



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA

SANTIAGO - CHILE

Modelamiento y Simulación del Proceso de Electrodiálisis Pulsada Usado para la Recuperación del Agua

Memoria presentada por:
Javier Alonso Valladares Cortés

Profesor Guía:
Erwin Hernández Hernández

Correferente:
Alvaro Gonzalez Vogel

*Como requisito para obtener el título de Ingeniero
Civil Matemático*

9 de junio de 2024

Resumen

El proceso de electrodialisis es comúnmente utilizado a nivel industrial, para la recuperación de agua y de químicos utilizados en diferentes procesos de producción. No obstante, el proceso convencional presenta dos fenómenos que limitan la productividad de éste. Debido a esto, surge como una alternativa a este proceso la Electrodialisis Pulsada o Electrodialisis Reversal. Con la finalidad de mitigar la aparición de estos fenómenos y, al mismo tiempo de aumentar la productividad del proceso.

Este trabajo consiste en el modelamiento y simulación del proceso de Electrodialisis Pulsada o Electrodialisis Reversal utilizado para la recuperación de agua. Con el objetivo de poder estudiar el comportamiento del sistema involucrado durante el proceso de recuperación. El modelo consta de una simplificación de la ecuación de Nernst-Planck, utilizada para modelar el flujo de iones. Mientras que las simulaciones se realizaron a partir de una implementación del método de elementos finitos.

Abstract

Electrodialysis is commonly used at industrial scale for the recovery of water and chemicals that have been utilized in industrial processes. However, the conventional process has certain limitations, primarily arising from organic molecules present in the water coming from the industrial process in which it was used. This is why pulsed electrodialysis emerges as an alternative to the conventional process, as it, in principle, by mitigating the impact of these organic molecules on the membranes used in the electrodialysis process.

This work involves the modeling and simulation of the pulsed electrodialysis process used for water desalination to study the system's behavior during the process. The model involves a simplification of the Nernst-Planck equation to depict the ion flow. Additionally, the simulations were conducted using an implementation of the finite element method to solve the system.

Índice

1. Preliminares	7
1.1. Electrodialisis Pulsada	7
1.2. Definiciones y Teoremas	9
2. Modelo y Geometría del Sistema	12
2.1. Geometría del Sistema	12
2.2. Modelo	13
2.3. Condiciones Iniciales y de Frontera	15
3. Método de Elementos Finitos	17
3.1. Sistema de EDP 1-D	17
3.2. Desarrollo del Método de Elementos Finitos	17
4. Resultados	24
5. Modelo de Doble Difusión	33
5.1. Modelo de Doble Difusión	33
6. Conclusiones	39
7. Anexos	40

Introducción

Dentro de múltiples procesos de producción a nivel industrial, el recurso del agua es fundamental para la obtención de ciertos productos. Un ejemplo de esto ocurre dentro del proceso de producción de pulpa kraft, en el cual se utilizan aproximadamente entre 20 a 60 metros cúbicos de agua por cada tonelada seca de pulpa de celulosa. Cifra que es comparable con el consumo mensual de una familia compuesta de tres personas [14] y si, además, consideramos las toneladas anuales producidas, la cifra es significativa con respecto al consumo por persona. Por ende, para disminuir el impacto ambiental de los procesos de producción y, también, disminuir costos de producción, es necesario implementar un método que permita recuperar tanto el agua, como los químicos utilizados en el proceso.

El método más común utilizado dentro de la industria y que, además, lleva más de 50 años siendo estudiado, se denomina electrodiálisis [15]. Método que consiste en la migración de iones a través de membranas de intercambio iónico, producida por un potencial eléctrico aplicado al sistema. A nivel industrial el sistema de electrodiálisis consta de una pila de membranas de intercambio iónico, similar a la presentada en la figura (1), donde se intercalan entre membranas de intercambio aniónico y catiónico. Por las cuales fluye el agua junto con los iones proveniente del proceso de producción. De manera que al aplicar un potencial eléctrico, se genera la migración de iones originando dos flujos dentro del sistema, uno que se compone por una solución diluida de la cual se separan los iones y otro flujo concentrado en donde se trasladan los iones.

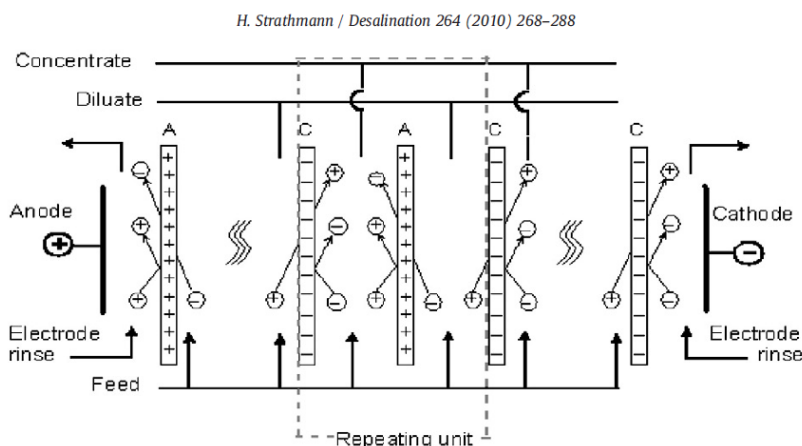


Figura 1: Esquema de electrodiálisis.

Fuente: [16].

Como se mencionó anteriormente, este proceso lleva años en la industria y ha sido estudiado desde la década de los 70. Sin embargo, en la práctica, este proceso presenta ciertas limitaciones de productividad, producidas por dos fenómenos denominados **Incrustaciones** y **Ensuciamiento**.

En primer lugar, tenemos el fenómeno denominado **Incrustaciones**, el cual se produce por la precipitación de materia inorgánica en la superficie de la membrana. Esta materia inorgánica consiste principalmente en sales insolubles generadas a partir de cambios en el pH del agua. Los cuales son causados por una aplicación de una densidad de corriente superior a la densidad de corriente límite del sistema, la cual determina la máxima densidad de corriente que se puede aplicar previo a que se produzca el fenómeno de disociación de agua. Debido a que, al estar relacionada

la densidad de corriente con la velocidad de migración de iones a través de la membrana [13], al momento de aumentar significativamente la densidad de corriente, la migración de iones se produce de manera casi instantánea. Por ende, en una región suficientemente cerca de la membrana deja de existir una concentración de iones, ya que la turbulencia del sistema no es suficiente como para abastecer de iones esta región, causando finalmente la disociación del agua y los cambios de pH de ésta.

Estas incrustaciones terminan causando bajas significativas en el rendimiento de las membranas, además, disminuyen considerablemente su vida útil. Por tanto, a nivel industrial para mitigar la aparición de este fenómeno, se trabaja con una densidad de corriente del 80 % con respecto a a densidad de corriente límite del sistema. Permitiendo así reducir el riesgo de que se produzca la precipitación de materia inorgánica sobre la membrana. Sin embargo, esto a su vez disminuye la productividad del sistema, ya que al disminuir la densidad de corriente, disminuye la productividad del sistema.

En segundo lugar, se encuentra el fenómeno denominado **Ensuciamiento** el cual se relaciona con la presencia de materia orgánica dentro del agua. La cual debido al potencial eléctrico y el pH del agua adquiere una carga dentro del sistema. Por lo que adquiere un comportamiento similar al de los iones que se encuentran dentro del sistema. Sin embargo, las membranas al no estar diseñadas para que la materia orgánica migre a través de ellas, terminan acumulando esta materia orgánica sobre su superficie. Lo que reduce tanto el desempeño del sistema, como la vida útil de las membranas.

Para mitigar este fenómeno a nivel industrial se realiza un cambio de polaridad eléctrica cada 15-30 minutos [9]. Con el objetivo de cambiar la dirección de migración de los iones del sistema, lo que permite desprender la materia orgánica adherida a la superficie de la membrana y al mismo tiempo que se comience a adherir a la superficie de la membrana adyacente. Al invertir el flujo de migración de iones, también, se invierte el flujo diluido y concentrado, ya que pasa a ser concentrado y viceversa. Por ende, además de realizar un cambio de polaridad eléctrica al sistema, es necesario realizar un cambio de polaridad hidráulica, para el cual es necesario detener el sistema por decenas de segundos, por los cambios mecánicos de válvulas. Lo que genera una pérdida del 5 % aproximadamente de la producción.

Como solución al problema generado por el fenómeno de **Ensuciamiento** surgió una nueva alternativa al proceso de electrodiálisis convencional, [8], la cual presenta un sistema de continuo trabajo el cual se espera sea capaz de mitigar el **Ensuciamiento** causado por la materia orgánica presente en el agua. Aumentado así la vida útil de las membranas de intercambio iónico y, además, mejorando la producción del sistema en cuanto a recuperación de agua. Este nuevo proceso se denomina electrodiálisis pulsada o Electrodiálisis Reversal y consiste en realizar cambios la polaridad eléctrica al sistema durante cortos periodos de tiempo, tal como se puede ver en la figura (2). Con el propósito de evitar los cambios de polaridad hidráulica al sistema, ya que estos cambios de polaridad eléctrica se realizarán en el orden de los segundos o incluso menos.

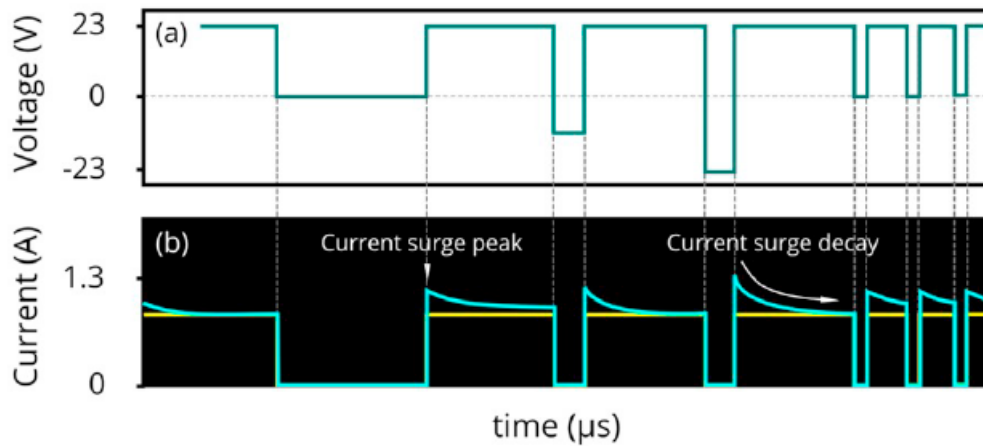


Figura 2: Cambios de polaridad eléctrica aplicados a un pulso.

Fuente: [9].

El proceso de electrodiálisis pulsada es un proceso relativamente nuevo, para el cual no se tiene mucha bibliografía a comparación del proceso de electrodiálisis convencional. No obstante, dentro de la literatura relacionada a este problema, existe una implementación del método de diferencias finitas [12], la cual permite simular un proceso de electrodiálisis pulsada. Sin embargo, solo se considera relajaciones de pulsos y no se toman en cuenta cambios de polaridad eléctrica dentro del sistema, además, cuenta con una limitación en el rango de duración de pulsos que se pueden trabajar. Es por esto que este trabajo busca complementar el trabajo presentado en [12], ya que se buscará resolver el sistema con un método diferente, además, de buscar aumentar el rango de duraciones de pulsos que se puede simular.

Por último, se buscará simular el fenómeno de **Ensuciamiento** causado por la materia orgánica en la superficie de la membrana, mediante un sistema de doble difusión. La metodología utilizada en este trabajo esta basada en la propuesta por De Jaegher [5], donde se trata la materia orgánica como una sola molécula conocida. El objetivo es observar el impacto de la aplicación de diferentes frecuencias y duraciones de pulsos en el comportamiento de esta materia orgánica a lo largo de la simulación.

Capítulo 1

Preliminares

En esta sección se presentarán variables importantes relacionadas con el proceso de electrodiálisis pulsada, para poder entender de manera más sencilla el sistema. Asimismo, se presentan definiciones y teoremas necesarios para la implementación del método de elementos finitos.

1.1 Electrodiálisis Pulsada

En esta primera parte, se definirán distintas variables relacionadas con el sistema de electrodiálisis pulsada. Las cuales permitirán definir diferentes configuraciones del sistema. Estas variables se relacionan principalmente con la duración de los pulsos y los ciclos de trabajo del sistema, además, de la energía consumida por el sistema.

En primer lugar, se define la frecuencia del sistema en la ecuación (1). Esta definición es derivada de un sistema de modulación de ancho de pulso (PWM). Donde se establece una relación entre el tiempo de duración del pulso de trabajo del sistema T_{on} y la duración del pulso de polaridad reversa T_{rev} .

$$f = \frac{1}{T_{on} + T_{rev}} \quad (1)$$

En segundo lugar, se define en la ecuación (2) el porcentaje de tiempo efectivo de trabajo o *effective duty cycle* (α). Este término mide el porcentaje de la cantidad de tiempo total en la que el sistema realiza el trabajo de separación electroquímica deseado. Debido a que durante los periodos en los que se invierte la polaridad eléctrica, el sistema realiza un trabajo de separación electroquímica inverso, causado por el cambio de dirección en el flujo de iones. Por ende, del total de tiempo en el que el sistema trabaja, solo un porcentaje de éste resulta ser trabajo efectivo.

$$\alpha = \frac{T_{on} - T_{rev} \cdot \left(\frac{A'}{A}\right)}{T_{on} + T_{rev}} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde A corresponde a la amplitud de corriente del pulso de trabajo aplicado al sistema y A' corresponde a la amplitud de los pulsos de polaridad inversa.

Por otro lado, se define una variable relacionada directamente con la simulación del sistema, denominada tiempo total de simulación (t_{sim}) determinada a partir de la ecuación (3). En donde se fija una carga total que se buscará transportar, con el fin de comparar todos los sistemas bajo un mismo criterio.

$$t_{sim} = \frac{Q}{iop \cdot \alpha} \quad (3)$$

Donde Q corresponde a la carga total a transportar, iop corresponde a la densidad de corriente operacional del sistema y α corresponde al porcentaje de tiempo efectivo de trabajo.

