.29×10^{-6}	-1.290×10^{-3}	0.4838
$\beta^{(0)}$	-6.41×10^{-6}	4.541×10^{-3}	-0.7091
$\beta^{(1)}$	0	7.825×10^{-4}	0.04366
C^ϕ	7.41×10^{-4}	-0.5496	99.39

Es importante mencionar que el C^ϕ obtenido con los coeficientes de ajuste tabulados en la **Tabla A-4** se debe dividir por 1000 (ver **Tabla A-3**).

Una vez calculados los coeficientes viriales del modelo de Pitzer y el parámetro de Debye-Hückel, se usan en las Ecs. (A-8) y (A-9) para el cálculo del coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad, respectivamente.

El coeficiente de actividad γ [--] sirve para el cálculo de la actividad de los solutos, mientras que el coeficiente osmótico ϕ [--] se usa para el cálculo de la actividad del solvente en la Ec. (A-10).

$$\ln(a_{svte}) = -\phi \frac{\nu m M_{svte}}{1000} \quad (\text{A-10})$$

Siendo a [--] la actividad, ν [--] la disociación de la sal (2 para el caso del NaCl), m la molaridad de la solución [mol.kg⁻¹] y M la masa molar [g.mol⁻¹]

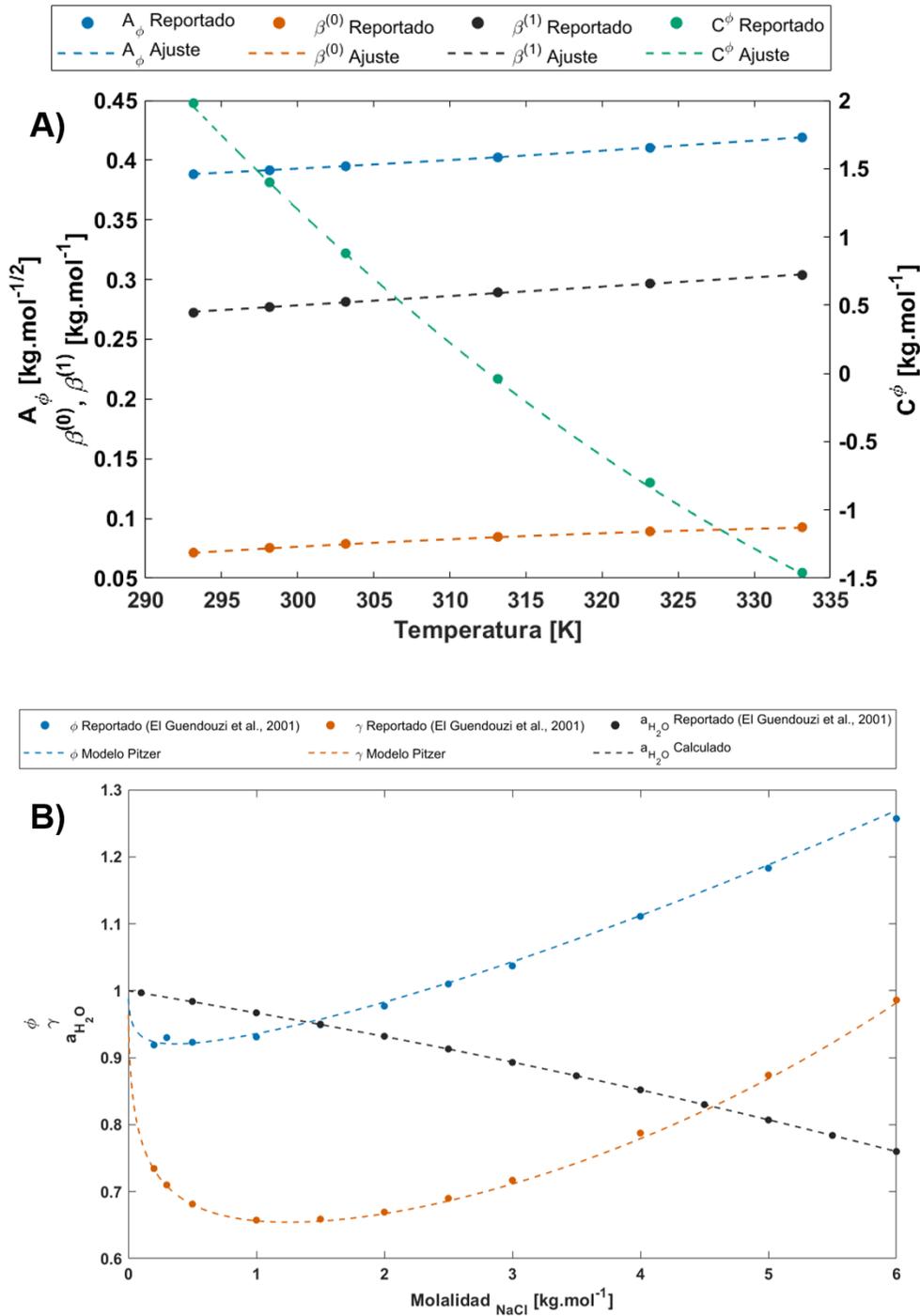
Para la comparación entre el modelo de Pitzer y mediciones experimentales, se tomaron los datos reportados por El Guendouzi et al. [148], quienes en su experimentación determinaron el coeficiente de actividad, el coeficiente osmótico y la actividad del agua en

soluciones de cloruro de sodio en un intervalo de 0.2 a 6 mol.kg⁻¹. Estos datos se resumen en la **Tabla A-5**, mientras que la comparación entre la experimentación y los resultados del modelo de Pitzer y la Ec. (A-10) usados para soluciones de cloruro de sodio a 298.15 K y 1 bar se muestran en la **Figura A-3 B**).

Tabla A-5: Mediciones experimentales del coeficiente osmótico, el coeficiente de actividad y la actividad del agua en soluciones de NaCl a diferentes molalidades, 298.15 K y 1 atm. Adaptado de [148].

Molalidad	Coeficiente osmótico	Coeficiente de actividad	Actividad del agua
0.2	0.919	0.7345	0.993
0.3	0.930	0.7100	0.990
0.5	0.923	0.6815	0.983
1	0.931	0.6575	0.967
1.5	0.949	0.6590	0.950
2	0.977	0.6695	0.932
2.5	1.010	0.6900	0.913
3	1.037	0.7170	0.894
4	1.111	0.7875	0.872
5	1.183	0.8740	0.852
6	1.257	0.9860	0.830

Figura A-3. **A)** Comparación entre datos reportados en [101] y ajuste de coeficientes viriales y el parámetro de Debye-Hückel del modelo de Pitzer para NaCl a varias temperaturas. **B)** Comparación entre datos reportados en [148] y cálculo de coeficiente osmótico, coeficiente de actividad y actividad del agua en soluciones de NaCl, mediante el modelo de Pitzer a 298.15 K y 1 bar.



Las propiedades termodinámicas de una solución son el resultado de la suma de las propiedades parciales molares de sus componentes. En el capítulo 2 se explica que la estimación de la energía liberada en el mezclado de dos soluciones depende fuertemente de la cantidad de moles de agua. En esta tesis, estas moles se calculan a partir de las mediciones experimentales de la densidad de la solución de NaCl, el volumen molal del solvente y el volumen molal aparente del soluto.

El desarrollo de Rogers y Pitzer [99] permite calcular el volumen de las soluciones de NaCl a partir del volumen molal del solvente y el volumen molal aparente del soluto. Estas ecuaciones también fueron usadas por Yip et al. [17] en sus desarrollos termodinámicos relacionados con SGE, sin embargo, a diferencia del uso que se le da en esta tesis, Yip et al. las utilizaron para calcular la densidad de las soluciones.

