

Francisco José Álvarez González

**MODELADO Y CONTROL DEL SISTEMA ELECTRÓNICO
ENCARGADO DE LA RECUPERACIÓN ENERGÉTICA EN
UNA ETAPA DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA**

TESIS DOCTORAL



Universidad de Oviedo

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica,
de Computadores y Sistemas

2015

Agradecimientos

Un trabajo de investigación es siempre fruto de ideas, proyectos y esfuerzos previos que corresponden a otras personas.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de esta tesis doctoral, Dr. Alberto Martín Pernía y Dr. Miguel Ángel José Prieto, por la incansable dedicación y apoyo que han brindado a este trabajo, por el respeto a mis sugerencias e ideas y por la inestimable dirección y aliento que siempre han facilitado a las mismas.

Una parte importante de esta investigación no habría podido tener lugar sin el soporte y el consejo del cuerpo científico del laboratorio de electroquímica del INCAR. Deseo agradecer profundamente su ayuda y la generosa disponibilidad que siempre han mostrado sus miembros. De igual manera le estoy muy agradecido al Dr. José Manuel Sierra Velasco, del Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, por haberme facilitado el acceso a parte de los recursos utilizados en esta tesis.

A la casa que me dio cobijo durante la realización de esta tesis, el Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Computadores y Sistemas, y, muy especialmente, al grupo de investigación GEII (Grupo de Electrónica para la Innovación Industrial), no puedo más que mostrarles mi gratitud por su apoyo académico y científico, por su amabilidad y por el calor humano con el que siempre me han acogido.

Pero un trabajo de investigación es también fruto del reconocimiento y del esfuerzo vital que nos ofrecen las personas que nos estiman. Gracias a mi familia y a mis amigos, que me han acompañado en esta larga odisea y a los que siempre he tenido y tengo muy presentes.

Índice

1	Introducción.	3
1.1	Motivación: el problema del agua.	3
1.1.1	¿Cuánta agua dulce hay? Escasez y estrés hídricos.	4
1.1.2	Consumo mundial de agua. Agua <i>virtual</i>	7
1.2	Principales métodos de generación de agua potable.	15
1.2.1	Métodos térmicos.	16
1.2.1.1	Destilación flash multietapa (M.S.F.)	16
1.2.1.2	Destilación multiefecto (M.E.D.)	19
1.2.1.3	Destilación de vapor comprimido (V.C.D.)	21
1.2.2	Métodos de membrana.	23
1.2.2.1	Electrodialisis-Electrodialisis Reversible (E.D.-E.D.R.)	23
1.2.2.2	Ósmosis inversa (R.O.)	25
1.2.2.3	Ultra-filtración (U.F.)	27
1.2.3	Otros métodos.	29
1.2.3.1	Destilación Solar.	29
1.2.3.2	Congelación.	30
1.2.3.3	Formación de hidratos.	31
1.3	Resumen: estado y proyección de la desalación mundial.	33
1.4	Desionización Capacitiva (C.D.I.).	36
1.4.1	Principio de operación.	36
1.4.1.1	Desionización capacitiva con membranas (M.C.D.I.)	38
1.4.2	Aspectos electroquímicos: capacidad de la <i>doble-capa</i> y CDI.	39
1.4.3	Consideraciones energéticas.	45
1.4.4	Hitos tecnológicos y estado del arte de CDI.	49
1.5	Contexto de este trabajo.	52
2	Construcción y caracterización de la celda CDI experimental.	57
2.1	Introducción.	57
2.2	Acondicionamiento de los electrodos.	60
2.3	Construcción de la celda CDI.	63
2.4	Caracterización eléctrica de la celda.	72
2.4.1	Modelos eléctricos para supercondensadores.	72
2.4.2	Procedimiento experimental.	75
2.4.3	Efecto del pasivado y de colectores de corriente mejorados.	84
2.4.4	Durabilidad del contacto cobre-grafito.	86
2.5	Estimación de la retención salina en los electrodos.	88
2.5.1	Tipos de experimentos.	88
2.5.2	Consideraciones sobre la determinación de la concentración.	90
2.5.3	Procedimiento experimental.	95
2.5.4	Test estáticos (caudal cero).	98
2.5.4.1	Series de ciclos de carga/descarga.	99
2.5.4.2	Test a dos electrodos vs. concentración inicial.	101
2.5.4.3	Test con concentración determinada por evaporación del agua en muestra.	108
2.5.5	Test dinámicos (caudal constante no nulo).	112
2.5.6	Comportamiento del pH y la conductividad durante la experimentación.	114
3	Convertidor DC/DC y circuito electrónico de control.	119
3.1	Planteamiento general.	119
3.2	Convertidor DC/DC con control por histéresis de corriente.	123
3.2.1	Funcionamiento del convertidor DC/DC.	125
3.2.2	Detalles de la implementación del convertidor DC/DC y su control.	126