Finalmente, se define la energía consumida (E) durante el proceso de electrodiálisis determinada a partir de la ecuación (4). La cual se utilizará para medir el rendimiento energético del sistema para sus diferentes configuraciones posibles. Cabe destacar que dentro de la implementación se tomará en cuenta una aproximación de la ecuación (4).

$$E = \int_0^{t_f} \frac{U \cdot I}{V} \cdot dt \quad (4)$$

Donde U corresponde a la caída de voltaje a lo largo del sistema. I y V corresponden a la corriente aplicada y al volumen de agua del sistema respectivamente, además, t_f corresponde al ultimo instante de tiempo de simulación del sistema.

1.2 Definiciones y Teoremas

En esta sección se presentan definiciones y teoremas necesarios para demostrar existencia y unicidad de una solución para el problema propuesto ([6], [3], [2]).

Definición 1.1 Sea $u : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ una función. Definimos el soporte de u al conjunto:

$$\text{supp } u = \overline{\{x \in \Omega : u(x) \neq 0\}}$$

Definición 1.2 Sea Ω un subconjunto medible en \mathbb{R}^n y $1 \leq p < \infty$. Definimos el espacio de funciones:

$$\mathcal{L}^p(\Omega) = \left\{ u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} : u \text{ es medible Lebesgue} \ \& \ \int_{\Omega} |u|^p < \infty \right\}$$

Definición 1.3 Sea Ω un conjunto medible en \mathbb{R}^n y $1 \leq p < \infty$. Se considerará la relación de equivalencia \mathcal{R} en \mathcal{L}^p dada por:

$$f \mathcal{R} g \quad \Leftrightarrow \quad f = g \text{ c.t.p. en } \Omega$$

Definición 1.4 Sea Ω subconjunto medible en \mathbb{R}^n . Se define el espacio de funciones:

$$L^p(\Omega) = \{u : \Omega \rightarrow \mathbb{R} : u \in \mathcal{L}^p(\Omega) / \mathcal{R}\}$$

Con la respectiva norma asociada:

$$\|u\|_{L^p(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} |u|^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

Definición 1.5 Sea Ω un subconjunto abierto de \mathbb{R}^n y sea $1 \leq p < \infty$. Se define el espacio de Sobolev $W^{1,p}(\Omega)$ por:

$$W^{1,p}(\Omega) := \left\{ u \in L^p(\Omega) : \exists \frac{\partial u}{\partial x_i} \in L^p \quad \forall i = 1, 2, \dots, n \right\}$$

En el caso $p = 2$ se suele usar la notación:

$$H^1(\Omega) := W^{1,2}(\Omega)$$

Definición 1.6 Si $u \in W^{1,p}(\Omega)$, se define la norma como:

$$\|u\|_{W^{1,p}(\Omega)} = \begin{cases} \left(\|u\|_{L^p(\Omega)}^p + \sum_{i=1}^N \left\| \frac{\partial u}{\partial x_i} \right\|_{L^p(\Omega)}^p \right)^{\frac{1}{p}} & \text{si } 1 \leq p < \infty \\ \|u\|_{L^\infty(\Omega)} + \sum_{i=1}^N \left\| \frac{\partial u}{\partial x_i} \right\|_{L^\infty(\Omega)} & \text{si } p = \infty \end{cases} \quad \forall u \in W^{1,p}(\Omega).$$

También se puede considerar la siguiente norma para el espacio $W^{1,p}$:

$$\|u\|_{W^{1,p}(\Omega)} = \|u\|_{L^p(\Omega)} + \sum_{i=1}^N \left\| \frac{\partial u}{\partial x_i} \right\|_{L^p(\Omega)} \quad \forall u \in W^{1,p}(\Omega),$$

Definición 1.7 El espacio $H^1(\Omega)$ se suele dotar del producto interno $(\cdot, \cdot)_{H^1(\Omega)}$ definido como:

$$(u, v)_{H^1(\Omega)} = (u, v)_{L^2(\Omega)} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}, \frac{\partial v}{\partial x_i} \right)_{L^2(\Omega)} \quad \forall u, v \in H^1(\Omega),$$

que induce a la norma $\|\cdot\|_{H^1(\Omega)} = \|\cdot\|_{W^{1,2}(\Omega)}$.

Teorema 1.8 (Teorema de integración por partes) Sea Ω un subconjunto abierto y acotado de \mathbb{R}^n con frontera $\partial\Omega$ de clase C^1 , y sean $u, v \in C^1(\overline{\Omega})$. Entonces:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial x_i} v = \int_{\partial\Omega} uv \hat{n}_i dS - \int_{\Omega} u \frac{\partial v}{\partial x_i} \quad \forall i = 1, 2, \dots, N$$

Teorema 1.9 (Identidades de Green) Sea Ω un subconjunto abierto y acotado de \mathbb{R}^n con frontera $\partial\Omega$ de clase C^1 . Se verifica que:

$$\begin{aligned} i) \int_{\Omega} \nabla u \nabla v &= \int_{\partial\Omega} u \nabla v \cdot n dS - \int_{\Omega} u \Delta v & \forall u \in C^1(\overline{\Omega}), \forall v \in C^2(\overline{\Omega}) \\ ii) \int_{\partial\Omega} (u \nabla v - v \nabla u) \cdot n dS &= \int_{\Omega} (u \Delta v - v \Delta u) & \forall u, v \in C^2(\overline{\Omega}) \\ iii) \int_{\Omega} \Delta u &= \int_{\partial\Omega} \nabla u \cdot dS & \forall u \in C^2(\overline{\Omega}) \end{aligned}$$

Definición 1.10 Sea H un espacio de Hilbert. Una forma bilineal $a : H \times H \rightarrow \mathbb{R}$ se dice

i) Continua si $\exists C > 0$ tal que:

$$|a(u, v)| \leq C \|u\| \|v\| \quad \forall u, v \in H,$$

ii) Coerciva si existe $\alpha > 0$ tal que:

$$a(u, u) \geq \alpha |u|^2 \quad \forall u \in H$$

Teorema 1.11 (Lax-Milgram) Sea $a(\cdot, \cdot)$ una forma bilineal, continua y coerciva sobre H un espacio de Hilbert. Dada $\phi \in H^*$, $\exists! u \in H$ tal que:

$$a(u, v) = \langle \phi, v \rangle \quad \forall v \in H \quad (5)$$

Lemma 1.12 Sea Ω subconjunto abierto de \mathbb{R}^n y sea $1 \leq p < \infty$. Para $u \in W^{1,p}(\Omega)$, con $\text{supp } u$ un subconjunto compacto de Ω . Entonces $u \in W_0^{1,p}(\Omega)$.

Teorema 1.13 (Funciones de traza cero en $W^{1,p}(\Omega)$) Sea Ω un subconjunto abierto y acotado de \mathbb{R}^n con $\partial\Omega$ de clase C^1 y $1 \leq p < \infty$. Para $u \in C(\overline{\Omega}) \cap W^{1,p}$, entonces es son equivalentes:

$$i) u \in W_0^{1,p}$$

ii) $T(u) = 0$ sobre $\partial\Omega$

Definición 1.14 Sea

i) $K \subseteq \mathbb{R}^n$ un conjunto acotado y cerrado, con interior no vacío, (Dominio de elementos).

ii) \mathcal{P} un espacio de dimensión finita de funciones en K .

iii) $\mathcal{N} = \{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_k\}$ una base de \mathcal{P}' .

Entonces $(K, \mathcal{P}, \mathcal{N})$ se denomina elemento finito.

Definición 1.15 Sea $(K, \mathcal{P}, \mathcal{N})$ un elemento finito de grado k . La base nodal es la base $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k\}$ de \mathcal{P} dual a \mathcal{N} . Esto quiere decir:

$$\mathcal{N}_i(\phi_j) = \delta_{ij}, \quad 0 \leq i, j \leq k. \text{ Donde } \delta \text{ es la delta de Kronecker}$$

Definición 1.16 (Elementos de Lagrange 1D) El elemento de Lagrange $(K, \mathcal{P}, \mathcal{N})$ de grado k , se define como:

- i) K es el intervalo $[a, b]$, donde se tiene que $-\infty < a < b < \infty$,
- ii) \mathcal{P} es el espacio de dimensión $(k+1)$ de polinomios de grado k en K ,
- iii) $\mathcal{N} = \{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_k\}$ cumple con:

$$\mathcal{N}_i(v) = v(x_i), \quad x_i = a + (b-a)i/k, \quad \forall v \in \mathcal{P}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, k$$

Definición 1.17 (Método de Euler) Sean x_0 e y_0 dados, y' la derivada de y dada por la siguiente ecuación:

$$y'(x) = f(x, y(x))$$

El método de Euler, se define como:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n)$$

Donde $x_0 < x_1 < \dots < x_n$ corresponde a un conjunto de puntos de una malla, $h = t_{n+1} - t_n$ y finalmente $y_0 = y(x_0), y_1 = y(x_1), \dots, y_n = y(x_n)$.

Definición 1.18 (Galerkin) Supongamos que las siguientes condiciones se cumplen:

- (1) $(H, (\cdot, \cdot))$ Es un espacio de Hilbert.
- (2) V Subespacio cerrado de H .
- (3) $a(\cdot, \cdot)$ Es una forma bilineal acotada, no necesariamente simétrica y coerciva en V .

Dado un subespacio de dimensión finita $V_h \subset V$ y $F \in V'$, encontrar $u_h \in V_h$ tal que

$$a(u_h, v) = F(v) \quad \forall v \in V_h \quad (6)$$

Definición 1.19 (1-D Lagrange Element) Sea $K = [a, b]$ y P_k el conjunto de polinomios de grado menor igual a k . Sea $N_k = \{N_0, N_1, \dots, N_k\}$, con

$$N_i(v) = v \left(a + \frac{(a-b)i}{k} \right) \quad \forall v \in P_k \text{ y } i = 0, 1, \dots, k.$$

Luego, (K, P_k, N_k) es un elemento finito.

Capítulo 2

Modelo y Geometría del Sistema

En esta sección se presenta tanto la geometría del sistema, como el las ecuaciones utilizadas para simular el proceso de electrodiálisis. Basado en un sistema membrana-solución de cloruro de sodio (NaCl) y una membrana de intercambio catiónico. Este modelo 1-D fue utilizado previamente en la publicación [12], el cual fue mencionado anteriormente.

2.1 Geometría del Sistema

El sistema considerado en este trabajo, se presenta en la figura (3). Se basa en un sistema membrana-solución, compuesto por tres regiones principales: La región denominada Bulk que consiste en la región más alejada de la membrana, La región denominada Diffusion Boundary Layer (DBL) que cuenta con un espesor δ y es adyacente a la superficie de la membrana, por último se encuentra la región de la Membrana de intercambio iónico. Las características de cada región se definen según el sistema que se busca simular.

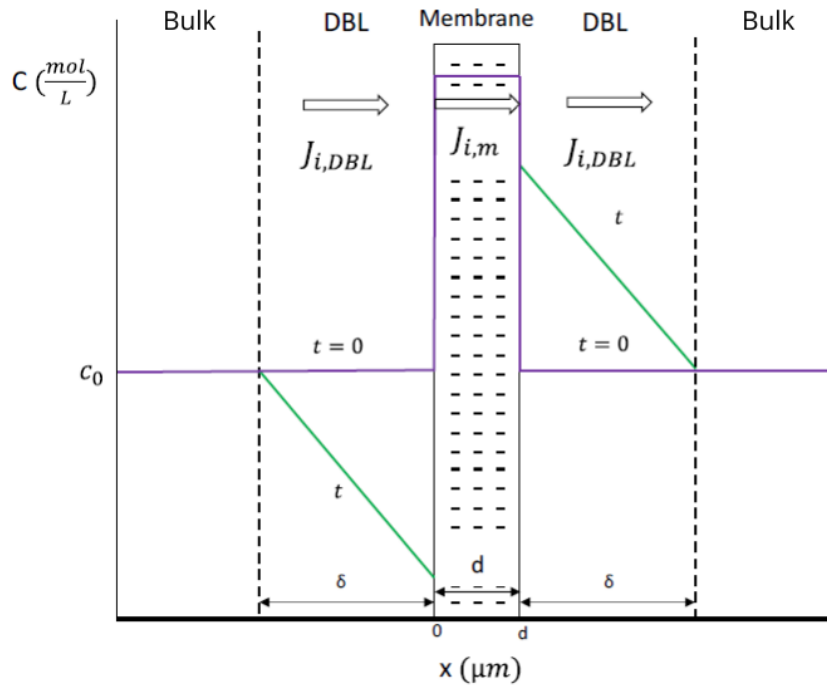


Figura 3: Geometría del Sistema.

Fuente: [12].

Cabe señalar que por la composición del sistema y, también, por la polaridad eléctrica de éste, el flujo de iones tiene una dirección de izquierda a derecha. Generando así en el sector del lado izquierdo de la figura (3) un flujo diluido y del lado derecho un flujo concentrado.

2.2 Modelo

Para poder establecer un modelo que nos permita simular los cambios de concentración del sistema a lo largo de la simulación, es necesario introducir dos ecuaciones. Las cuales nos permitan por un lado simular el flujo de iones dentro del sistema y por otro lado nos permitan establecer una relación temporal entre el flujo de iones y los cambios de concentración.

Ecuación de Nernst-Planck

En primer lugar, para simular el flujo de iones dentro del sistema membrana-solución, se utilizó la ecuación (7) denominada ecuación de Nernst-Planck [7]. La cual nos permite aproximar el flujo electroquímico dentro del sistema membrana-solución. Esta ecuación superpone la contribución de la difusión mediada por el gradiente de concentración, la electromigración mediada por el potencial electroquímico y por último la convección mediada por la turbulencia del sistema. Para así determinar el flujo molar para los iones de la especie i dentro del sistema.

$$J_i(x,t) = \underbrace{-D_i \left(\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right)}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_i(x,t)}{R \cdot T} \left(\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right)}_{\text{Electromigración}} + \underbrace{C_i(x,t) \cdot v(x)}_{\text{Convección}} \quad (7)$$

Donde $J_i(x,t)$ corresponde al flujo total de iones de la especie i dada una posición x y un instante de tiempo t . D_i y C_i corresponden al coeficiente de difusión y la concentración de moles del ion i respectivamente, también, z_i corresponde al balance del ion i . Mientras que F, R y T son tres constantes que corresponden a las constantes de Faraday, de gases y la temperatura del sistema respectivamente. Finalmente $\phi(x,t)$ y $v(x)$ corresponden a al potencial eléctrico y la velocidad molar dada una posición x y un instante de tiempo t .