Siguiendo el planteamiento de [17], la densidad de la solución ρ [g.cm⁻³] está dada por

$$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{V}} \quad (\text{A-11})$$

Donde \bar{M} [g.mol⁻¹] es la masa molar de la solución y \bar{V} [cm³.mol⁻¹] el volumen molar de la solución. \bar{M} y \bar{V} se calculan, respectivamente, como en las Ecs. (A-12) y (A-13).

$$\bar{M} = \frac{n_{svte}M_{svte} + n_{sto}M_{sto}}{n_{svte} + n_{sto}} \quad (\text{A-12})$$

$$\bar{V} = \frac{n_{svte}\bar{V}_{svte}^{\circ} + n_{sto}\phi_V}{n_{svte} + n_{sto}} \quad (\text{A-13})$$

Siendo \bar{V}_{svte}° el volumen molar del agua pura (18.069 cm³.mol⁻¹ a 298.15 K), n el número de moles y ϕ_V [cm³.mol⁻¹] el volumen molal aparente del soluto. Los sufijos *svte* y *sto* hacen referencia al solvente y el soluto, respectivamente. ϕ_V se calcula mediante la Ec. (A-14) [99]:

$$\phi_V = \overline{V}_{sto}^{\circ} + 2A_V \frac{\ln(1 + \alpha\sqrt{I})}{2b} + 2RT(B_V m + C_V m^2) \quad (\text{A-14})$$

Donde:

- A_V : Parámetro de Debye-Hückel [$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$].
- B_V : Parámetro ajustables que da cuenta de interacciones iónicas [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$].
- C_V : Parámetro ajustables que da cuenta de interacciones iónicas [$\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$].
- I : Fuerza iónica.
- α : Parámetro que depende de la fuerza iónica ($2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
- b : Parámetro del “tamaño del ion” ($1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$).
- m : La molalidad de la solución [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$].

El método de ajuste que se realizó para los coeficientes viriales y el parámetro de Debye-Hückel en el cálculo de los coeficientes de actividad también se puede realizar para A_V , B_V y C_V . Así, los coeficientes de ajuste al polinomio de la forma $f(T) = r_2 T^2 + r_1 T + r_0$ se presentan en la **Tabla A-6**, y son válidos para temperaturas 293.15 a 333.15 K.

Tabla A-6: Parámetros de ajuste para el cálculo coeficientes viriales y parámetro de Debye-Hückel del modelo Pitzer en función de la temperatura la Ec. (A-7).

	r_2	r_1	r_0
A_V	1.359e^{-4}	-6.444e^{-2}	9.008
B_V	2.659e^{-9}	-1.903e^{-6}	3.432e^{-4}
C_V	-1.919e^{-10}	1.367e^{-7}	-2.434e^{-5}

Reemplazando las Ecs. (A-12) y (A-13) en la Ec. (A-11), se puede llegar a la Ec. (A-15), que indica una proporcionalidad entre las moles de solvente y las de soluto, y permite calcular las moles de agua (n_{svte}) en la solución.

$$n_{svte} = \frac{n_{sto}(M_{sto} - \rho\phi_V)}{\rho\overline{V}_{svte}^{\circ} - M_{svte}} \quad (\text{A-15})$$

Como se explicó en este mismo anexo, en la tesis se usan correlaciones de la densidad en función de la concentración y la temperatura; por tanto, la Ec. (A-15) permite calcular la

cantidad de moles de solvente de la solución para una concentración y temperatura fijas. Similar a los procedimientos descritos en este anexo, se estimó la cantidad de moles de la solución de NaCl a varias concentraciones y se ajustaron los datos a polinomios. De esta forma se obtienen los siguientes para concentraciones expresadas en mol.m⁻³ y 298.15 K:

- Si $0 < C_{NaCl} \leq 500$

$$n_{svte} = -1.088 \times 10^{-5} C_{NaCl}^3 + 0.0122 C_{NaCl}^2 - 5.068 C_{NaCl} + 5.534 \times 10^4 \quad (A-16)$$

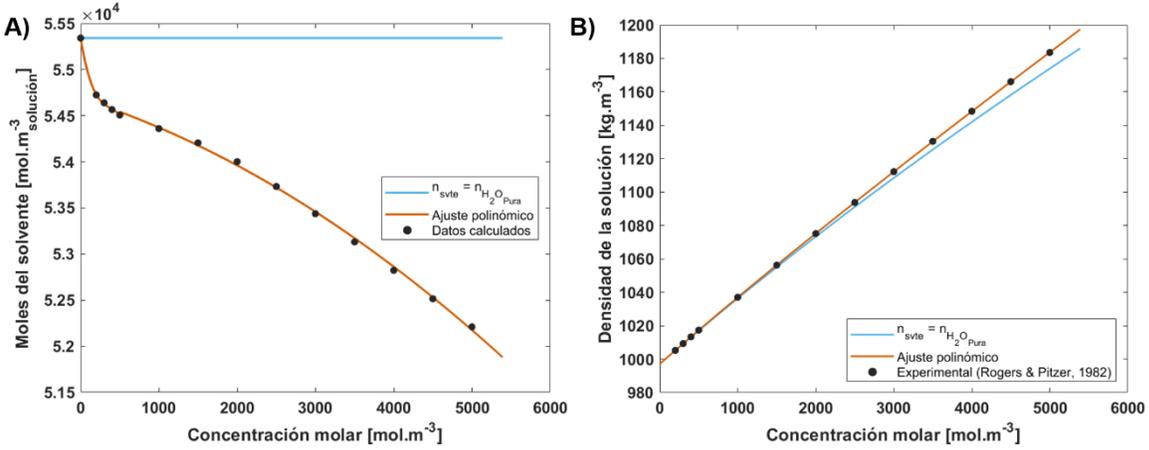
- Si $500 < C_{NaCl} \leq 6300$

$$n_{svte} = -4.618 \times 10^{-5} C_{NaCl}^2 - 0.2721 C_{NaCl} + 5.469 \times 10^4 \quad (A-17)$$

En la **Figura A-4. A)** se muestran los datos calculados con la Ec. (A-15) y se comparan con los resultados del ajuste polinómico de las Ecs. (A-16) y (A-17), adicionalmente, se muestra la diferencia con las moles existente en 1 m³ de agua pura.

Para validar el procedimiento anterior, se usan las moles de solvente estimadas con la Ec. (A-15) y se reemplazan en las Ecs. (A-12) y (A-13), para calcular la densidad de la solución mediante la Ec. (A-11). En la **Figura A-4. B)** se comparan los datos experimentales con la densidad calculada a partir de las moles de solvente, y la densidad calculada considerando las moles iguales a las de 1 m³ de agua pura.

Figura A-4. **A)** Moles de solvente en 1 m³ de solución de NaCl en función de la concentración molar a 298.15 K. **B)** Comparación entre datos experimentales de densidad reportados por Pitzer et al. [101] con la calculada a partir de la Ec. (A-11).



Coeficientes de actividad y el sistema de referencia

Los coeficientes de actividad obtenidos con el modelo de Pitzer se calculan a partir de la molalidad de la solución. Es natural que, si se usan estados de referencia basados en las otras unidades de concentración, los coeficientes de actividad sean diferentes. Sin embargo, pueden relacionarse entre sí de la siguiente manera [149].

$$\gamma_m = \gamma_C \frac{\rho_{sln} - CM_{sto}}{\rho_{svte}} = \frac{\gamma_x}{1 + \frac{vmM_{svte}}{1000}} \quad (\text{A-18})$$

Los subíndices m , C y x representan la unidad de concentración a la que está referido el coeficiente de actividad: molalidad, molaridad y fracción molar, respectivamente. Las relaciones descritas en la Ec. (A-19) aportan rigurosidad a los cálculos termodinámicos y se usan en las ecuaciones de la tesis según la unidad de concentración a la que esté referida.

Conductividad eléctrica de las soluciones de cloruro de sodio en función de la concentración molar.

La conductividad eléctrica de una solución es una propiedad que da cuenta de la facilidad con la que sus iones pueden transportar carga bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico. Esta propiedad es clave para el diseño de reactores electroquímicos. En esta tesis se usa una ecuación tipo Jones-Dole para calcular la conductividad molar Λ_{NaCl} [$S \cdot mol^{-1} \cdot m^2$] de la solución. Con los parámetros adecuados, los valores predichos con la Ec. (A-19) se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales; además, se ha usado con éxito en la literatura de RED [61], [150].

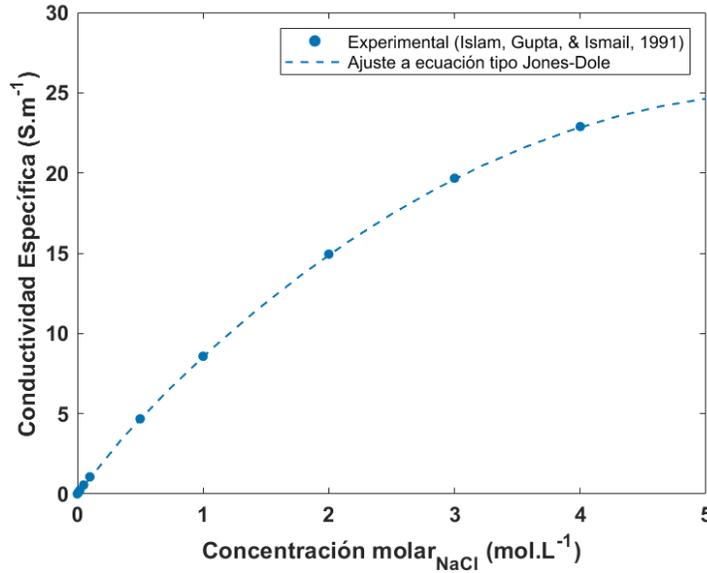
$$\Lambda_{NaCl} = \Lambda_{NaCl}^0 - \frac{A_{\Lambda} \sqrt{c_{NaCl}}}{1 + B_{\Lambda} \sqrt{c_{NaCl}}} - C_{\Lambda} c_{NaCl} \quad (A-19)$$

Con $\Lambda_{NaCl}^0 = 126.5$ [$S \cdot mol^{-1} \cdot m^2$] la conductividad molar de la solución de cloruro de sodio a dilución infinita (estado de referencia) y c_{NaCl} su concentración molar [$mol \cdot L^{-1}$], mientras que $A_{\Lambda} = 91.0239$, $B_{\Lambda} = 1.6591$ y $C_{\Lambda} = 6.8041$ son parámetros de ajuste para soluciones de cloruro de sodio a temperatura de 298.15 K [150]. Multiplicar la conductividad molar por la concentración de la solución da como resultado la conductividad específica σ [$S \cdot m^{-1}$] que se calcula como en la Ec. (A-21):

$$\sigma_{NaCl} = \Lambda_{NaCl} c_{NaCl} \quad (A-20)$$

El cálculo de la conductividad específica comparado con los datos publicados por Islam et al. [151] se muestran en la **Figura A-5**.

Figura A-5. Comparación de conductividad específica calculada mediante ecuación tipo Jones-Dole y los datos reportados en [151] a 298.15 K.



Viscosidad de las soluciones de cloruro de sodio en función de la presión, la temperatura y la molalidad.

Al igual que otras propiedades termodinámicas, la viscosidad de las soluciones depende de las condiciones ambientales y la concentración. En esta tesis se usa el modelo propuesto por Kestin et.al. [152], para el cálculo de la viscosidad dinámica de las soluciones de cloruro de sodio, el cual funciona para condiciones entre 20-150°C, 0.1-35 MPa y concentraciones de 0-6 mol.kg⁻¹, con una desviación estimada del $\pm 0.5\%$.

La correlación que usan toma la forma de

$$\mu(p, T, m_{NaCl}) = \mu^{\circ}(T, m_{NaCl}) \left[1 + \frac{\beta(T, m_{NaCl})}{1000} p \right] \quad (A-21)$$

Donde μ [Pa.s⁻¹] es la viscosidad dinámica de la solución, que es función de la presión, la temperatura y la molalidad (p [MPa], T [°C] y m_{NaCl} [MPa]. μ° [μ Pa.s⁻¹] corresponde a la viscosidad de la solución a condición hipotética de presión cero (estado de referencia) y β a un coeficiente que da cuenta de los efectos de la presión.

El cálculo de la viscosidad en la condición hipotética está dado por

$$\log_{10} \left[\frac{\mu^\circ(T, m_{NaCl})}{\mu^\circ_w(T)} \right] = A(m_{NaCl}) + B(m_{NaCl}) \log_{10} \left[\frac{\mu^\circ_w(T)}{\mu^\circ_w(20^\circ C)} \right] \quad (A-22)$$

Siendo μ°_w [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$] la viscosidad del agua, que se calcula con la Ec. A-18

$$\log_{10} \left[\frac{\mu^\circ_w(T)}{\mu^\circ_w(20^\circ C)} \right] = \frac{\sum_{i=1}^4 \alpha_i [20 - T]^i}{96 + T} \quad (A-23)$$

Con $\mu^\circ_w(20^\circ C) = 1002.0$ [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$]. Mientras que las funciones $A(m_{NaCl})$ y $B(m_{NaCl})$ tienen la forma polinómica de las Ecs. (A-19) y (A-20), respectivamente.

$$A(m_{NaCl}) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i m_{NaCl}^i \quad (A-24)$$

$$B(m_{NaCl}) = \sum_{i=1}^3 b_i m_{NaCl}^i \quad (A-25)$$

Por su parte, el factor de la presión β se expresa como

$$\beta(T, m_{NaCl}) = \beta_w(T) + \beta_s^E \beta^* \left(\frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl,s}} \right) \quad (A-26)$$

Donde β_w [GPa^{-1}], β_s^E [GPa^{-1}] y β^* se conocen respectivamente como el coeficiente de presión del agua, el coeficiente de presión en exceso del NaCl en la saturación y el coeficiente de presión en exceso reducido. $m_{NaCl,s}$ es la molalidad de saturación de la solución.

El coeficiente de presión del agua tiene la forma del polinomio

$$\beta_w(T) = \sum_{i=0}^4 \beta_i T^i \quad (A-27)$$

Mientras que el coeficiente de presión en exceso del NaCl se calcula con la siguiente expresión

$$\beta_s^E(T) = \zeta_0 + \zeta_1 T - \beta_w(T) \quad (\text{A-28})$$

Siendo ζ_0 y ζ_1 coeficientes de ajuste con valores de 0.545 y 2.8×10^{-3} , respectivamente. La molalidad de saturación es función de la temperatura y se calcula con el siguiente polinomio

$$m_{NaCl,s}(T) = \sum_{i=0}^2 m_{NaCl,i} T^i \quad (\text{A-29})$$

Finalmente, el coeficiente de presión en exceso reducido se obtiene con el polinomio

$$\beta^* \left(\frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl,s}} \right) = \sum_{i=1}^3 \beta_i^* \left(\frac{m_{NaCl}}{m_s} \right)^i \quad (\text{A-30})$$

Los coeficientes para las ecuaciones polinómicas para el cálculo de la viscosidad dinámica se listan en la **Tabla A-7**.

Tabla A-7: Coeficientes de los polinomios para el cálculo de la viscosidad dinámica de la solución. Adaptado de [152].

Ec.	Coeficiente	Ec.	Coeficiente
A-16	$\alpha_1 = + 1.2378$	A-20	$\beta_0 = - 1.297$
	$\alpha_2 = - 1.303 \times 10^{-3}$		$\beta_1 = + 5.74 \times 10^{-2}$
	$\alpha_3 = + 3.06 \times 10^{-6}$		$\beta_2 = - 6.97 \times 10^{-4}$
	$\alpha_4 = + 2.55 \times 10^{-8}$		$\beta_3 = + 4.47 \times 10^{-6}$
A-17	$a_1 = + 3.324 \times 10^{-2}$	A-22	$\beta_4 = - 1.05 \times 10^{-8}$
	$a_2 = + 3.624 \times 10^{-3}$		$m_0 = + 6.044$
	$a_3 = - 1.879 \times 10^{-4}$		$m_1 = + 2.8 \times 10^{-3}$
A-18	$b_1 = - 3.96 \times 10^{-2}$	A-23	$m_2 = - 3.6 \times 10^{-5}$
	$b_2 = + 1.02 \times 10^{-2}$		$\beta_0^* = + 2.5$
	$b_3 = - 7.02 \times 10^{-4}$		$\beta_1^* = - 2.0$
			$\beta_2^* = +0.5$

La viscosidad cinemática ν [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] se calcula como el cociente entre la viscosidad dinámica μ [Pa.s] y la densidad de la solución ρ_{NaCl} [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_{NaCl}} \tag{A-31}$$

B. Anexo: Ecuaciones de apoyo y parámetros usados en validación del modelo de diseño del equipo de RED.

Números adimensionales

El número de Reynolds (Re) relaciona las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas de un fluido en movimiento. En un equipo de electrodiálisis inversa (RED), Re tiene valores de hasta 100 [25], [59], es decir, un flujo totalmente laminar, y se define como en la Ec. (B-1).