A causa de las diferentes características de cada sub región del sistema definidas anteriormente en la figura (3), es posible tomar ciertas consideraciones. En primer lugar, en la región del Bulk la convección aporta suficiente mezclado como para poder considerar la concentración constante. Por otro lado, en la región DBL al estar suficientemente cerca de la superficie de la membrana, el término asociado con la convección puede ser despreciado. Debido a que no tiene un impacto significativo en el flujo de iones dentro del sistema en la región DBL. De manera que la expresión para el flujo de iones dentro esta región queda expresada en la ecuación (8), donde se puede ver que el término de la convección es despreciado.

$$J_{i,DBL}(x,t) = -D_i \left(\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right) + \frac{i_{op} \cdot T_{i_d}}{z_i \cdot F} \quad (8)$$

Donde i_{op} corresponde a la corriente operacional del sistema y T_{i_d} corresponde al número de transporte del ion i en la región DBL.

Por otro, para la región que representa la membrana de intercambio catiónico, se tiene que los términos de la difusión y, también, de la convección pueden ser despreciados, puesto que la membrana posee una gran concentración de cargas por su construcción. De modo que la expresión para el flujo de iones dentro de la membrana se reduce a la ecuación (9), en la cual se observa que el único término que toma relevancia es el término relacionado con la electromigración.

$$J_{i,m}(x,t) = \frac{i_{op} \cdot T_{i_m}}{z_i \cdot F} \quad (9)$$

En la ecuación (9), el término T_{i_m} corresponde al número de transporte del ion i dentro de la membrana.

Ley de Fick

Para establecer una relación temporal entre la concentración y el flujo de iones, es necesario introducir una segunda ecuación. En este caso se introduce la ley de Fick [4] para la difusión. Expresada en la ecuación (10), la cual presenta una ecuación diferencial que relaciona para un ion de la especie i , la razón de cambio temporal de la concentración de éste dentro del sistema, con la razón de cambio del flujo de iones en la dirección espacial.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(x,t)}{\partial x} \quad (10)$$

Donde $C_i(x,t)$ representa la concentración del ion de la especie i y $J_i(x,t)$ representa el flujo de este mismo ion.

Diferencia de Potencial

Para poder aproximar la expresión (4) para la energía consumida por el sistema, es necesario introducir una aproximación del potencial eléctrico. En particular, en este trabajo se utilizará una expresión definida en [11]. La cual nos permite aproximar la diferencia de potencial eléctrico para cada instante de tiempo t y se expresa en la ecuación (11).

$$\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} = \frac{i_{op}(t)}{k(C_i(x,t))} - \frac{R \cdot T}{F} \left(\frac{t_1}{z_1} + \frac{t_2}{z_2} \right) \frac{\partial \ln(C_i(x,t))}{\partial x} \quad (11)$$

Donde t_1 y t_2 corresponden a los números de transporte de cada ion de la solución NaCl en la región DBL, $k(C_i(x,t))$ corresponde a la aproximación mediante polinomios (12) de la función de conductividad de la solución del sistema, además, de los términos que ya han sido definidos previamente.

$$k(C_i(x,t)) = \left(6,4859C_i^2(x,t) - 36,855C_i^{\frac{3}{2}}(x,t) + 71,035C_i(x,t) - 81,379C_i^{\frac{1}{2}}(x,t) + 126,45 \right) \cdot C_i(x,t) \quad (12)$$

Luego de haber definido una expresión para la diferencia de potencial del sistema, es posible determinar la caída de voltaje para cada región del sistema. En primer lugar, para la región del Bulk se tiene que la caída de voltaje se puede determinar mediante la expresión (13). Mientras que, para la región de la membrana se tiene la expresión (14). Por último, para la región DBL se tiene la expresión (15), para la caída de voltaje.

$$R_b(t) = \frac{i_{op} \cdot db}{k(C_i(x,t))} \quad (13)$$

Donde db corresponde al espesor de la región del Bulk dentro del sistema.

$$R_m(t) = \frac{i_{op} \cdot d}{k(C_i(x,t))} \quad (14)$$

$$R_{DBL}(t) = \int_{-\delta}^0 \frac{\partial \phi}{\partial x}(x, t) \cdot dx + \int_d^{d+\delta} \frac{\partial \phi}{\partial x}(x, t) \cdot dx \quad (15)$$

De esta manera, la caída de voltaje total del sistema para un instante de tiempo t se puede determinar mediante la ecuación (16). Donde se superpone la caída de voltaje de cada región del sistema previamente definida.

$$U_T(t) = R_b(t) + R_m(t) + R_{DBL}(t) \quad (16)$$

Finalmente, se puede introducir una nueva versión de la ecuación (4), la cual permite determinar la energía consumida total durante el tiempo de simulación. Esta nueva expresión se presenta en la ecuación (17) y será aproximada mediante la regla del trapecio.

$$E = \int_0^{t_f} iop(t) \cdot U_T(t) \cdot dt \quad (17)$$

2.3 Condiciones Iniciales y de Frontera

Considerando las aproximaciones previamente definidas para la ecuación de Nernst-Planck en cada una de las regiones del sistema, podemos establecer un dominio de interés para el problema, puesto que para la región del Bulk se considera una concentración constante para todo instante de tiempo. Por ende, no es necesario contemplar esta región en el dominio de nuestro problema. De este modo, el dominio de interés del problema se reduce al intervalo $\Omega = (-\delta, d + \delta)$, que comprende ambas regiones DBL y la región de la membrana.

Luego de establecer el dominio del problema es necesario fijar tanto condiciones de iniciales, como de frontera. Debido a que son fundamentales para obtener una solución para nuestro sistema. En primer lugar, se establece un estado inicial de la concentración, es decir, que para el instante de tiempo $t = 0$ la concentración del sistema es una constante C_0 . Mientras que para el flujo de iones se tiene un estado inicial igual a cero, o sea, que el flujo de iones parte del reposo. De esta manera las condiciones iniciales para el sistema se pueden expresar en las ecuaciones (18) y (19).

$$C_i(x, t = 0) = C_0 \quad \forall x \in (-\delta, d + \delta) \quad (18)$$

$$J_i(x, t = 0) = 0 \quad \forall x \in (-\delta, d + \delta) \quad (19)$$

Por otro lado, para las condiciones de frontera del dominio del problema se tendrá una condición para la concentración de iones y otra condición para el flujo de iones. En primer lugar, se establece una concentración constante para todo instante de tiempo t en la frontera del dominio, tal como se puede observar en la expresión (20). En tanto, para el flujo de iones se tiene la condición de frontera expresada en (21), la cual establece el flujo de iones para todo instante de tiempo t en la superficie de la membrana.

$$C_i(-\delta, t) = C_i(\delta + d, t) = C_0 \quad \forall t > 0, \quad (20)$$

$$J_i(0, t) = J_i(d, t) = \frac{i_{op} \cdot T_{im}}{z_i \cdot F} \quad \forall t > 0. \quad (21)$$

Es importante, también, mantener la continuidad de la ecuación del flujo de iones. Debido a que al despreciar ciertos elementos del sistema, la continuidad de esta ecuación se puede ver afectada, es por eso que se establece la siguiente condición:

$$J_i(0^-, t) = J_i(0^+, t) \quad J_i(d^-, t) = J_i(d^+, t) \quad \forall t > 0 \quad (22)$$

Finalmente, se tienen todos los componentes necesarios para definir nuestro sistema de ecuaciones. A partir de los cuales se definirá el sistema de EDP's, sobre el cual se trabajará la implementación del método de elementos finitos.

Capítulo 3

Método de Elementos Finitos

En esta sección se desarrollará la implementación del método de elementos finitos. Presentando el mallado del dominio, la formulación variacional o formulación débil del sistema y, además, se presentarán las demostraciones de existencia y unicidad de una solución para el sistema.

3.1 Sistema de EDP 1-D

Como se mencionó anteriormente, el dominio de nuestro sistema se define como $\Omega = (-\delta, d + \delta)$, el cual es un subconjunto abierto y acotado de \mathbb{R} . Del mismo modo consideramos un instante de tiempo $T > 0$, tal que $t \in I = [0, T)$. Luego, de esta manera a partir de las aproximaciones de la ecuación (7) para cada región y, también, la ecuación (10) se tiene el sistema (23) definido para el par $(x, t) \in \Omega \times I$ con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera.

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i(x)}{z_i \cdot F} \right) \quad \forall x \in \Omega, \forall t \in I \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C_i(x, t = 0) &= C_0 & \forall x \in \Omega, \\ J_i(x, t = 0) &= 0 & \forall x \in \Omega, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_i(-\delta, t) &= C_i(\delta + d, t) = C_0 & \forall t \in I, \\ J_i(0, t) &= J_i(d, t) = \frac{i_{op} \cdot T_{im}}{z_i \cdot F} & \forall t \in I, \\ J_i(0^-, t) &= J_i(0^+, t) & J_i(d^-, t) = J_i(d^+, t) & \forall t \in I. \\ T_i(x) &= T_{im} & \forall x \in [0, d] \\ T_i(x) &= T_{id} & \forall x \in (-\delta, 0) \cup (\delta, d + \delta) \end{aligned}$$

Podemos observar que la ecuación en derivadas parciales (23) tiene la estructura de una ecuación de calor no homogénea, en particular es una ecuación parabólica. Por ende, podemos utilizar diferentes propiedades y resultados previos obtenidos para la ecuación de calor en la literatura [6].

3.2 Desarrollo del Método de Elementos Finitos

Para poder implementar el método de elementos finitos, es necesario realizar un trabajo previo sobre la ecuación diferencial del sistema (23). Con el objetivo de poder demostrar la existencia y unicidad de soluciones para el problema.

Aproximación para la Derivada Temporal

Como primer paso es necesario establecer un método de aproximación para la derivada temporal, para este trabajo se escogió el método de Euler. Método de aproximación de derivadas definido

previamente en (1.17). De esta manera, se tomará una discretización uniforme del intervalo I con una cantidad N_t nodos equidistantes entre si, además, de una distancia entre nodos Δt , tal como se puede observar en (24).

$$t_0 < t_0 + \Delta t = t_1 < \dots < t_{N_t-1} + \Delta t = t_{N_t}. \quad (24)$$

Donde $t_j = t_{j-1} + \Delta t$ $j = 1, \dots, N_t$.

Así a partir de esta discretización de I , podemos realizar una aproximación para la derivada temporal de la concentración. Esta aproximación se define en (25), para cada instante de tiempo t_j con $j = 1, \dots, N_t$. Es importante destacar que para poder aproximar la derivada del instante de tiempo t_j , es necesario conocer el valor de la aproximación de la derivada para el instante previo t_{j-1}

$$\frac{\partial C_i(x, t_j)}{\partial t} = \frac{C_i(x, t_j) - C_i(x, t_{j-1})}{\Delta t}, \quad j = 1, \dots, N_t. \quad (25)$$

Formulación Débil

Luego de haber definido una expresión para aproximar la derivada temporal, podemos introducir una noción de solución débil para el problema (23) con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera.

En primer lugar, se introducirá el siguiente cambio de variable (26). El cual permite llevar a cero las condiciones de frontera de nuestro problema y de este modo reducir la notación de las demostraciones que se mostrarán a continuación.

$$u^j = u(x, t_j) = C_i(x, t_j) - C_0 \text{ para un } t_j > 0 \text{ fijo y } \forall x \in \Omega \quad (26)$$

Por consiguiente, sea $t_j \in (0, T]$ un instante de tiempo fijo y u^{j-1} , la solución del problema para el instante de tiempo previo, conocida. Podemos redefinir nuestro sistema (23) para el instante de tiempo t_j , considerando las nuevas variables introducidas, como el sistema (27).

$$\frac{u^j - u^{j-1}}{\Delta t} = D_i \frac{\partial^2 u^j}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \quad \forall x \in \Omega, \quad (27)$$

$$u^j = 0 \quad \forall x \in \partial\Omega$$

Se sabe que una solución clásica para el problema (27) es una función $u^j \in C^2(\overline{\Omega})$. Luego, como Ω es un conjunto acotado $u^j \in H^1(\Omega)$. Por otro lado, como se tiene la condición de frontera $u^j = 0$ sobre $\partial\Omega$, por el teorema (1.13) se tendrá que $u^j \in H_0^1(\Omega)$. De este modo multiplicando la ecuación diferencial (27) por una función test $\varphi \in C_c^\infty(\Omega)$ se obtiene (28).

$$\int_{\Omega} \frac{u^j - u^{j-1}}{\Delta t} \varphi \cdot dx = D_i \int_{\Omega} \left(\frac{\partial^2 u^j}{\partial x^2} \right) \varphi \cdot dx - \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \varphi \cdot dx \quad \forall \varphi \in C_c^\infty(\Omega), \quad (28)$$

Posteriormente, aplicando el teorema (1.9) a ambos términos del lado derecho de la ecuación (28), se obtienen expresiones (29) y (30) para cada término.

$$\int_{\Omega} \frac{\partial^2 u^j}{\partial x^2} \cdot \varphi \cdot dx = \int_{\partial\Omega} \frac{\partial u^j}{\partial x} \varphi \cdot dS - \int_{\Omega} \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \quad (29)$$

$$\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \varphi \cdot dx = \int_{\partial\Omega} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \varphi \cdot dS - \int_{\Omega} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \quad (30)$$

De esta manera, al reemplazar estos términos en la expresión (28), obtenemos (31).