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad (B-1)$$

Siendo ρ [kg.m⁻³] la densidad del fluido, v [m.s⁻¹] la velocidad media del fluido, d_h [m] el diámetro hidráulico del canal y μ [Pa.s⁻¹] la viscosidad del fluido. Para canales rectangulares como en los de RED, el diámetro hidráulico se calcula de la siguiente manera

$$d_h = \frac{2w\delta}{w + \delta} \quad (B-2)$$

Donde w [m] y δ [m] corresponden al ancho y el espesor del canal, respectivamente. En un equipo de RED el ancho del canal es varios ordenes de magnitud mayor a su espesor, por tanto, es razonable considerar $d_h \cong 2\delta$, sin embargo, en esta tesis se usa siempre la Ec. (B-2).

Por su parte, el número de Schmidt (Sc), que relaciona la difusión viscosa y la difusión molecular se calcula con la Ec. (B-3).

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (B-3)$$

Donde ν [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] es la viscosidad cinemática de la solución y D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] la difusividad de los iones en el solvente. Para soluciones de NaCl a 298.15 K, el Sc varía entre 580 y 940.

Otro número adimensional de importancia en la tesis es el número de Peclet (Pe), el cual relaciona el transporte advectivo y el transporte difusivo. Para transferencia de masa se calcula como en la Ec. (B-4), y se usa en el modelo fenomenológico para corregir los valores del número de Sherwood y evaluar la relevancia de la dispersión axial.

$$Pe = Re \cdot Sc \tag{B-4}$$

La capa límite que se forma en las interfases se puede caracterizar mediante el número de Sherwood (Sh), que relaciona el transporte convectivo y el transporte difusivo. En el modelo fenomenológico se usa para determinar el sobrepotencial debido a la formación de capa límite (sección 3.2.2), y su magnitud depende de las condiciones hidrodinámicas del equipo; por ejemplo, la capa límite tendrá un espesor mayor en un canal vacío que en uno con espaciadores, ya que los espaciadores se usan, precisamente, para aumentar la transferencia de masa de un compartimiento hacia la membrana [115].

Mediante un análisis dimensional, es posible expresar Sh en función del número de Re y Sc . Para el caso de puntual de RED, el uso de dinámica de fluidos computacional (CFD) ha permitido determinar correlaciones para calcular Sh en función de Re . Así, se han evaluado diferentes espaciadores y perfiles en membranas corrugadas [48], [113]. En esta tesis se usan las correlaciones publicadas por La Cerva et al. [59] para canales con espaciadores tejidos (*woven* en inglés) y membranas corrugadas con un perfil de filamentos cruzados superpuestos (*Overlapped crossed fillaments* en inglés). En ambos casos, Sh se calcula para $Sc = 600$ y suponiendo un flujo totalmente desarrollado. Este número de Sherwood para un flujo totalmente desarrollado se simboliza como Sh_{∞} .

- Canales con espaciadores tejidos (ángulo de ataque de 0° o 90°)

$$Sh_{\infty} = 4.322 Re + 15.04 \tag{B-5}$$

- Canales con espaciadores tejidos (ángulo de ataque de 45°).

$$Sh_{\infty} = 1.824 \times 10^{-2} Re^2 + 1.233 Re + 7.120 \quad (B-6)$$

- Canal con membranas corrugadas con perfil de filamentos cruzados superpuestos (ángulo de ataque de 0°).

$$Sh_{\infty} = -8.839 \times 10^{-5} Re^3 + 1.068 Re^2 + 0.6151 Re + 6.665 \quad (B-7)$$

- Canal con membranas corrugadas con perfil de filamentos cruzados superpuestos (ángulo de ataque de 45°).

$$Sh_{\infty} = 3.383 \times 10^{-6} Re^3 - 3.911 \times 10^{-3} Re^2 + 1.123 Re + 12.40 \quad (B-8)$$

- Canal con membranas corrugadas con perfil de filamentos cruzados superpuestos (ángulo de ataque de 90°)

$$Sh_{\infty} = 9.146 \times 10^{-5} Re^3 - 1.704 \times 10^{-2} Re^2 + 1.445 Re + 7.182 \quad (B-9)$$

- En la caso de un canal vacío el número de Sherwood tiene un valor de 8

Para tener en cuenta los cambios del Sh_{∞} con la concentración (es decir, $Sc \neq 600$), se usa la Ec. (B-10) [59].

$$Sh_{c,\infty} = Sh_{\infty} \left(\frac{Sc}{Sc_{ref}} \right)^{1/2} \quad (B-10)$$

Donde $Sh_{c,\infty}$ [--] es el número de Sherwood corregido con los efectos de la concentración, Sc [--] el número de Schmidt para el cual se va a corregir y Sc_{ref} [--] el número de Schmidt de referencia (600 en este caso).

Cabe destacar que el número de Sherwood (Sh) a la entrada del compartimiento, es decir, antes de que el flujo se desarrolle, es mayor al $Sh_{c,\infty}$. En ese sentido, en [59] proponen usar la Ec. (B-11) para tener en cuenta los efectos de entrada.

$$\frac{Sh}{Sh_{c,\infty}} = 0.18 \left[Pe \frac{D_h}{y} + \left(\frac{1}{0.18} \right)^3 \right]^{1/3} \quad (\text{B-11})$$

En este caso, y [m] es la distancia desde la entrada del compartimiento, y depende de la discretización del modelo. Cabe resaltar que entre mayor sea y (es decir, más alejado de la entrada), más similares serán Sh y $Sh_{c,\infty}$. Como el Sh de la Ec. (B-11) se debe calcular punto a punto en la discretización (ver sección 3.2.2, Ecs. (3-20) y (3-21)), los efectos de entrada se caracterizarán con mayor precisión cuanto más fina sea la discretización.

Entradas del modelo para la validación

La validación del modelo planteado en el capítulo 3 se realizó con varios datos experimentales publicados en la literatura con a fin de evaluar las capacidades predictivas del modelo a diferentes condiciones.

En la **Tabla B-1** se presentan los valores de entrada del modelo para la validación con los datos publicados por Veerman et al. (2008) en [24] para el “stack F 2.0.”. Algunos de los datos usados para esta validación se tomaron del artículo publicado por Veerman et al. (2009) [47], bajo el supuesto que en ambos artículos se usó el mismo equipo de RED; mientras que otros parámetros como el ángulo de ataque se supusieron según literatura de RED [113].

Tabla B-1: Parámetros utilizados para validar modelo planteado en esta tesis con los resultados reportados por Veerman et al. (2008) en [24] para el stack F 2.0.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Número de celdas	10 a 50	--	N
Temperatura de las soluciones	25	°C	T
Concentración molar de la solución de mayor concentración	513.35	mol.m ⁻³	C_H
Concentración molar de la solución de menor concentración	17.11	mol.m ⁻³	C_L
Longitud del canal	0.1	m	l_{ch}
Ancho del canal	0.1	m	b_{ch}
Espesor de canal	2×10^{-4}	m	$\delta_H = \delta_L$
Porosidad del espaciador	0.8	--	N
Ángulo de ataque del flujo al espaciador	45	°	--
Diámetro de los ductos (Inferiores y superiores)	8×10^{-3}	m	d_{mani}
Número de ductos inferiores	1	--	d_{mani}
Número de ductos superiores	1	--	d_{mani}
Flujo volumétrico de la solución de mayor concentración	Proporcional a los $1.167 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para 50 celdas	m ³ .s ⁻¹	\dot{V}_H
Flujo volumétrico de la solución de menor concentración	Proporcional a los $1.167 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para 50 celdas	m ³ .s ⁻¹	\dot{V}_L
Resistencia del circuito electroquímico	2.62	Ω	R_{bl}