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{u^j - u^{j-1}}{\Delta t} \varphi \cdot dx &= D_i \left(\int_{\partial\Omega} \frac{\partial u^j}{\partial x} \varphi \cdot dS - \int_{\Omega} \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \right) \\ &\quad - \int_{\partial\Omega} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \varphi \cdot dS + \int_{\Omega} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \quad \forall \varphi \in C_c^\infty(\Omega) \end{aligned} \quad (31)$$

Luego, como sabemos que el conjunto $C_c^1(\Omega)$ es denso en $H_0^1(\Omega)$ y, además, $\varphi = 0$ en $\partial\Omega$ por las condiciones de frontera del problema. Se obtiene la formulación débil para el problema (27), considerando un instante de tiempo $t_j \in I$ fijo, expresada en la ecuación (32).

$$\int_{\Omega} \frac{u^j - u^{j-1}}{\Delta t} \varphi \cdot dx = -D_i \left(\int_{\Omega} \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \right) + \int_{\Omega} \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dx \quad \forall \varphi \in H_0^1(\Omega) \quad (32)$$

Que luego, reordenando términos queda de la siguiente forma:

$$\int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + u^j \varphi \cdot dx = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + u^{j-1} \varphi \cdot dx \quad \forall \varphi \in H_0^1(\Omega) \quad (33)$$

Así el problema (27) que se tenía inicialmente, se reduce a encontrar una función $u^j \in H_0^1(\Omega)$, tal que cumpla la ecuación (33) para toda función test $\varphi \in H_0^1(\Omega)$.

Obteniendo así tanto la forma bilineal $a : H_0^1(\Omega) \times H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ dada por (34), como la forma lineal $l : H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ dada por (35). Ambas para instante de tiempo $t_j \in I$ fijo y u^{j-1} conocido.

$$a(u^j, v) = \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + u^j v \cdot dx \quad \forall u^j, v \in H_0^1(\Omega), \quad (34)$$

$$l(v) = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + u^{j-1} v \cdot dx \quad \forall v \in H_0^1(\Omega) \quad (35)$$

Existencia de Solución Débil

Para poder demostrar la existencia y unicidad de una solución para la formulación débil (33), utilizaremos el teorema de Lax-Milgram (1.11). Para el cual es necesario demostrar la coercividad y continuidad (1.10) de la forma bilineal $a : H_0^1(\Omega) \times H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ y, también, demostrar la continuidad de la forma lineal $l : H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$.

En primer lugar, demostraremos la continuidad y la coercividad de la forma bilineal $a : H_0^1(\Omega) \times H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ definida en (34):

$$a(u^j, v) = \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \frac{\partial u^j}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + u^j v \cdot dx \quad \forall u^j, v \in H_0^1(\Omega)$$

Sean $w, v \in H_0^1$, funciones arbitrarias. Se tendrá para la forma bilineal que:

$$\begin{aligned} |a(w, v)| &= \left| \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \left(\frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + wv \cdot dx \right| \\ &\leq \left| \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \left(\frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} \right) \cdot dx \right| + \left| \int_{\Omega} wv \cdot dx \right| \\ &\leq \Delta t \cdot D_i \left\| \frac{\partial w}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)} \left\| \frac{\partial v}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)} + \|w\|_{L^2(\Omega)} \|v\|_{L^2(\Omega)} \\ &\leq \max\{1, \Delta t \cdot D_i\} \left(\left\| \frac{\partial w}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)} \left\| \frac{\partial v}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)} + \|w\|_{L^2(\Omega)} \|v\|_{L^2(\Omega)} \right) \\ &\leq \max\{1, \Delta t \cdot D_i\} \|w\|_{H_0^1(\Omega)} \|v\|_{H_0^1(\Omega)} \end{aligned}$$

Luego, considerando una constante $C = \max\{1, \Delta t \cdot D_i\}$ se tiene que:

$$|a(w, v)| \leq C \cdot \|w\|_{H_0^1(\Omega)} \|v\|_{H_0^1(\Omega)} \quad (36)$$

Demostrando así la continuidad de la forma bilineal del problema. Ahora falta demostrar la coercividad de ésta con el fin de poder utilizar el teorema de Lax-Milgram (1.11).

Sea $w \in H_0^1$, una función cualquiera de nuestro espacio de funciones.

$$\begin{aligned} a(w, w) &= \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + |w|^2 \cdot dx \\ &= \Delta t \cdot D_i \left\| \frac{\partial w}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|w\|_{L^2(\Omega)}^2 \\ &\geq \min\{\Delta t \cdot D_i, 1\} \left(\left\| \frac{\partial w}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|w\|_{L^2(\Omega)}^2 \right) \\ &= \min\{\Delta t \cdot D_i, 1\} \|w\|_{H_0^1(\Omega)}^2 \end{aligned}$$

Finalmente, definiendo una constante $C = \min\{\Delta t \cdot D_i, 1\}$ tenemos que:

$$|a(w, w)| \geq C \|w\|_{H_0^1(\Omega)}^2 \quad (37)$$

Demostrando así la coercividad de la forma bilineal.

Así el último paso que resta para poder utilizar el teorema de Lax-Milgram (1.11), es demostrar la continuidad de la forma lineal $l : H_0^1(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ definida en (35).

$$l(v) = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + u^{j-1} v \cdot dx \quad \forall v \in H_0^1(\Omega)$$

Sea $v \in H_0^1(\Omega)$ una función arbitraria.

$$\begin{aligned}
 |l(v)| &= \left| \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + u^{j-1} v \cdot dx \right| \\
 &\leq \Delta t \left| \frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right| \left\| \frac{\partial v}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|u^{j-1}\|_{L^2(\Omega)}^2 \|v\|_{L^2(\Omega)}^2 \\
 &\leq \max \left\{ \Delta t \left| \frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right|, \|u_{j-1}\|_{L^2(\Omega)}^2 \right\} \left(\left\| \frac{\partial v}{\partial x} \right\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|v\|_{L^2(\Omega)}^2 \right) \\
 &= \max \left\{ \Delta t \left| \frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right|, \|u_{j-1}\|_{L^2(\Omega)}^2 \right\} \|v\|_{H_0^1(\Omega)}^2
 \end{aligned}$$

Demostrando así la continuidad de la forma lineal (35).

Por último, con la continuidad y coercividad de la forma bilineal, además, de la continuidad de la forma lineal y el teorema de Lax-Milgram (1.11). Se concluye que existe una única función $u^j \in H_0^1(\Omega)$ que cumple con la ecuación (38).

$$a(u^j, v) = l(v) \quad \forall v \in H_0^1(\Omega) \quad (38)$$

Discretización del Dominio Ω

Otro paso importante para poder implementar el método de elementos finitos, es definir un mallado o una discretización del dominio Ω . En este trabajo en particular se utilizaron dos tipos de mallados. Por un lado un mallado uniforme de N nodos equidistantes entre sí con una distancia fija Δx , el cual se puede observar en la figura (4).

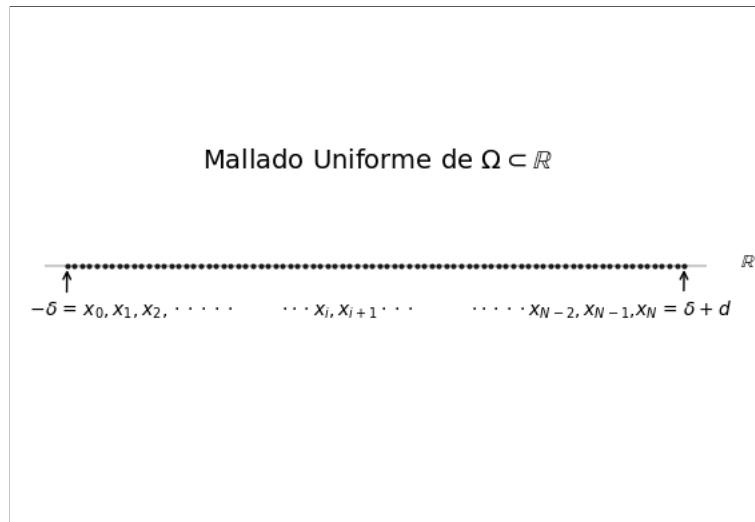


Figura 4: Mallado Uniforme de $\Omega \subset \mathbb{R}$ con 86 nodos.

Fuente: Elaboración propia

La expresión definida para determinar la posición de cada nodo x_i dentro del dominio Ω , se presenta en la ecuación (39). Donde se divide el intervalo completo por la cantidad de nodos N .

$$x_i = -\delta + \frac{(2\delta + d)i}{N}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (39)$$

Por otro lado, se trabajó con un mallado que se define particularmente para este problema, el cual consiste en un mallado no uniforme [18]. Para este problema en específico se construyó un mallado para cada región DBL, con el objetivo de refinar en la región más cercana a la superficie de la membrana. Debido a que en esta zona del dominio es donde se presenta un mayor cambio en la concentración de iones.

Se define N_l como la cantidad de nodos de la región DBL diluida, N_r como la cantidad de nodos de la región concentrada y N_m la cantidad de nodos de la membrana. Por lo tanto, se tiene que la cantidad de nodos para el mallado no uniforme viene dada por $N = N_l + N_m + N_r$. Luego, la expresión para cada nodo x_i viene dada por las ecuaciones (40), (41) y (42), las cuales presentan un refinamiento mayor en la zona más cercana a la membrana.

$$\text{DBL diluido: } x_i = -\delta + \delta \left(\frac{N_l - i}{N_l} \right)^\beta \quad (40)$$

$$\text{DBL concentrado: } x_i = d + \delta \left(\frac{N_r - i}{N_r} \right)^\beta \quad (41)$$

$$\text{Membrana: } x_i = \frac{d \cdot i}{N_m} \quad (42)$$

Finalmente, un ejemplo de este mallado no uniforme para el dominio Ω se puede observar en la figura (5).

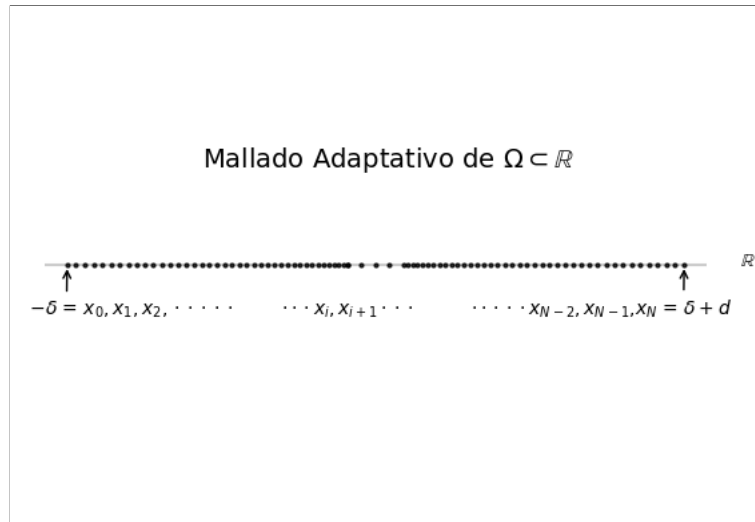


Figura 5: Mallado no Uniforme de $\Omega \subset \mathbb{R}$ con 86 nodos.
Fuente: Elaboración propia

Método de Galerkin

Para introducir el método de elementos finito, es necesario construir un subespacio de dimensión finita $V_h \subset H_0^1(\Omega)$. Por ende, considerando cualquiera de los dos mallados del dominio Ω definidos anteriormente, con una cantidad N de nodos y dado $k \geq 1$, se define el subespacio de dimensión finita V_h como:

$$V_h = \{v \in C(\Omega) : v|_{\mathcal{A}} \in \mathbb{P}_k(\mathcal{A}), \forall \mathcal{A} \in \mathcal{A}_h\}$$

Donde \mathcal{A}_h corresponde a la discretización del dominio Ω .

De esta forma, la formulación débil del problema puede ser escrita de la forma (43), tomando en cuenta este nuevo subespacio de funciones de dimensión finita. Por consiguiente, el problema a resolver se reduce a encontrar una función $u_h^j \in V_h$, tal que satisfaga la ecuación (43).

$$\int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \frac{\partial u_h^j}{\partial x} \frac{\partial v_h}{\partial x} + u_h^j v_h \cdot dx = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial v_h}{\partial x} + u^{j-1} v_h \cdot dx \quad \forall v_h \in V_h(\Omega) \quad (43)$$

Seguidamente, sean $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$ una base de funciones de V_h . Entonces, podemos reemplazar las funciones $v_h \in V_h(\Omega)$ por las funciones de esta base, ya que cualquier función v_h en $V_h(\Omega)$ se puede expresar como una combinación de funciones de la base. Asimismo, se puede expresar tanto la función u_h^j , como las funciones test v_h como una combinación lineal de funciones de la base, tal como se expresa en las ecuaciones (44) y 45.

$$u_h^j(x) = \sum_{r=1}^N u_r^j \eta_r(x) \quad (44)$$

$$v_h(x) = \sum_{k=1}^N v_k \eta_k(x) \quad (45)$$

Donde N es el número de nodos de la malla, $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$ es la base de funciones de V_h . Finalmente, reemplazando tanto las funciones test, como la función u_h^j por funciones de la base, obtenemos la ecuación de Galerkin (46).

$$u_r^j \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_i \frac{\partial \eta_r}{\partial x} \frac{\partial \eta_k}{\partial x} + \eta_r \eta_k \cdot dx = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_i}{z_i \cdot F} \right) \frac{\partial \eta_k}{\partial x} + u_h^{j-1} \eta_k \cdot dx \quad r, k = 1, \dots, N \quad (46)$$

De manera que ahora el problema consiste en encontrar el vector $u^{jT} = (u_1^j, u_2^j, \dots, u_N^j)$, tal que se satisface el sistema lineal de ecuaciones (47).

$$Au^j = b \quad (47)$$

Donde $A_{kr} = (a(\eta_r, \eta_k))_{1 \leq r, k \leq N}$ y $b_k = (l(\eta_k))_{1 \leq k \leq N}$.

Capítulo 4

Resultados

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos a partir de la implementación numérica del método de elementos finitos, considerando múltiples configuraciones del sistema. Esta implementación se desarrolló en el lenguaje de programación Python junto con la librería open source FeniCS, la cual nos brinda una gran cantidad de herramientas para trabajar este tipo de problemas.