Continuación **Tabla B-1**

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Área activa de las membranas	0.01	m ²	A_m
Espesor membrana aniónica	8.2×10^{-5}	m	δ_{AEM}
Espesor membrana catiónica	8.2×10^{-5}	m	δ_{CEM}
Permselectividad de la membrana aniónica	0.95	--	α_{AEM}
Permselectividad de la membrana catiónica	0.95	--	α_{CEM}
Resistencia de la membrana aniónica	Función de c_H y c_L	$\Omega \cdot m^2$	R_{AEM}
Resistencia de la membrana catiónica	Función de c_H y c_L	$\Omega \cdot m^2$	R_{CEM}
Difusividad del NaCl en la membrana aniónica [43], [59].	1.3×10^{-11}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,AEM}$
Difusividad del NaCl en la membrana catiónica [43], [59].	1.3×10^{-11}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,CEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana aniónica [43], [59].	6.11×10^{-14}	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,AEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana catiónica [43], [59].	6.11×10^{-14}	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,CEM}$

$$R_{AEM} = \frac{1}{10000} \left[0.91 + \left(\frac{17.6}{29.8 (c_H - c_L)} (e^{-c_L} - e^{-c_H}) \right) \right] \quad (B-12)$$

$$R_{CEM} = \frac{1}{10000} \left[4.73 + \left(\frac{99.4}{53.1 (c_H - c_L)} (e^{-c_L} - e^{-c_H}) \right) \right] \quad (B-13)$$

Tabla B-2: Parámetros utilizados para validar modelo planteado en esta tesis con los resultados reportados por Culcasi et al. (2020) en [111] caso A.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Número de celdas	5 a 50	--	N
Temperatura de las soluciones	20	°C	T
Concentración molar de la solución de mayor concentración	5000	mol.m ⁻³	C_H
Concentración molar de la solución de menor concentración	17	mol.m ⁻³	C_L
Longitud del canal	0.1	m	l_{ch}
Ancho del canal	0.1	m	b_{ch}
Espesor de canal	3.3×10^{-4}	m	$\delta_H = \delta_L$
Porosidad del espaciador	0.8	--	N
Ángulo de ataque del flujo al espaciador	45	°	--
Diámetro de los ductos (Inferiores y superiores)	6×10^{-3}	m	d_{mani}
Número de ductos inferiores	4	--	d_{mani}
Número de ductos superiores	4	--	d_{mani}
Velocidad lineal de la solución de mayor concentración	0.01	m.s ⁻¹	v_H
Flujo volumétrico de la solución de menor concentración	0.01	m.s ⁻¹	v_L
Resistencia del circuito electroquímico	0.72	Ω	R_{bl}

Continuación **Tabla B-2.**

Parámetro	Magnitud	Unidades	Símbolo
Área activa de las membranas	0.01	m ²	A_m
Espesor membrana aniónica	1.25×10^{-4}	m	δ_{AEM}
Espesor membrana catiónica	1.35×10^{-4}	m	δ_{CEM}
Espesor de canal	3.3×10^{-4}	m	$\delta_H = \delta_L$
Permselectividad de la membrana aniónica	Función de C_H y C_L	--	α_{AEM}
Permselectividad de la membrana catiónica	Función de C_H y C_L	--	α_{CEM}
Resistencia de la membrana aniónica	Función de C_H y C_L	$\Omega \cdot m^2$	R_{AEM}
Resistencia de la membrana catiónica	Función de C_H y C_L	$\Omega \cdot m^2$	R_{CEM}
Difusividad del NaCl en la membrana aniónica	4.52×10^{-12}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,AEM}$
Difusividad del NaCl en la membrana catiónica	4.52×10^{-12}	m ² ·s ⁻¹	$D_{NaCl,CEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana aniónica [61]	2.2×10^{-14}	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,AEM}$
Permeabilidad al agua de la membrana catiónica [61]	2.2×10^{-14}	m ² ·s ⁻¹	$P_{H_2O,CEM}$

$$R_{AEM} = [0.4874c_H^2 - 2.8119c_H + 7.21 - 0.141c_d] \times 10^{-4} \quad (B-14)$$

$$R_{CEM} = [0.4874c_H^2 - 2.8119c_H + 7.218 - 0.269c_d] \times 10^{-4} \quad (B-15)$$

$$\alpha_{AEM} = -0.0441c_H - 0.18265c_d + 0.987 \quad (B-16)$$

$$\alpha_{CEM} = -0.0441c_H - 0.2529c_d + 0.991 \quad (B-17)$$

Referencias

- [1] Organización de Naciones Unidas, “Transformar nuestro mundo: Agenda 2030 Para El Desarrollo Sostenible,” Nueva York, 2015.
- [2] U.S Energy Information Administration, “International Energy Outlook 2019 with projections to 2050.”
- [3] Organización de Naciones Unidas, “Energía asequible y no contaminante - Desarrollo Sostenible.” [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>. [Accessed: 08-Nov-2019].
- [4] S. Chu and A. Majumdar, “Opportunities and challenges for a sustainable energy future,” *Nature*, vol. 488, no. 7411, pp. 294–303, Aug. 2012.
- [5] Organización de Naciones Unidas, “Agua y saneamiento - Desarrollo Sostenible.” [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>. [Accessed: 08-Nov-2019].
- [6] S. N. Gosling and N. W. Arnell, “A global assessment of the impact of climate change on water scarcity,” *Clim. Change*, vol. 134, no. 3, pp. 371–385, Feb. 2016.
- [7] J. Schewe *et al.*, “Multimodel assessment of water scarcity under climate change,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 9, pp. 3245–3250, Mar. 2014.
- [8] G. McGranahan, D. Balk, and B. Anderson, “The rising tide: assessing the risks of climate change and human settlements in low elevation coastal zones,” *Environ. Urban.*, vol. 19, no. 1, pp. 17–37, Apr. 2007.
- [9] B. Neumann, A. T. Vafeidis, J. Zimmermann, and R. J. Nicholls, “Future coastal population growth and exposure to sea-level rise and coastal flooding - A global assessment,” *PLoS One*, vol. 10, no. 3, 2015.
- [10] C. Small and R. J. Nicholls, “A global analysis of human settlement in coastal zones,” *J. Coast. Res.*, vol. 19, no. 3, pp. 584–599, 2003.
- [11] E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, and S. mu Kang, “The state of desalination and brine production: A global outlook,” *Sci. Total Environ.*, vol. 657, pp. 1343–1356, 2019.

- [12] Departamento Nacional de Planeación, "Clean water and sanitation - The 2030 Agenda in Colombia - Sustainable Development Goals," 2018. [Online]. Available: <https://www.ods.gov.co/en/goals/clean-water-and-sanitation>. [Accessed: 09-Mar-2020].
- [13] A. F. Osorio, S. Ortega, and S. Arango-Aramburo, "Assessment of the marine power potential in Colombia," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 966–977, Jan. 2016.
- [14] E. Brauns, "An alternative hybrid concept combining seawater desalination, solar energy and reverse electrodialysis for a sustainable production of sweet water and electrical energy," *Desalin. Water Treat.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 53–62, Jan. 2010.
- [15] M. Vanoppen, G. Blandin, S. Derese, P. Le Clech, J. Post, and A. R. D. Verliefde, "Salinity gradient power and desalination," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 281–313.
- [16] F. La Mantia, D. Brogioli, and M. Pasta, "Capacitive mixing and mixing entropy battery," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 181–218.
- [17] N. Y. Yip, D. Brogioli, H. V. M. Hamelers, and K. Nijmeijer, "Salinity gradients for sustainable energy: Primer, progress, and prospects," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 22, pp. 12072–12094, 2016.
- [18] R. A. Tufa *et al.*, "Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage," *Appl. Energy*, vol. 225, no. May, pp. 290–331, Sep. 2018.
- [19] G. Micale, A. Cipollina, and A. Tamburini, "Salinity gradient energy," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, First., Elsevier, 2016, pp. 1–17.
- [20] S. Vallejo-Castaño, "GENERACIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DEL GRADIENTE SALINO ENTRE EL AGUA DE RÍO Y DE MAR UTILIZANDO UNA CELDA DE ELECTRODIALISIS INVERSA," Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [21] A. Cipollina *et al.*, "Reverse electrodialysis: Applications," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 135–180.
- [22] E. Güler, R. Elizen, D. a. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 446, pp. 266–276, 2013.
- [23] S. Pawlowski, J. G. Crespo, and S. Velizarov, "Profiled ion exchange membranes:

- A comprehensible review," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 1, 2019.
- [24] J. Veerman, J. W. Post, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electro dialysis stacks by a validated model," *J. Memb. Sci.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 418–430, Mar. 2008.
- [25] M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, I. D. L. Bogle, and G. Micale, "A simulation tool for analysis and design of reverse electro dialysis using concentrated brines," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, no. May, pp. 441–456, 2015.
- [26] D. A. Vermaas, E. Guler, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Theoretical power density from salinity gradients using reverse electro dialysis," *Energy Procedia*, vol. 20, pp. 170–184, 2012.
- [27] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, and M. Ciofalo, "CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 468, pp. 133–148, 2014.
- [28] S. Vallejo, "Energy generation from salinity gradients through Reverse Electro dialysis and Capacitive Reverse Electro dialysis," Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, 2017.
- [29] S. Vallejo-Castaño and C. Ignacio Sánchez-Sáenz, "Design and optimization of a reverse electro dialysis stack for energy generation through salinity gradients •," *Rev. DYNA*, vol. 84, no. 202, pp. 84–91, 2017.
- [30] M. Chen *et al.*, "An internal-integrated RED/ED system for energy-saving seawater desalination: A model study," *Energy*, vol. 170, pp. 139–148, Mar. 2019.
- [31] R. E. Pattle, "Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile," *Nature*, vol. 174, no. 4431, pp. 660–660, 1954.
- [32] O. Alvarez-Silva, A. F. Osorio, and C. Winter, "Practical global salinity gradient energy potential," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 1387–1395, 2016.
- [33] O. Alvarez-Silva, C. Winter, and A. F. Osorio, "Salinity Gradient Energy at River Mouths," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 410–415, Oct. 2014.
- [34] International Energy Agency, "Total Electricity Generation," *IEA Energy Atlas*, 2017. [Online]. Available: <http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/-1118783123>. [Accessed: 12-Mar-2020].
- [35] O. Alvarez-Silva and A. F. Osorio, "Salinity gradient energy potential in Colombia considering site specific constraints," *Renew. Energy*, vol. 74, pp. 737–748, Feb.

- 2015.
- [36] F. Helfer and C. Lemckert, "The power of salinity gradients : An Australian example," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1–16, 2015.
- [37] O. Reyes-mendoza, O. Alvarez-silva, X. Chiappa-carrara, and C. Enriquez, "Variability of the thermohaline structure of a coastal hypersaline lagoon and the implications for salinity gradient energy harvesting," *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 38, no. January, p. 100645, 2020.
- [38] J.-Y. Nam *et al.*, "Assessing the behavior of the feed-water constituents of a pilot-scale 1000-cell-pair reverse electro dialysis with seawater and municipal wastewater effluent," *Water Res.*, vol. 148, pp. 261–271, Jan. 2019.
- [39] G. Amy *et al.*, "Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects," *Desalination*, vol. 401, pp. 16–21, 2017.
- [40] D. a. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 16, pp. 7089–7095, 2011.
- [41] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Evaluation of suitable electrode systems," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 8, pp. 1461–1474, 2010.
- [42] F. Giacalone, M. Papapetrou, G. Kosmadakis, A. Tamburini, G. Micale, and A. Cipollina, "Application of reverse electro dialysis to site-specific types of saline solutions: A techno-economic assessment," *Energy*, vol. 181, pp. 532–547, 2019.
- [43] J. Veerman, R. M. de Jong, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density," *J. Memb. Sci.*, vol. 343, no. 1, pp. 7–15, 2009.
- [44] J. Moreno, V. Díez, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Mitigation of the effects of multivalent ion transport in reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 550, no. December 2017, pp. 155–162, 2018.
- [45] J. Veerman and D. A. Vermaas, "Reverse electro dialysis: Fundamentals," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 77–133.
- [46] S. Pawlowski, J. G. Crespo, and S. Velizarov, "Pressure drop in reverse electro dialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs," *J. Memb. Sci.*, vol. 462, pp. 96–111, 2014.

- [47] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water," *J. Memb. Sci.*, vol. 327, no. 1–2, pp. 136–144, Feb. 2009.
- [48] S. Pawlowski, V. Geraldès, J. G. Crespo, and S. Velizarov, "Computational fluid dynamics (CFD) assisted analysis of profiled membranes performance in reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 502, pp. 179–190, 2016.
- [49] L. Gurreri, G. Battaglia, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, and M. Ciofalo, "Multi-physical modelling of reverse electro dialysis," *Desalination*, vol. 423, no. August, pp. 52–64, 2017.
- [50] M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, W. van Baak, and G. Micale, "Modelling the Reverse Electro Dialysis process with seawater and concentrated brines," *Desalin. Water Treat.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 404–424, 2012.
- [51] O. Scialdone, A. Albanese, A. D'Angelo, A. Galia, and C. Guarisco, "Investigation of electrode material – redox couple systems for reverse electro dialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10–50 cell pairs," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 704, pp. 1–9, Sep. 2013.
- [52] S.-Y. Lee, D.-J. Lee, K.-H. Yeon, W.-G. Kim, M.-S. Kang, and J.-S. Park, "A Cyclic Voltammetric Study of Electrodes for Reverse Electro dialysis," *J. Korean Electrochem. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 145–150, Aug. 2013.
- [53] O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, a D. Angelo, and a Galia, "Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electro dialysis processes. Part I: Iron redox couples," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 681, pp. 66–75, 2012.
- [54] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, "Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electro dialysis system," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 15, pp. 5785–5790, 2008.
- [55] R. Audinos, "Electro dialyse inverse. Etude de l'energie electrique obtenue a partir de deux solutions de salinites differentes," *J. Power Sources*, vol. 10, no. 3, pp. 203–217, 1983.
- [56] D. A. Vermaas, S. Bajracharya, B. B. Sales, M. Saakes, B. Hamelers, and K. Nijmeijer, "Clean energy generation using capacitive electrodes in reverse electro dialysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 643–651, 2013.
- [57] A. Daniilidis, D. A. Vermaas, R. Herber, and K. Nijmeijer, "Experimentally

- obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis," *Renew. Energy*, 2014.
- [58] P. Długołęcki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport," *J. Memb. Sci.*, vol. 349, no. 1–2, pp. 369–379, Mar. 2010.
- [59] M. L. La Cerva *et al.*, "Coupling CFD with a one-dimensional model to predict the performance of reverse electrodialysis stacks," *J. Memb. Sci.*, vol. 541, no. May, pp. 595–610, 2017.
- [60] R. Long, B. Li, Z. Liu, and W. Liu, "Reverse electrodialysis: Modelling and performance analysis based on multi-objective optimization," *Energy*, vol. 151, pp. 1–10, 2018.
- [61] F. Giacalone, P. Catrini, A. Tamburini, A. Cipollina, A. Piacentino, and G. Micale, "Exergy analysis of reverse electrodialysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 164, no. March, pp. 588–602, 2018.
- [62] M. Tedesco *et al.*, "Reverse electrodialysis with saline waters and concentrated brines: A laboratory investigation towards technology scale-up," *J. Memb. Sci.*, vol. 492, pp. 9–20, 2015.
- [63] D. A. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1434–1445, 2014.
- [64] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, "Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system," *J. Memb. Sci.*, vol. 330, no. 1–2, pp. 65–72, 2009.
- [65] E. Fontananova *et al.*, "Effect of solution concentration and composition on the electrochemical properties of ion exchange membranes for energy conversion," *J. Power Sources*, vol. 340, pp. 282–293, 2017.
- [66] A. H. Avci, R. A. Tufa, E. Fontananova, G. Di Profio, and E. Curcio, "Reverse Electrodialysis for energy production from natural river water and seawater," *Energy*, vol. 165, pp. 512–521, Dec. 2018.
- [67] D. a. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1434–1445, 2014.

- [68] J. Moreno, N. de Hart, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "CO₂ saturated water as two-phase flow for fouling control in reverse electro dialysis," *Water Res.*, vol. 125, pp. 23–31, 2017.
- [69] T. Rijnaarts, N. T. Shenkute, J. A. Wood, W. M. De Vos, and K. Nijmeijer, "Divalent Cation Removal by Donnan Dialysis for Improved Reverse Electro dialysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 7035–7041, 2018.
- [70] D. a. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Fouling in reverse electro dialysis under natural conditions," *Water Res.*, vol. 47, no. 3, pp. 1289–1298, 2013.
- [71] D. A. Vermaas, D. Kunteng, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Periodic feedwater reversal and air sparging as antifouling strategies in reverse electro dialysis.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 5, pp. 3065–73, Mar. 2014.
- [72] M. Turek and B. Bandura, "Renewable energy by reverse electro dialysis," *Desalination*, vol. 205, no. 1–3, pp. 67–74, 2007.
- [73] M. Tedesco, C. Scalici, D. Vaccari, A. Cipollina, A. Tamburini, and G. Micale, "Performance of the first reverse electro dialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines.," *J. Memb. Sci.*, vol. 500, pp. 33–45, Feb. 2016.
- [74] M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, and G. Micale, "Towards 1 kW power production in a reverse electro dialysis pilot plant with saline waters and concentrated brines," *J. Memb. Sci.*, vol. 522, pp. 226–236, 2016.
- [75] REDStack, "Blue Energy Demo Katwijk - Intentieverklaring niet verlengd," *Nieuws*, 2020. [Online]. Available: <https://www.redstack.nl/nl/nieuws/95/blue-energy-demo-katwijk--intentieverklaring-niet-verlengd>. [Accessed: 18-Mar-2020].
- [76] Ocean Energy Systems, "Annual Report Annual Report - An overview of Ocean Energy Activities," 2019.
- [77] F. Helfer, C. Lemckert, and Y. G. Anissimov, "Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends - A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 453, pp. 337–358, 2014.
- [78] A. P. Straub, A. Deshmukh, and M. Elimelech, "Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable?," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 31–48, 2016.

- [79] N. Y. Yip and M. Elimelech, "Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 9, pp. 5230–5239, 2012.
- [80] J. M. Salamanca, O. Álvarez-Silva, and F. Tadeo, "Potential and analysis of an osmotic power plant in the Magdalena River using experimental field-data," *Energy*, vol. 180, pp. 548–555, 2019.
- [81] Statkraft, "Crown Princess of Norway to open the world's first osmotic power plant," *Pressrelease*, 2009. [Online]. Available: <https://www.statkraft.com/media/press-releases/Press-releases-archive/2009/crown-princess-mette-marit-to-open-the-worlds-first-osmotic-power-plant/>. [Accessed: 13-Oct-2019].
- [82] S. Zhang, G. Han, X. Li, C. Wan, and T.-S. Chung, "Pressure retarded osmosis: Fundamentals," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 19–53.
- [83] Statkraft, "Statkraft halts osmotic power investments," *news*, 2013. [Online]. Available: <https://www.statkraft.com/media/news/News-archive/2013/Statkraft-halts-osmotic-power-investments>. [Accessed: 13-Sep-2019].
- [84] M. Kurihara, H. Sakai, A. Tanioka, and H. Tomioka, "Role of pressure-retarded osmosis (PRO) in the mega-ton water project," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 55, pp. 26518–26528, Nov. 2016.
- [85] M. Kurihara and H. Takeuchi, "SWRO-PRO System in ' Mega-ton Water System ' for Energy Reduction and Low Environmental Impact," vol. 1, pp. 1–15, 2018.
- [86] A. Achilli and K. L. Hickenbottom, "Pressure retarded osmosis: Applications," in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 55–75.
- [87] D. Brogioli, "Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 5, p. 058501, Jul. 2009.
- [88] B. B. Sales, M. Saakes, J. W. Post, C. J. N. Buisman, P. M. Biesheuvel, and H. V. M. Hamelers, "Direct Power Production from a Water Salinity Difference in a Membrane-Modified Supercapacitor Flow Cell," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 14, pp. 5661–5665, Jul. 2010.
- [89] F. La Mantia, M. Pasta, H. D. Deshazer, B. E. Logan, and Y. Cui, "Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1810–1813, Apr. 2011.
- [90] M. Papapetrou and K. Kumpavat, "Environmental aspects and economics of

- salinity gradient power (SGP) processes,” in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier, 2016, pp. 315–335.
- [91] E. J. Marín Coria *et al.*, *Energía del Gradiente Salino*, 1st ed. CEMIE-Océano: Universidad Autónoma de Campeche, 2020.
- [92] C. Seyfried, H. Palko, and L. Dubbs, “Potential local environmental impacts of salinity gradient energy: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 102, pp. 111–120, Mar. 2019.
- [93] R. C. Newell, L. J. Seiderer, N. M. Simpson, and J. E. Robinson, “Impacts of Marine Aggregate Dredging on Benthic Macrofauna off the South Coast of the United Kingdom,” *J. Coast. Res.*, vol. 201, no. 201, pp. 115–125, 2004.
- [94] O. Alvarez-Silva, A. Y. Maturana, C. A. Pacheco-Bustos, and A. F. Osorio, “Effects of water pretreatment on the extractable salinity gradient energy at river mouths: the case of Magdalena River, Caribbean Sea,” *J. Ocean Eng. Mar. Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 227–240, Aug. 2019.
- [95] T. Höpner and J. Windelberg, “Elements of environmental impact studies on coastal desalination plants,” *Desalination*, vol. 108, no. 1–3, pp. 11–18, Feb. 1997.
- [96] C. Fritzmann, J. Lowenberg, T. Wintgens, and T. Melin, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination,” *Desalination*, vol. 216, no. 1–3, pp. 1–76, Oct. 2007.
- [97] J. Veerman, “Reverse Electrodialysis design and optimization by modeling and experimentation,” University of Groningen, Groningen, 2010.
- [98] J. Moreno, S. Grasman, R. Van Engelen, and K. Nijmeijer, “Upscaling Reverse Electrodialysis,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 18, pp. 10856–10863, 2018.
- [99] P. S. Z. Rogers and K. S. Pitzer, “Volumetric Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, no. 1, pp. 15–81, 1982.
- [100] J. W. Post *et al.*, “Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis,” *J. Memb. Sci.*, vol. 288, pp. 218–230, 2007.
- [101] K. S. Pitzer, J. C. Peiper, and R. H. Busey, “Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 13, no. 1, pp. 1–102, Jan. 1984.
- [102] R. A. Tufa, E. Curcio, E. Brauns, W. van Baak, E. Fontananova, and G. Di Profio, “Membrane Distillation and Reverse Electrodialysis for Near-Zero Liquid Discharge and low energy seawater desalination,” *J. Memb. Sci.*, vol. 496, pp. 325–333,

- 2015.
- [103] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: A validated process model for design and optimization," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, pp. 256–268, 2011.
- [104] R. Long, B. Li, Z. Liu, and W. Liu, "Performance analysis of reverse electro dialysis stacks: Channel geometry and flow rate optimization," *Energy*, vol. 158, pp. 427–436, 2018.
- [105] R. Ortiz-Imedio, L. Gomez-Coma, M. Fallanza, A. Ortiz, R. Ibañez, and I. Ortiz, "Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electro dialysis under different operating conditions," *Desalination*, vol. 457, no. December 2018, pp. 8–21, May 2019.
- [106] M. Tedesco *et al.*, "Analysis and simulation of scale-up potentials in reverse electro dialysis," *Desalin. Water Treat.*, vol. 55, no. 12, pp. 3391–3403, 2015.
- [107] J. G. Hong, W. Zhang, J. Luo, and Y. Chen, "Modeling of power generation from the mixing of simulated saline and freshwater with a reverse electro dialysis system: The effect of monovalent and multivalent ions," *Appl. Energy*, vol. 110, pp. 244–251, Oct. 2013.
- [108] J. G. Hong, W. Zhang, J. Luo, and Y. Chen, "Corrigendum to 'Modeling of power generation from the mixing of simulated saline and freshwater with a reverse electro dialysis system: The effect of monovalent and multivalent ions' [Appl. Energy 110 (2013) 244–251]," *Appl. Energy*, vol. 129, pp. 398–399, Sep. 2014.
- [109] L. Gómez-Coma *et al.*, "Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, vol. 592, p. 117385, Dec. 2019.
- [110] I. Rubinstein, J. Pretz, and E. Staude, "Open circuit voltage in a reverse electro dialysis cell," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 9, pp. 1666–1667, 2001.
- [111] A. Culcasi *et al.*, "Ionic shortcut currents via manifolds in reverse electro dialysis stacks," *Desalination*, vol. 485, p. 114450, Jul. 2020.
- [112] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, and G. Micale, "CFD analysis of the fluid flow behavior in a reverse electro dialysis stack," *Desalin. Water Treat.*, vol. 48, no. 1–3, pp. 390–403, 2012.
- [113] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, and M. Ciofalo, "Flow and mass transfer in spacer-filled channels for reverse electro dialysis: a CFD parametrical