En cuanto a las simulaciones, para determinar el número de nodos que mejor se adapte a la implementación, fue necesario hacer un estudio de las soluciones obtenidas y los tiempos de ejecución para diferentes refinamientos del dominio. Llegando a que un número de nodos $N = 86$ presenta el mejor rendimiento en cuanto a resultados obtenidos y tiempos de ejecución. Por ende, para todas las simulaciones realizadas se consideró un mallado con una cantidad de 86 nodos.

Por otro lado, con el fin de poder comparar los resultados obtenidos a partir de la implementación de diferencias finitas presentada en [12], se consideraron los mismos valores para las diferentes constantes del sistema. Estos valores se encuentran detallados en el cuadro (11) del Anexo.

Con el objetivo de determinar la densidad de corriente limite del sistema, es necesario introducir la ecuación (48) presentada en [12], para determinar la densidad de corriente limite teórica del sistema. Debido a que esta densidad de corriente limite se acostumbra a determinar de manera empírica para cada sistema.

$$i_{lim} = \frac{F \cdot D_1 \cdot C_0}{dl(T_{Na_m} - T_{Na_d})} \quad (48)$$

Donde F corresponde a la constante de Faraday, D_{NaCl} corresponde al coeficiente de difusión de Na, T_{Na_m} y T_{Na_d} corresponden a el número de transporte de Na en la región de la membrana y en la región DBL respectivamente, además, C_0 y dl corresponden a la concentración inicial de Na y el ancho de la región DBL respectivamente.

Por último, se fijó una carga total de $16800[A \cdot s]$ para transportar. Esto con el objetivo de poder comparar los diferentes sistemas simulados bajo un mismo estándar.

Electrodiálisis convencional

Con el objetivo de comparar ambos mallados introducidos en la sección anterior y, también, poder estudiar el comportamiento de las soluciones para sistemas trabajados con densidades de corriente por sobre el limite de éste. Se realizaron simulaciones del proceso de electrodiálisis convencional, para diferentes fracciones de la densidad de corriente limite.

Mallado Uniforme

En primer lugar, se utilizó para simular el sistema de electrodiálisis convencional, el mallado uniforme del dominio Ω . Obteniendo los resultados que se presentan en el cuadro (1) y la figura (6). En donde desataca la aparición de soluciones espurias para densidades de corriente por sobre el limite del sistema.

Cuadro 1: Resultados de las simulaciones realizadas aplicando diferentes fracciones de densidad de corriente, para el proceso de electrodiálisis convencional con un mallado uniforme.

Simulación	Frequency (Hz)	LCD Fraction	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
0	0	0,6	500	16800	20,55	1,585
1	0	0,8	375	16800	10,74	2,195
2	0	1	300	16800	0,92	3,146
3	0	1,2	250	16800	-8,89	nan
4	0	1,4	214	16800	-18,71	nan

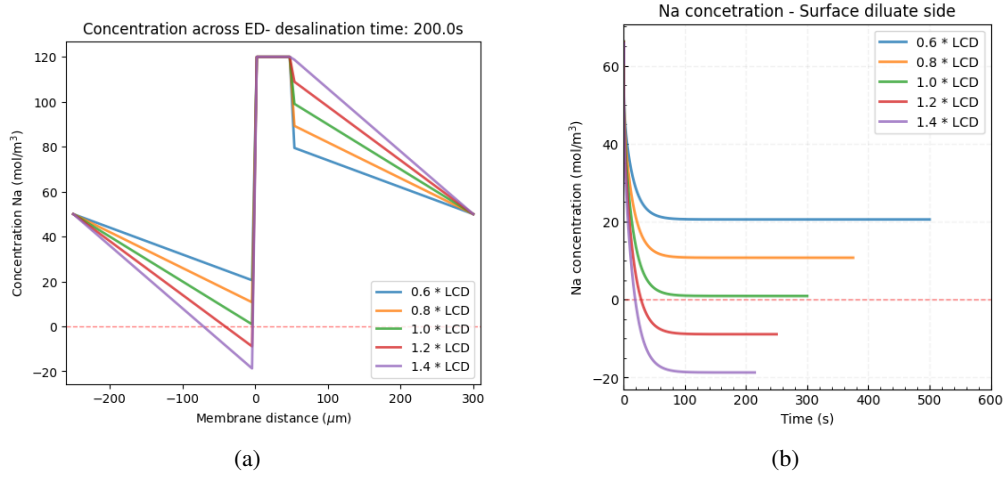


Figura 6: (a) Concentración de Na en el dominio Ω luego de 200 segundos de simulación, para diferentes fracciones de densidad de corriente límite aplicada; (b) Evolución temporal de la concentración de Na superficie de la membrana en la región diluida $x = 0$.

Mallado No Uniforme

En segundo lugar, se simuló el sistema de electrodiálisis convencional utilizando el mallado no uniforme del dominio Ω . Consiguiendo los resultados presentes en el cuadro (2) y la figura (7). Observando un comportamiento de la concentración similar al que se obtiene a partir del mallado uniforme. Sin embargo, con algunas diferencias en la concentración mínima obtenida en la superficie de la membrana. Debido a que los resultados que se consiguen con el mallado no uniforme tienen mejor relación con la ecuación (48) de densidad de corriente límite. Esto se debe a que la concentración mínima esperada al momento de aplicar la densidad de corriente límite al sistema, es de $0 \text{ [mol/m}^3\text{]}$.

Por otro lado, al momento de aplicar densidad de corriente por sobre el límite del sistema, independiente del mallado utilizado, se obtienen soluciones espurias, es decir, soluciones que no tienen una coherencia física. Esto se debe a que para reducir la ecuación de Nernst-Planck se supone una condición de electroneutralidad (49), la cual permite considerar una versión simplificada de la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico. Por tanto, el modelo solo permite simular sistemas de electrodiálisis que trabajen con una densidad de corriente por debajo del límite de éste.

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (49)$$

Para finalizar, a pesar de que el mallado no uniforme presenta resultados que tienen una mejor relación con respecto a la densidad de corriente límite teórica. Los resultados obtenidos para la energía consumida por el sistema durante el tiempo de simulación, no son acorde a lo esperado. Debido a que al tener valores tan bajos de concentración, la aproximación para la energía consu-

mida diverge. Por lo cual, se tomó la decisión de considerar el mallado no uniforme para simular los sistemas de electrodiálisis pulsada, pero para el caso convencional se utilizarán los resultados obtenidos a partir del mallado uniforme.

Cuadro 2: Resultados de las simulaciones realizadas aplicando diferentes fracciones de densidad corriente, para el proceso de electrodiálisis convencional con un mallado no uniforme.

Simulación	Frequency (Hz)	LCD Fraction	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
0	0	0,6	500	16800	20,06	1,603
1	0	0,8	375	16800	10,08	2,257
2	0	1	300	16800	0,10	5,658
3	0	1,2	250	16800	-9,88	nan
4	0	1,4	214	16800	-19,86	nan

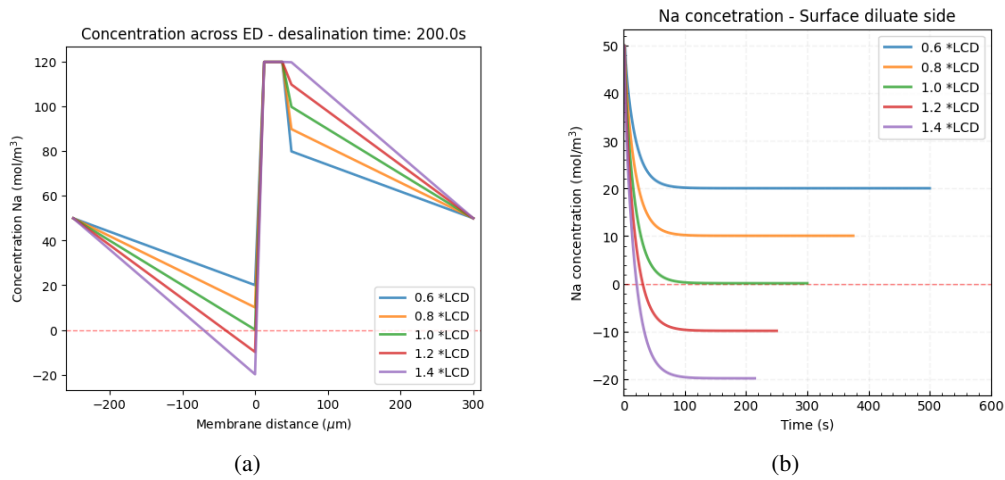


Figura 7: (a) Concentración de Na en el dominio Ω luego de 200 segundos de simulación, para diferentes fracciones de densidad de corriente límite aplicada; (b) Evolución temporal de la concentración de Na superficie de la membrana en la región diluida $x = 0$.

Electrodiálisis Pulsada

Habiendo escogido el mallado y, también, establecido que el modelo sólo brinda soluciones para sistemas que se trabajan por debajo del límite de densidad de corriente. Procedemos a realizar las simulaciones para el proceso de electrodiálisis pulsada. En donde se buscará observar el comportamiento del sistema considerando configuraciones distintas para los parámetros involucrados tales como: la frecuencia, el porcentaje efectivo de trabajo, la densidad de corriente, etc.

Efecto de la Frecuencia

En primer lugar, con el fin de determinar el efecto que tiene la frecuencia sobre el sistema. Se presentarán a continuación los resultados de múltiples simulaciones realizadas para determinados rangos de frecuencia.

Rango de frecuencias: $0,02[Hz]$ - $0,09[Hz]$

Para el rango de frecuencia comprendido entre $0,02[Hz]$ y $0,09[Hz]$ se obtuvieron, para las simulaciones numéricas, los resultados presentes en el cuadro (3) y la figura (8). Este rango de frecuencias comprende duraciones de pulso reverso desde 10 segundos y 1 segundo, tal como se puede ver en el cuadro (3).

A partir de estos resultados, se puede observar claramente el comportamiento que tiene la concentración al momento de aplicar pulsos de polaridad reversa. Debido a que al momento de cambiar la polaridad eléctrica del sistema, se puede ver en la figura (8) que en la región diluida comienza a aumentar la concentración mínima de iones. Presentando un aumento significativo en los casos que la duración del pulso reverso es mayor.

Por otro lado, se puede observar en el cuadro (3), que los tiempos de simulación o tiempos de trabajo del sistema son mayores para los casos en que la duración del pulso reverso, también, es mayor. Aumentando hasta en un 20 % el tiempo de trabajo para el caso en que la duración de este pulso es de 10 segundos. Esto se debe a que al invertir la polaridad eléctrica del sistema, parte del trabajo de recuperación de agua se pierde. A causa de que parte de los iones que migran a la región concentrada, son devueltos por el trabajo que realiza el pulso reverso.

Cuadro 3: Tabla de resultados para configuraciones frecuencias de hasta $0,09[Hz]$.

Frequency (Hz)	T _{on} (s)	T _{rev} (s)	Effective duty cycle (%)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
0	300	0	100	1	0	300	16800	0,92	3,15
0,02	50	10	67	1	1	450	16800	1,87	4,28
0,04	25	3	79	1	1	381,82	16800	3,69	3,64
0,09	10	1	82	1	1	366,67	16800	5,45	3,50

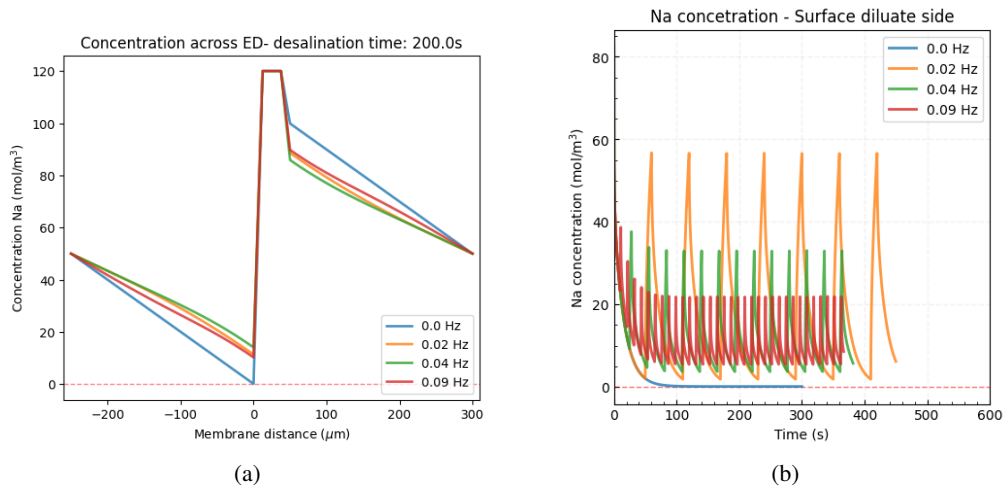


Figura 8: (a) Concentración de Na en el dominio Ω pasados 200 segundos de simulación para frecuencias de hasta $0,09[Hz]$; (b) Evolución temporal de la concentración de Na superficie de la membrana en la región diluida para frecuencias de hasta $0,09[Hz]$.

Rango de frecuencias: $10[Hz]$ - $200[Hz]$

Con frecuencias que están en un rango de $10[Hz]$ a $200[Hz]$, se obtienen los resultados presentes en el cuadro (4) y la figura (9). Para estos casos se consideró una duración de pulso reverso de 1 milisegundo, variando solamente la duración del pulso de trabajo.

A partir de los resultados de la figura (9), podemos observar que al aumentar la frecuencia de trabajo del sistema los picos de concentración mínima disminuyen considerablemente. Esto es a causa de la corta duración del pulso reverso, puesto que la cantidad de iones que logran migrar desde el lado concentrado decrece de manera proporcional a la duración de este pulso.

Otro factor a analizar es la concentración mínima alcanzada por el sistema, ya que se puede apreciar que a medida que se aumenta la frecuencia y se disminuye el tiempo efectivo de trabajo ésta aumenta. Lo que indicaría que la densidad de corriente límite del sistema sufriría un cambio, puesto que la concentración de iones en la región cercana a la superficie de la membrana aumentó,

tal como se puede ver en el cuadro (4). Por ende, es posible incrementar la densidad de corriente aplicada al sistema. Por la alta concentración de iones presente en la superficie de la membrana, lo que disminuye la probabilidad de que se produzca el fenómeno de disociación de agua.