- study," *J. Memb. Sci.*, vol. 497, pp. 300–317, 2016.
- [114] A. Tamburini, G. La Barbera, A. Cipollina, M. Ciofalo, and G. Micale, "CFD simulation of channels for direct and reverse electro dialysis," *Desalin. Water Treat.*, vol. 48, pp. 370–389, 2012.
- [115] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, and M. Ciofalo, "CFD simulation of mass transfer phenomena in spacer filled channels for reverse electro dialysis applications," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, no. 2010, pp. 1879–1884, 2013.
- [116] L. Gurreri, M. Ciofalo, A. Cipollina, A. Tamburini, W. Van Baak, and G. Micale, "CFD modelling of profiled-membrane channels for reverse electro dialysis," *Desalin. Water Treat.*, vol. 55, no. 12, pp. 3404–3423, 2015.
- [117] J. Jang, Y. Kang, J. H. Han, K. Jang, C. M. Kim, and I. S. Kim, "Developments and future prospects of reverse electro dialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes," *Desalination*, vol. 491, no. May, p. 114540, 2020.
- [118] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Electrical Power from Sea and River Water by Reverse Electro dialysis: A First Step from the Laboratory to a Real Power Plant," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 23, pp. 9207–9212, Dec. 2010.
- [119] D. A. Vermaas, J. Veerman, N. Y. Yip, M. Elimelech, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electro dialysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 10, pp. 1295–1302, 2013.
- [120] C. Simões, D. Pintossi, M. Saakes, Z. Borneman, W. Brilman, and K. Nijmeijer, "Electrode segmentation in reverse electro dialysis: Improved power and energy efficiency," *Desalination*, vol. 492, no. July, p. 114604, 2020.
- [121] P. Trinidad, C. Ponce de León, and F. C. Walsh, "The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 2, pp. 604–613, 2006.
- [122] E. H. Hossen *et al.*, "Temporal variation of power production via reverse electro dialysis using coastal North Carolina waters and its correlation to temperature and conductivity," *Desalination*, vol. 491, p. 114562, Oct. 2020.
- [123] H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*. Elsevier Science, 2004.

- [124] F. Coeuret, *Introducción a la ingeniería electroquímica*, En español. Barcelona: Reverté, 1992.
- [125] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, *Separation Process Principles, 3rd Edition*, Third. John Wiley Incorporated, 2010.
- [126] L. Han, S. Galier, and H. Roux-de Balmann, "Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution," *Desalination*, vol. 373, pp. 38–46, Oct. 2015.
- [127] V. M. Ortiz-Martínez *et al.*, "A comprehensive study on the effects of operation variables on reverse electrodialysis performance," *Desalination*, vol. 482, no. November 2019, p. 114389, 2020.
- [128] C. Tristán, M. Fallanza, R. Ibáñez, and I. Ortiz, "Recovery of salinity gradient energy in desalination plants by reverse electrodialysis," *Desalination*, vol. 496, no. August, p. 114699, Dec. 2020.
- [129] Y. A. Cengel and J. M. Cimbala, "Flujo en tuberías," in *Mecánica de Fluidos - Fundamentos y Aplicaciones*, 1ra Edició., Ciudad de México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V., 2006, pp. 321–386.
- [130] F. M. White, "Viscous Flow in Ducts," in *Fluid Mechanics*, Eighth., New York: McGraw-Hill, 2015, pp. 339–421.
- [131] J. Wang, "Theory of flow distribution in manifolds," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1331–1345, 2011.
- [132] W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriot, "Flujo de fluidos no compresibles en tuberías y canales de conducción," in *OPERACIONES UNITARIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA*, Séptima Ed., Ciudad de México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V, 2007, p. 130.
- [133] J. P. Van Doormaal and G. D. Raithby, "ENHANCEMENTS OF THE SIMPLE METHOD FOR PREDICTING INCOMPRESSIBLE FLUID FLOWS," *Numer. Heat Transf.*, vol. 7, no. 2, pp. 147–163, Apr. 1984.
- [134] I. ANSYS, *ANSYS Fluent User's Guide*. U.S.A.: ANSYS, Inc., 2013.
- [135] Jiro, "GRABIT, MATLAB Central File Exchange.," 2016. [Online]. Available: <https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/7173-grabit>.
- [136] J. S. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, Third. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [137] M. Elimelech and W. A. Phillip, "The Future of Seawater Desalination: Energy,

- Technology, and the Environment,” *Science* (80-.), vol. 333, no. 6043, pp. 712–717, Aug. 2011.
- [138] S. Lee, J. Choi, Y. G. Park, H. Shon, C. H. Ahn, and S. H. Kim, “Hybrid desalination processes for beneficial use of reverse osmosis brine: Current status and future prospects,” *Desalination*, no. September 2017, pp. 0–1, 2018.
- [139] “GMVP opened the SWRO-PRO pilot plant of recovering the salinity gradient energy.” [Online]. Available: <https://www.desalination.biz/news/5/GMVP-opened-the-SWRO-PRO-pilot-plant-of-recovering-the-salinity-gradient-energy/8891/>. [Accessed: 13-Apr-2018].
- [140] Y. G. Park, K. Chung, I. H. Yeo, W. I. Lee, and T. S. Park, “Development of a SWRO-PRO hybrid desalination system: Pilot plant investigations,” *Water Sci. Technol. Water Supply*, vol. 18, no. 2, pp. 473–481, 2018.
- [141] B. J. Feinberg, G. Z. Ramon, and E. M. V. Hoek, “Thermodynamic Analysis of Osmotic Energy Recovery at a Reverse Osmosis Desalination Plant,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 6, pp. 2982–2989, 2013.
- [142] J. Kim, M. Park, S. A. Snyder, and J. H. Kim, “Reverse osmosis (RO) and pressure retarded osmosis (PRO) hybrid processes: Model-based scenario study,” *Desalination*, vol. 322, pp. 121–130, 2013.
- [143] M. Vanoppen, S. Derese, A. Bakelants, and A. Verliefde, “Reduction of reverse osmosis desalination energy demand by osmotic dilution / osmotic energy recovery – a realistic modelling approach,” *Desalin. Environ. Clean Water Energy*, pp. 23–24, 2014.
- [144] D. I. Kim, J. Kim, H. K. Shon, and S. Hong, “Pressure retarded osmosis (PRO) for integrating seawater desalination and wastewater reclamation: Energy consumption and fouling,” *J. Memb. Sci.*, vol. 483, pp. 34–41, 2015.
- [145] W. Li, W. B. Krantz, E. R. Cornelissen, J. W. Post, A. R. D. Verliefde, and C. Y. Tang, “A novel hybrid process of reverse electro dialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management,” *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 592–602, 2013.
- [146] Y. Mei and C. Y. Tang, “Co-locating reverse electro dialysis with reverse osmosis desalination: Synergies and implications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 539, no. May, pp. 305–312, 2017.

- [147] P. J. Fierro and E. K. Nyer, Eds., "Section 13A - Physical Properties of Water," in *The Water Encyclopedia*, Third Edit., Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006, pp. 13–2.
- [148] M. El Guendouzi, A. Dinane, and A. Mounir, "Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at $T = 298.15$ K by the hygrometric method," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 9, pp. 1059–1072, 2001.
- [149] S. Glasstone, *Termodinámica para químicos*, Quinta Ed. Madrid: Aguilar, 1970.
- [150] M. Micari *et al.*, "Effect of different aqueous solutions of pure salts and salt mixtures in reverse electrodialysis systems for closed-loop applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 551, no. January, pp. 315–325, Apr. 2018.
- [151] S. S. Islam, R. L. Gupta, and K. Ismail, "Extension of the Falkenhagen-Leist–Kelbg Equation to the Electrical Conductance of Concentrated Aqueous Electrolytes," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, no. 1, pp. 102–104, 1991.
- [152] J. Kestin, H. E. Khalifa, and R. J. Correia, "Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20–150 °C and the pressure range 0.1–35 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, no. 1, pp. 71–88, Jan. 1981.