Cuadro 4: Tabla de resultados para configuraciones frecuencias de hasta 200[Hz].

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_rev (s)	Effective duty cycle (%)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
0	100	0	100	1	0	300	16800	0,92	3,15
10	0,099	0,001	98	1	1	306	16800	1,00	3,61
50	0,019	0,001	90	1	1	333	16800	4,96	3,33
100	0,009	0,001	80	1	1	375	16800	10,02	3,53
200	0,004	0,001	60	1	1	500	16800	19,70	4,45

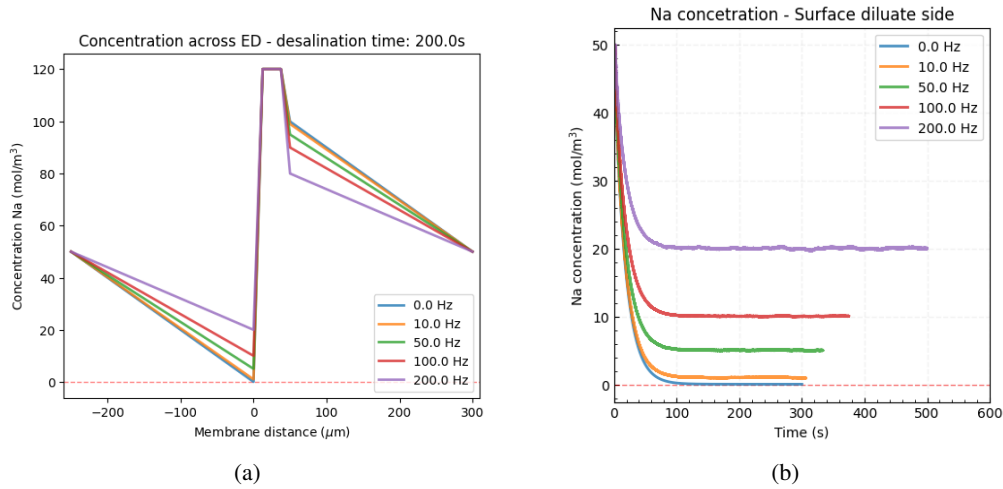


Figura 9: (a) Concentración de Na en el dominio Ω pasados 200 segundos para diferentes frecuencias de hasta 200 [Hz]; (b) Evolución temporal de la concentración de Na superficie de la membrana en la región diluida $x = 0$ para frecuencias de hasta 200 [Hz].

Frecuencia fija

Con el fin de observar el efecto que tiene el aumentar la frecuencia y trabajar con tiempos efectivos de trabajo por debajo del 70 %, se realizaron diferentes simulaciones variando la fracción de densidad de corriente que se aplica al sistema fijando una frecuencia de 200 [Hz] con los mismos parámetros de la simulación anterior. Obteniendo los resultados presentes en el cuadro (5), las figuras (10) y (11).

A partir de los resultados presentes en el cuadro (5), podemos decir que efectivamente existe un aumento en la densidad de corriente limite para el sistema simulado. Dado que al aplicar una fracción de densidad de corriente limite superior con respecto al sistema convencional, la concentración mínima observada en la superficie de la membrana se mantiene en rangos "seguros" de trabajo. Esto quiere decir que la densidad de corriente limite varía para los sistemas de electrodiálisis pulsada.

Por otro lado, a pesar de que este aumento en la densidad de corriente limite del sistema presenta una ventaja con respecto al sistema convencional, porque permite disminuir en hasta un 30 % los tiempos de simulación del sistema al aumentar la velocidad de migración de los iones. También presenta una desventaja, para este caso particular, ya que para disminuir en un 30 % el tiempo de simulación del sistema es necesario aumentar en hasta aproximadamente un 70 % la energía consumida por éste, como se puede observar en la figura (10). Lo que en términos prácticos no es razonable.

Finalmente, en el cuadro (5) se observa que un aumento del 50% en la fracción de corriente aplicada al sistema solo se traduce en un incremento del 7% en el tiempo efectivo de trabajo. Lo cual, en el contexto de esta simulación, no es una mejora significativa del tiempo efectivo de trabajo.

Cuadro 5: Tabla de resultados para una frecuencia de $200[Hz]$ considerando diferentes densidades de corriente.

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_rev (s)	Effective duty cycle (%)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
200	0,004	0,001	60	1	1	500	16800	19,567	4,46
200	0,004	0,001	61	1,05	1	476,19	16800	18,05	4,70
200	0,004	0,001	62	1,1	1	454,55	16800	16,52	4,96
200	0,004	0,001	63	1,2	1	416,67	16800	13,48	5,49
200	0,004	0,001	66	1,4	1	357,14	16800	7,39	6,72
200	0,004	0,001	67	1,5	1	333,33	16800	4,35	7,52

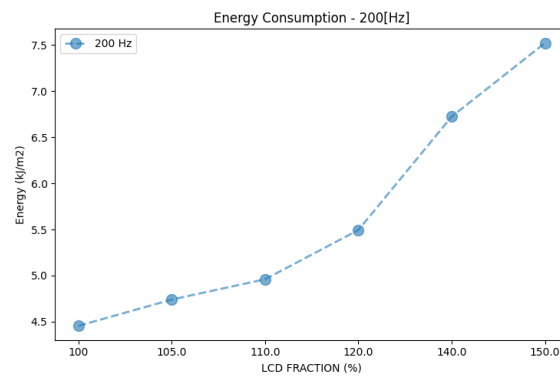


Figura 10: Energía consumida para diferentes fracciones de densidad de corriente con una frecuencia de $200[Hz]$

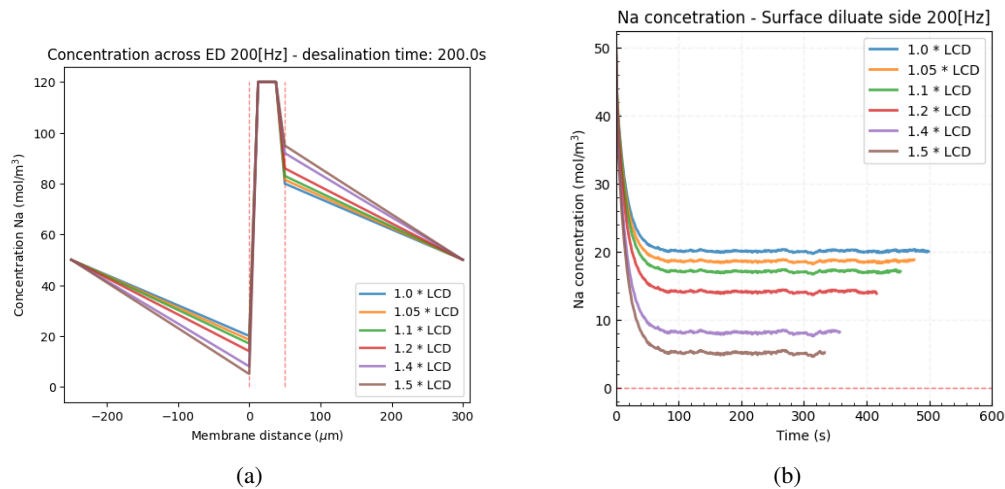


Figura 11: (a) Concentración de Na en el dominio Ω para un tiempo de simulación de 200 segundos con una frecuencia fija de $200 [Hz]$ y diferentes la fracciones de densidad corriente; (b) Evolución temporal de la concentración de Na superficie de la membrana para diferentes fracciones de densidad de corriente con una frecuencia de $200 [Hz]$ y diferentes la fracciones de densidad corriente

Rango de Frecuencias 0[Hz] - 2500[Hz]

Por último, se realizaron simulaciones aplicando duraciones de pulsos reverso de 40 microsegundos, observando los resultados presentes en el cuadro (6) y la figura (12). Para los cuales podemos observar que un aumento en la frecuencia no conlleva en una disminución significativa, tal como se vio en las simulaciones anteriores.

Por otro lado, podemos ver que la energía consumida para las diferentes simulaciones se mantiene dentro de un rango aceptable. Situación totalmente contraria a la que se observó en los casos anteriores, en donde se presentaban aumentos de hasta un 70 % de la energía consumida. Esto se debe a que a pesar de presentar un aumento de la frecuencia de 2000[Hz], el tiempo efectivo de trabajo siempre se mantiene por sobre el 80 %. Debido a la baja duración de los pulsos de polaridad reversa, como se puede ver en el cuadro (6).

Esto nos permite concluir que para sistema de electrodiálisis pulsada, rendimientos similares a los obtenidos con el sistema convencional se obtienen aplicando pulsos reversos de muy corta duración. Lo que conlleva aplicar frecuencia muy altas de trabajo, lo que a su vez de, acuerdo con los resultados observados en [9], permitiría mitigar de manera significativa el fenómeno del **Fouling** dentro del sistema. Debido a que este tipo de configuraciones favorece la aparición de vórtices electroconvectivos, a causa del movimiento de masa dentro del sistema.

Cuadro 6: Tabla de resultados considerando frecuencias de hasta 2500[Hz].

Frequency (Hz)	T_rev (s)	T_off (s)	Effective duty cycle (%)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration (mol/m ³)	Energy (kJ/m ²)
0	100	0	100	1	0	300	16800	0,92	3,15
500	0,00196	0,00004	96	1	1	312,5	16800	2,09	3,43
1000	0,00096	0,00004	92	1	1	326,09	16800	4,08	3,34
2000	0,00046	0,00004	84	1	1	357,14	16800	8,08	3,43
2500	0,00036	0,00004	80	1	1	375	16800	10,06	3,53

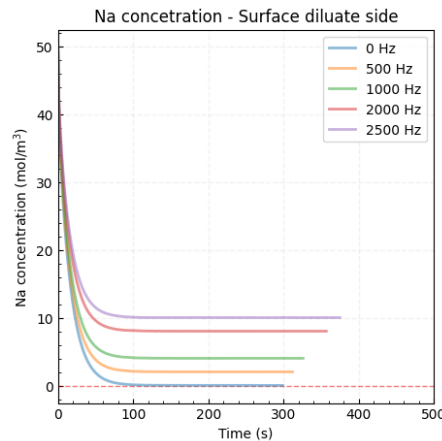


Figura 12: Evolución temporal de la concentración en la superficie de la membrana, aplicando frecuencias de hasta 2500[Hz]

Efecto del Porcentaje de Tiempo Efectivo de Trabajo (α)

Otro parámetro importante dentro de los sistemas de electrodiálisis pulsada es el tiempo efectivo de trabajo. A continuación se presentarán en las figuras (13) y (15), los resultados obtenidos para la energía consumida de sistemas con tiempos efectivos de trabajo dentro de un rango de 50 % hasta un 96 %, considerando distintas frecuencias dentro del conjunto $F = \{0,1[Hz], 1[Hz], 10[Hz], 100[Hz], 1000[Hz]\}$.

En primer lugar, para el rango de tiempo efectivo de trabajo comprendido entre 50 % y 70 %, se tienen los resultados de la figura (13). A partir de los cuales podemos observar un aumento significativo en el consumo energético del sistema a medida que aumenta la frecuencia de éste. Esto se debe a que para aumentar la frecuencia y mantener el mismo porcentaje de tiempo efectivo de trabajo, es necesario aplicar una densidad de corriente mayor. Lo que, tal como se ve en la figura (14), implica en una disminución del tiempo de simulación para el sistema, pero significa un aumento significativo en la energía consumida por éste.

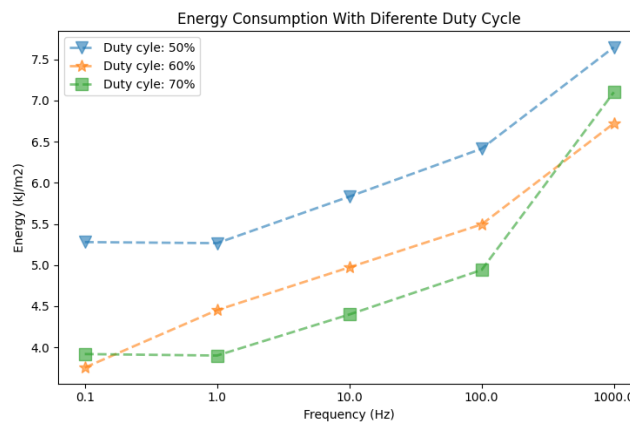


Figura 13: Energía consumida para diferentes porcentajes de tiempo efectivo de trabajo desde un 50 % a un 70 %.

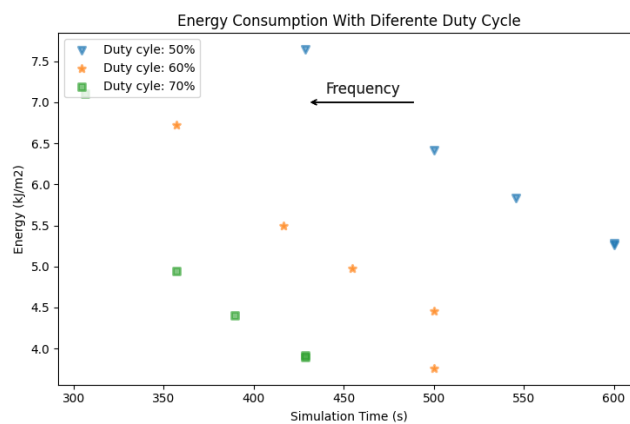


Figura 14: Energía consumida para diferentes tiempos de simulación.

Para sistemas con tiempos efectivos de trabajo dentro del rango de 80 % hasta 96 %, podemos observar resultados completamente diferentes. Dado que a diferencia de resultados anteriores, la energía consumida para las diferentes frecuencias se mantiene estable, como se puede observar en la figura (15). En donde incluso para tiempos efectivos de trabajo por sobre el 90 %, se observa una disminución en la energía consumida al momento de aumentar la frecuencia hasta los 1000[Hz]. Del mismo modo, se puede apreciar que no existe una diferencia significativa en el consumo

energético para los diferentes porcentajes de tiempo efectivo de trabajo por sobre el 90 %, puesto que la mayor diferencia que se presenta es de $0,1 [kJ/m^2]$. LO que en términos prácticos es una diferencia despreciable, para el tipo de sistema que se está trabajando.

En conclusión, trabajar sistema porcentajes de tiempo efectivo de trabajo por debajo del 80 % resulta ser ineficiente. Debido a que es necesaria una mayor cantidad de tiempo para lograr los objetivos de transporte de carga, lo que finalmente se traduce en un aumento significativo de la energía consumida por el sistema. Por el contrario, trabajar sistemas con porcentajes de tiempo efectivo de trabajo por sobre el 90 %, resulta ser la mejor opción. Dado que requieren un menor tiempo de trabajo para lograr el objetivo de transporte de cargas y, además, mantienen un consumo energético estable.

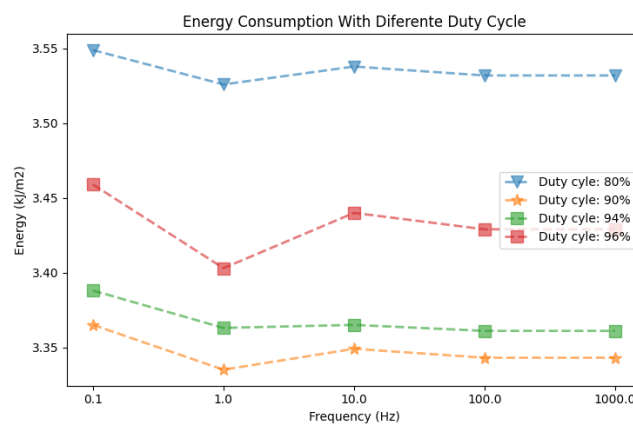


Figura 15: Energía consumida para diferentes porcentajes de tiempo efectivo de trabajo de 80 % a un 96 %.

Capítulo 5

Modelo de Doble Difusión

En esta sección, con el propósito de aproximar el comportamiento de la materia orgánica dentro del sistema, se introducirá un modelo de doble difusión derivado del modelo inicialmente presentado. Este modelo se basa en una metodología presentada en [5] y tiene la capacidad de simular tanto el comportamiento de las moléculas de NaCl, como el de las moléculas orgánicas.

Esto se debe a que modelar del **Ensuciamiento** resulta ser complejo, por ser un elemento muy variable dentro del sistema. Debido a esto en la literatura existen diferentes formas de abordar este problema, por ejemplo, mediante modelos estocásticos [17]. Asimismo, otro se cuenta con otros tipos de acercamientos en los cuales se utilizan redes neuronales para simular este fenómeno [1]. No obstante, la metodología utilizada en este trabajo consta de un modelo de doble difusión simple, en el cual se buscará aproximar el comportamiento de toda la materia orgánica con una sola molécula de dodecilsulfato sódico (SDS). Molécula que se encuentra comúnmente en detergentes y otros productos de higiene personal.

5.1 Modelo de Doble Difusión

El modelo de doble difusión consta de una ecuación de Nernst-Planck para cada molécula del sistema. Obteniendo así las ecuaciones (50) y (51) con los índices $i = 1$ para los iones de Na e $i = 3$ para las moléculas de SDS.

$$\frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1(x,t)}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_{Na}}{z_{Na} \cdot F} \right) \quad \forall x \in \Omega, \forall t \in (0, T) \quad (50)$$

$$\frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} = D_3 \left(\frac{\partial^2 C_3(x,t)}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{i_{op} \cdot T_{SDS}}{z_{SDS} \cdot F} \right) \quad \forall x \in \Omega, \forall t \in (0, T) \quad (51)$$

Con las condiciones iniciales y de frontera presentadas a continuación para cada una de las moléculas.

$$\begin{aligned} C_1(x, t=0) &= C_0 & \forall x \in \Omega, \\ J_1(x, t=0) &= 0 & \forall x \in \Omega, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1(-\delta, t) &= C_1(\delta + d, t) = C_{0,1} & \forall t \in I, \\ J_1(0, t) &= J_1(d, t) = \frac{i_{op} \cdot T_{Na}}{z_{Na} \cdot F} & \forall t \in I, \\ J_1(0^-, t) &= J_1(0^+, t) & J_1(d^-, t) = J_1(d^+, t) \quad \forall t \in I. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_3(x, t=0) &= C_{0,3} & \forall x \in \Omega, \\ J_3(x, t=0) &= 0 & \forall x \in \Omega, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_3(-\delta, t) &= C_3(\delta + d, t) = C_{0,3} & \forall t \in I, \\ J_3(0, t) &= J_3(d, t) = \frac{i_{op} \cdot T_{SDS_d}}{z_{SDS} \cdot F} & \forall t \in I, \\ J_3(0^-, t) &= J_3(0^+, t) & J_3(d^-, t) = J_3(d^+, t) \quad \forall t \in I. \end{aligned}$$

De esta forma, realizando el mismo procedimiento previo, fijando un instante de tiempo $t = t_j$, obtenemos las formulaciones débiles del problema, de las cuales se obtienen las formas lineales y bilineales (53), (52) y (55), (54) para cada molécula del sistema.

$$a_1(u_1^j, v_1) = \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_1 \frac{\partial u_1^j}{\partial x} \frac{\partial v_1}{\partial x} + u_1^j v_1 \cdot dx \quad \forall u_1^j, v_1 \in H_0^1(\Omega), \quad (52)$$

$$l_1(v_1) = \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_{Na}}{z_{Na} \cdot F} \right) \frac{\partial v_1}{\partial x} + u_1^{j-1} v_1 \cdot dx \quad \forall v_1 \in H_0^1(\Omega) \quad (53)$$

$$a_3(u_3^j, v_3) = \int_{\Omega} \Delta t \cdot D_3 \frac{\partial u_3^j}{\partial x} \frac{\partial v_3}{\partial x} + u_3^j v_3 \cdot dx \quad \forall u_3^j, v_3 \in H_0^1(\Omega), \quad (54)$$

$$l_3(v_3) = - \int_{\Omega} \Delta t \left(\frac{i_{op} \cdot T_{SDS}}{z_{SDS} \cdot F} \right) \frac{\partial v_3}{\partial x} + u_3^{j-1} v_3 \cdot dx \quad \forall v_3 \in H_0^1(\Omega) \quad (55)$$

Finalmente, nuestro problema se reduce a hallar las funciones $(u_1, u_3) \in H_0^1(\Omega) \times H_0^1(\Omega)$, tales que cumplan (56).

$$a_1(u_1, v_1) + a_3(u_3, v_3) = l_1(v_1) + l_3(v_3) \quad \forall (v_1, v_3) \in H_0^1(\Omega) \times H_0^1(\Omega) \quad (56)$$

Simulaciones Numéricas

Para las simulaciones numéricas presentadas a continuación, se utilizaron los mismos valores para las constantes que en la sección anterior presentes en el cuadro (11) del Anexo. Asimismo, al igual que en la sección anterior se determinó la densidad de corriente límite del sistema mediante la ecuación (48) y, además, utilizó el mismo objetivo de carga a transportar.

Por otro lado, para la implementación de este nuevo sistema, al igual que para la implementación anterior, se utilizó la librería de FeniCS [10] con el lenguaje de Python. Cabe señalar que para estas simulaciones sólo se consideró el mallado no uniforme, puesto que el objetivo de estas simulaciones es solamente aproximar el comportamiento de la materia orgánica dentro del sistema de electrodiálisis.

Electrodiálisis Convencional

Para las primeras simulaciones realizadas se consideró un sistema de electrodiálisis convencional, para el cual se obtuvieron los resultados del cuadro (7) y en la figura (16). En los cuales se puede observar que el aumento de densidad de corriente tiene un mismo efecto tanto para los iones

de Na, como para las moléculas de SDS. No obstante, tal como se puede observar en la figura (16), al momento de aplicar una densidad de corriente por sobre el limite del sistema, al igual que en el caso anterior, la implementación retorna soluciones espurias. Las cuales no poseen un significado práctico, ya que son soluciones físicamente imposibles de conseguir.

Cuadro 7: Tabla de resultados con la electrodiálisis convencional para diferentes fracciones de densidad de corriente, considerando la molécula de SDS para simular el Ensuciamiento.

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_rev (s)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m3)	Max Concentration SDS (mol/m3)
0	100	0	0,6	0	500	16800	20,20	70,42
0	100	0	0,8	0	375	16800	10,27	92,22
0	100	0	1	0	300	16800	0,34	114,02
0	100	0	1,2	0	250	16800	-9,59	135,77
0	100	0	1,4	0	214,29	16800	-19,52	157,42

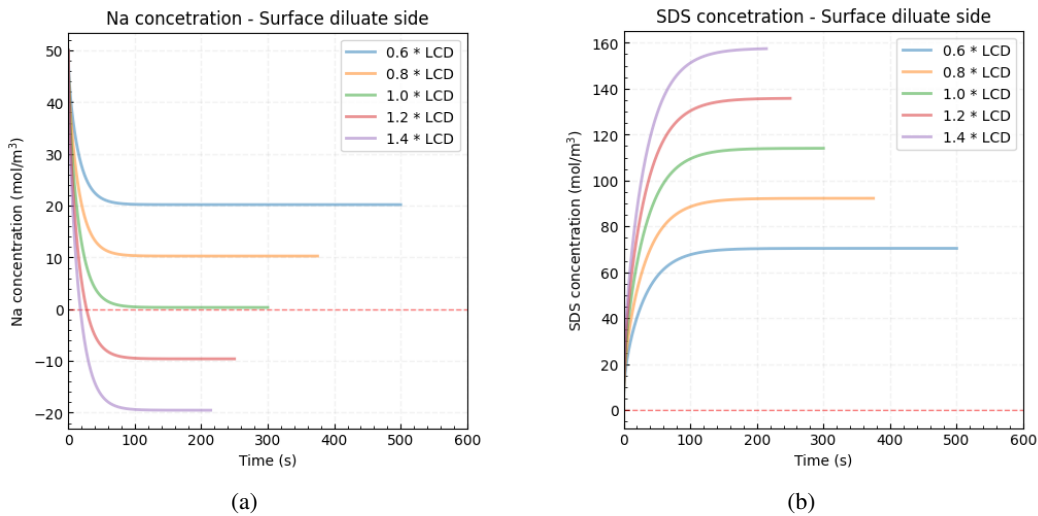


Figura 16: (a) Evolución temporal de la concentración de Na en la superficie de la membrana para la electrodiálisis convencional, bajo diferentes fracciones de densidad de corriente; (b) Evolución temporal de la concentración de SDS en la superficie de la membrana para la electrodiálisis convencional, bajo diferentes fracciones de densidad de corriente.

Electrodiálisis Pulsada

Rango de frecuencias: 0,02[Hz] - 0,09[Hz]

Para un rango de frecuencia de 0,02[Hz] hasta 0,09[Hz], se obtuvieron los resultados presentes en el cuadro (8) y la figura (17). Para los cuales se obtienen comportamientos interesantes de la molécula de SDS. Debido a que durante los periodos en los que se aplican los pulsos reversos, la concentración de esta molécula en la superficie de la membrana disminuye. Lo que significaría que efectivamente el aplicar pulsos de polaridad reversa tienen un efecto sobre el **Ensuciamiento**.

Por otro lado, se puede observar en la figura (17), que a medida que se disminuye la duración del pulso de polaridad reversa, aumenta la variación de concentración de la molécula de SDS dentro de sistema. Lo cual teóricamente presentaría un aumento en el movimiento de masas dentro del sistema, favoreciendo el desprendimiento de la materia orgánica adherida a la superficie de la membrana.

Cuadro 8: Tabla de resultados para frecuencias desde $0,02[Hz]$ hasta $0,09[Hz]$.

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_rev (s)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Max Concentration SDS (mol/m ³)
0	300	0	1	1	300	16800	0,34	114,02
0,02	50	10	1	1	450	16800	2,25	101,32
0,04	25	3	1	1	381,82	16800	4,08	100,95
0,09	10	1	1	1	366,67	16800	5,82	99,50

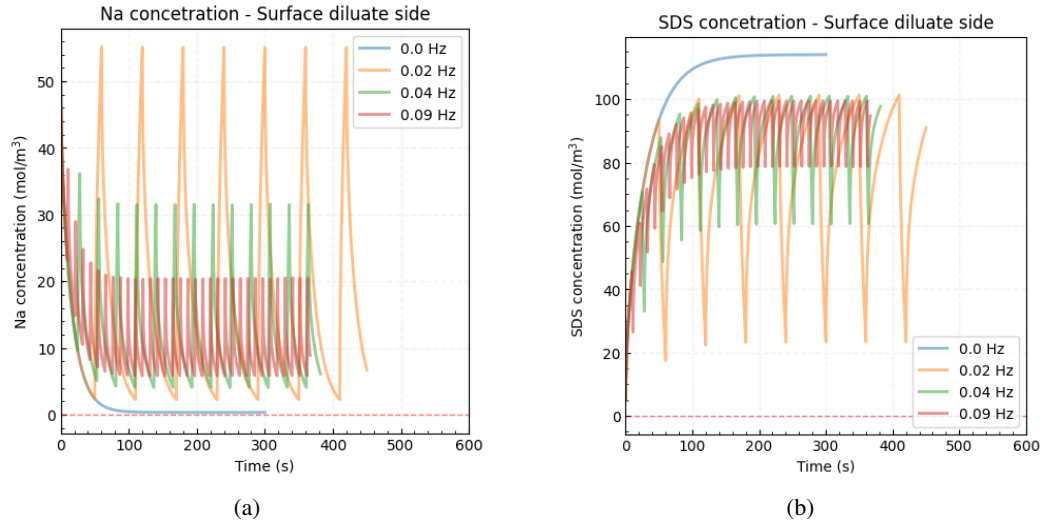


Figura 17: (a) Evolución temporal de la concentración de Na en la superficie de la membrana para la electrodiálisis pulsada, con un rango de frecuencia de $0,02[Hz]$ hasta $0,09[Hz]$; (b) Evolución temporal de la concentración de SDS en la superficie de la membrana para la electrodiálisis pulsada, con un rango de frecuencia de $0,02[Hz]$ hasta $0,09[Hz]$.

Rango de frecuencias: $10[Hz]$ - $200[Hz]$

Para duraciones de tiempo de pulso reverso en el orden de los milisegundos, se obtienen los resultados de del cuadro (9) y de la figura (18). A partir de los cuales se puede observar que la variación de concentración de la molécula de SDS se vuelve inapreciable, puesto que aumenta significativamente la cantidad de ciclos por segundos con respecto a las simulaciones anteriores.

Cuadro 9: Tabla de resultados obtenidos para frecuencias en un rango de $10[Hz]$ a $200[Hz]$.

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_rev (s)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m ³)	Max Concentration SDS (mol/m ³)
0	300	0	1	1	300	16800	0,34	114,02
10	0,099	0,001	1	1	306,12	16800	1,22	112,01
50	0,019	0,001	1	1	333,33	16800	5,14	103,35
100	0,009	0,001	1	1	375	16800	10,19	92,32
200	0,004	0,001	1	1	500	16800	19,80	71,01

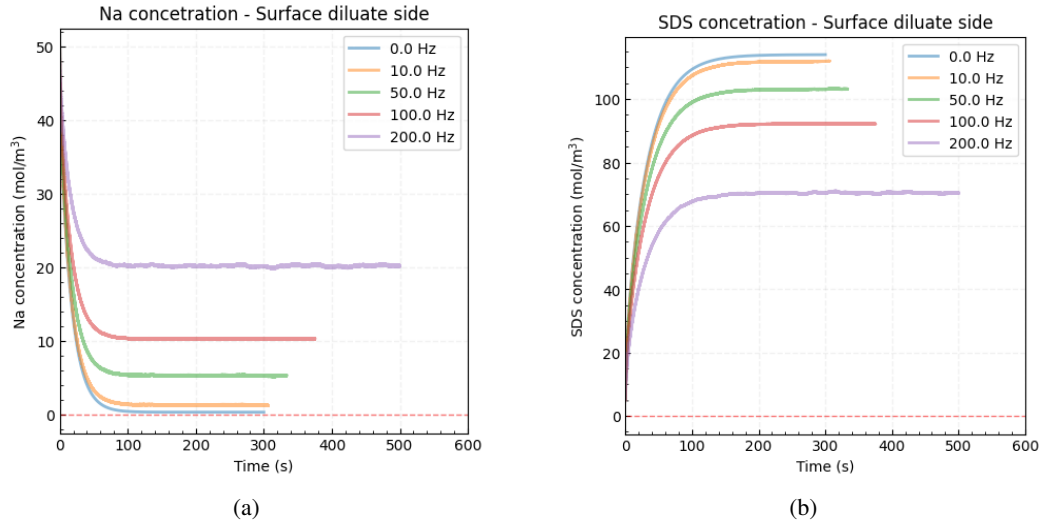


Figura 18: (a) Evolución temporal de la concentración de Na en el punto $x = 0$ para frecuencias en un rango de $10[Hz]$ a $200[Hz]$; (b) Evolución temporal de la concentración de SDS en el punto $x = 0$ para frecuencias en un rango de $10[Hz]$ a $200[Hz]$.

Rango de frecuencias: $500[Hz]$ - $2000[Hz]$

Por último, para una duración de pulso reverso 25 veces menor que el caso anterior se obtienen los resultados presentes en el cuadro (10) y la figura (19). En los cuales se puede observar el mismo comportamiento para las moléculas de SDS que en el caso anterior. Variando solamente el valor de la concentración máxima medida, para la molécula de SDS.

Cuadro 10: Tabla de resultados para frecuencias en un rango de $500[Hz]$ a $2000[Hz]$.

Frequency (Hz)	T_on (s)	T_off (s)	LCD Fraction	Rev amplitude	Working time (s)	Charge (A*s)	Min Concentration Na (mol/m3)	Max Concentration SDS (mol/m3)
0	100	0	1	0	300	16800	0,34	114,02
500	0,00196	0,00004	1	1	312,5	16800	2,32	109,67
1000	0,00096	0,00004	1	1	326,09	16800	4,31	105,31
2000	0,00046	0,00004	1	1	357,14	16800	8,28	96,59

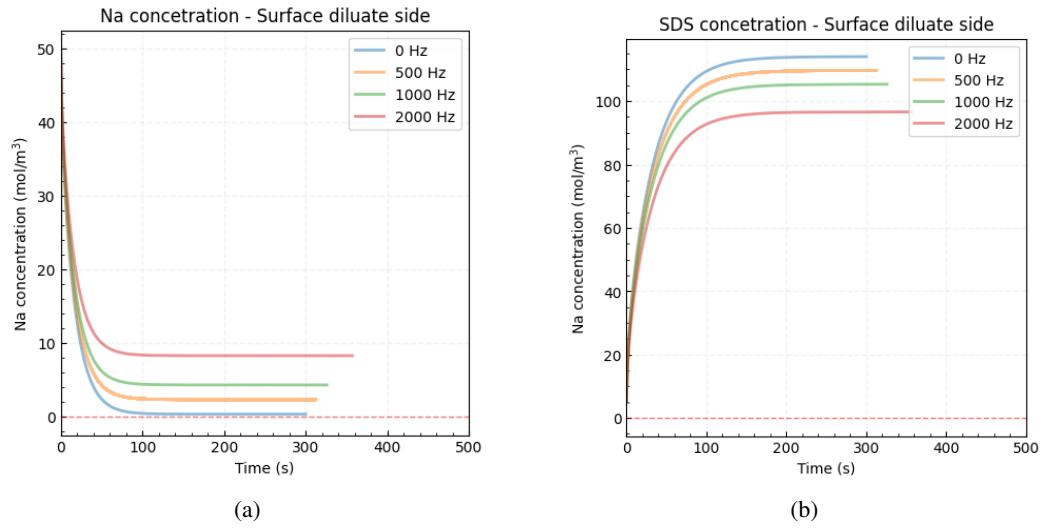


Figura 19: (a) Evolución temporal de la concentración de Na en el punto $x = 0$ para frecuencias en un rango de $500[Hz]$ a $2000[Hz]$; (b) Evolución temporal de la concentración de SDS en el punto $x = 0$ para frecuencias en un rango de $500[Hz]$ a $2000[Hz]$.

Capítulo 6

Conclusiones

En conclusión, a partir de los resultados presentados en el capítulo 4, podemos determinar que para que un sistema de electrodiálisis pulsada sea competitivo en términos de consumo energético y tiempo de trabajo, debe mantener un porcentaje de tiempo efectivo de trabajo de al menos un 80 %. Debido a que el rendimiento de estos sistemas decae notablemente cuando se trabaja con porcentajes por debajo del 80 %, ya que pueden llegar a presentar aumentos de hasta un 70 % en la energía consumida.

Por otro lado, la frecuencia por sí sola no tiene un impacto en el rendimiento del sistema de electrodiálisis pulsada. Dado que para dos sistemas con una misma frecuencia, podemos encontrar rendimientos distintos. Mientras que si tiene un impacto directo en el movimiento de masas dentro del sistema, puesto que la frecuencia determina el número de cambios en la dirección de migración de iones. Razón por la cual, para mitigar el fenómeno de **Ensuciamiento**, es fundamental trabajar los sistemas de electrodiálisis con frecuencias altas. Dado que esto beneficiaría a la aparición de vórtices electroconvectivos, los cuales permiten mitigar el **Ensuciamiento** presente en la membrana [9].

Por otro lado, en cuanto a la implementación del método de elementos finitos para simular el sistema, se presenta un aumento significativo del rango de frecuencias que se puede simular, en comparación con la implementación del método de diferencias finitas [12]. Gracias a que las herramientas de la librería FeniCS permiten un mejor manejo de la memoria y, además, presentan un mejor manejo de recursos.

Finalmente, se tiene que la implementación presentada en este trabajo presenta una mejora en cuanto al rango de frecuencias, además, de presentar resultados acordes a lo esperado teóricamente. Sin embargo, por las limitaciones que tiene el modelo utilizado, no es posible realizar una buena aproximación del comportamiento de la materia orgánica que provoca el **Ensuciamiento** para los sistemas de electrodiálisis pulsada. Debido a que este modelo no entrega una relación entre el flujo de iones de ambas moléculas estudiadas, por lo que no es posible determinar el efecto que tiene la acumulación de materia orgánica, sobre la superficie de la membrana, en el flujo de iones de Na.

Anexos

Cuadro 11: Valores de las diferentes constantes del problema, junto con sus referencias.

Parámetro	Valor	Referencia
Grosor de la membrana (d)	$50 [\mu m]$	
Grosor de la DBL (δ)	$250 [\mu m]$	
Grosor del Bulk (db)	$225 [\mu m]$	
Concentración de NaCl (C_0)	$0,05 [\frac{mol}{L}]$	
Concentración de SDS ($C_{0,3}$)	$0,005 [\frac{mol}{L}]$	
Concentración de contra ion en la membrana (C_{mem})	$0,12 [\frac{mol}{L}]$	
Coefficiente de difusión de Na^+ (D_1)	$1,61 \cdot 10^{-9} [\frac{m^2}{s}]$	[12]
Coefficiente de difusión de Cl^- (D_2)	$2,03 \cdot 10^{-9} [\frac{m^2}{s}]$	[5]
Coefficiente de difusión de DS^- (D_3)	$0,8 \cdot 10^{-9} [\frac{m^2}{s}]$	[5]
Número de transporte de Na^+ en la membrana (T_{Na_m})	0,95	[12]
Número de transporte de Cl^- en la membrana (T_{Cl_m})	0,05	[12]
Número de transporte de Na^+ en la región DBL (T_{Na_d})	0,385	[12]
Número de transporte de Cl^- en la región DBL (T_{Cl_d})	0,604	[12]
Número de transporte de SDS en la membrana (T_{SDS_m})	0,0	
Número de transporte de SDS en la DBL (T_{SDS_d})	0,604	
Balance del ion Na^+ (z_{Na})	1	
Balance del ion Cl^- (z_{Cl})	-1	
Balance de la molécula de SDS (z_{SDS})	-1	
Constante de Faraday (F)	$96485,332 [\frac{C}{mol}]$	
Constante de gases (R)	$8,31446 [\frac{J}{K \cdot mol}]$	
Resistencia de la membrana (R_m)	$10^{-3} [\frac{\Omega m}{m^2}]$	
Temperatura (T)	$298,15 [K]$	

Referencias

- [1] Waad H Abuwatfa et al. “A Review on Membrane Fouling Prediction Using Artificial Neural Networks (ANNs)”. En: *Membranes* 13.7 (2023), pág. 685 (vid. pág. 33).
- [2] Kendall Atkinson. *An introduction to numerical analysis*. John Wiley & sons, 1991 (vid. pág. 9).
- [3] Susanne C Brenner. *The mathematical theory of finite element methods*. Springer, 2008 (vid. pág. 9).
- [4] John Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979 (vid. pág. 14).
- [5] Bram De Jaegher et al. “A model-based analysis of electrodialysis fouling during pulsed electric field operation”. En: *Journal of Membrane Science* 642 (2022), pág. 119975 (vid. págs. 6, 33, 40).
- [6] Lawrence C Evans. *Partial differential equations*. Vol. 19. American Mathematical Society, 2022 (vid. págs. 9, 17).
- [7] Astrid Gjelstad, Knut Einar Rasmussen y Stig Pedersen-Bjergaard. “Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst–Planck equation”. En: *Journal of Chromatography A* 1174.1-2 (2007), págs. 104-111 (vid. pág. 13).
- [8] Alvaro Gonzalez-Vogel y Orlando J Rojas. “Asymmetric bipolar switch device for electrochemical processes”. En: *AIP Advances* 9.8 (2019) (vid. pág. 5).
- [9] Alvaro Gonzalez-Vogel y Orlando J Rojas. “Exploiting electroconvective vortices in electrodialysis with high-frequency asymmetric bipolar pulses for desalination in overlimiting current regimes”. En: *Desalination* 474 (2020), pág. 114190 (vid. págs. 5, 6, 30, 39).
- [10] Anders Logg, Kent-Andre Mardal y Garth Wells. *Automated solution of differential equations by the finite element method: The FEniCS book*. Vol. 84. Springer Science & Business Media, 2012 (vid. pág. 34).
- [11] SA Mareev y VV Nikonenko. “A numerical experiment approach to modeling impedance: Application to study a Warburg-type spectrum in a membrane system with diffusion coefficients depending on concentration”. En: *Electrochimica acta* 81 (2012), págs. 268-274 (vid. pág. 14).
- [12] Manuel César Martí-Calatayud, Mario Sancho-Cirer Poczatek y Valentín Pérez-Herranz. “Trade-off between operating time and energy consumption in pulsed electric field electrodialysis: A comprehensive simulation study”. En: *Membranes* 11.1 (2021), pág. 43 (vid. págs. 6, 12, 24, 39, 40).
- [13] Mariana Rodrigues et al. “Effects of Current on the Membrane and Boundary Layer Selectivity in Electrochemical Systems Designed for Nutrient Recovery”. En: *ACS sustainable chemistry & engineering* 10.29 (2022), págs. 9411-9418 (vid. pág. 5).
- [14] SERNAC. *Consumo de Agua*. 2003. URL: <https://www.sernac.cl/portal/607/w3-article-1576.html> (visitado 23-04-2024) (vid. pág. 4).
- [15] H. Strathmann. “Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications”. En: *Desalination* 264.3 (2010). Special Issue to honour the previous editor Miriam Balaban, págs. 268-288. ISSN: 0011-9164 (vid. pág. 4).
- [16] Heiner Strathmann, Andrej Grabowski y Gerhart Eigenberger. “Ion-exchange membranes in the chemical process industry”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.31 (2013), págs. 10364-10379 (vid. pág. 4).
- [17] Matthias Wessling. “Two-dimensional stochastic modeling of membrane fouling”. En: *Separation and purification technology* 24.3 (2001), págs. 375-387 (vid. pág. 33).
- [18] Peng Zhu y Shenglan Xie. “A uniformly convergent weak Galerkin finite element method on Shishkin mesh for 1d convection–diffusion problem”. En: *Journal of Scientific Computing* 85.2 (2020), pág. 34 (vid. pág. 22).