3.2.3	Rendimiento del convertidor en test con carga resistiva.	129
4	Modelado de la transferencia y análisis de las pérdidas.	135
4.1	Modelo matemático <i>discreto</i>	135
4.2	Modelo matemático <i>continuo</i>	154
4.3	Comparación de los dos modelos.	169
4.4	Ejemplo de aplicación.	177
5	Minimización de pérdidas durante la transferencia.	183
5.1	Corriente óptima de carga considerando el condensador de entrada C_1	183
5.2	Corriente óptima considerando ambos condensadores C_1 y C_2 (i_α).	188
5.2.1	Comportamiento del rendimiento respecto a C y V_{C1} cuando se emplea i_α	194
5.3	Características de la corriente óptima de carga para C_1 y C_2 (i_ψ).	199
5.3.1	Variación de las pérdidas de energía con i_{Lmax} en el entorno del mínimo.	207
5.3.2	Corriente i_α como aproximación de la corriente óptima i_ψ	210
5.3.2.1	Diferencia en rendimiento.	214
5.3.2.2	Rendimiento constante respecto al valor de la capacidad.	217
5.3.2.3	Tiempo de transferencia proporcional al valor de la capacidad.	218
5.3.2.4	Tiempos de ejecución de las simulaciones.	219
5.4	Test con el convertidor.	221
5.5	Conclusiones.	225
6	Resultados y conclusiones.	229
7	APÉNDICES.	235
7.1	Errores en medidas de masa, volumen y concentración.	235
7.2	Dispersión de las mediciones de concentración mediante pesadas.	236
7.3	Solución analítica del sistema de ecuaciones diferenciales R_S - R_P - L - C	238
7.4	Expresiones matemáticas diversas.	246
7.5	Esquema eléctrico del convertidor DC/DC construido.	249
7.6	Figuras adicionales.	251
8	Referencias - Bibliografía.	257
9	Acrónimos.	267
10	Símbolos.	269
11	Índice de tablas.	273
12	Índice de figuras.	277
12.1	Capítulo 1.	277
12.2	Capítulo 2.	279
12.3	Capítulo 3.	282
12.4	Capítulo 4.	283
12.5	Capítulo 5.	286
12.6	Apéndices.	289
13	Software.	293

1

Introducción

1 Introducción.

1.1 Motivación: el problema del agua.

Hoy en día es evidente que el agua dulce, apta para los diversos tipos de consumo, es un recurso de primordial importancia y creciente escasez, aunque a lo largo de la historia moderna se ha obviado el hecho de que es un recurso limitado. Varios factores, como la superpoblación, el calentamiento global, el incremento de las emisiones contaminantes y la creciente demanda energética del modelo productivo mundial están en la base de numerosos estudios que señalan una escasez hídrica alarmante a medio plazo.

Así, algunas fuentes [1] estiman un incremento del 40% de la demanda de agua potable respecto a su disponibilidad en un plazo de 20 años, lo que permite calcular que un tercio de la población mundial tendrá acceso solamente al 50% de la cantidad de agua necesaria para cubrir sus necesidades básicas.

Otras fuentes [2], cruzando informes de entidades tan significativas como la I.E.A. (*International Energy Association*) o el I.F.P.R.I. (*International Food Policy Research Institute*), aseguran que, sin una planificación estratégica orientada hacia la sostenibilidad, en el año 2050 podría establecerse una *crisis hídrica global sin precedentes* que crearía muy altos niveles de escasez en amplias regiones del planeta. En este informe se alerta de que si no se corrigen las prácticas de gestión del agua y no se mejoran los niveles de productividad en su uso, en 2050 se podrían contabilizar pérdidas de hasta el 45% del producto interior bruto mundial (alrededor de 63 billones de dólares del año 2050, calculados al valor del año 2000) y hasta un 52% de la población mundial, estimada en más de 9.000 millones, se verá expuesta a una escasez de agua severa.

Sirvan las previsiones recién presentadas para la toma de conciencia de que realmente hay un problema con el agua potable a nivel mundial hasta tal punto que prestigiosas entidades mundiales anuncian que puede ser catastrófico si no se toman las medidas adecuadas. Nos preguntamos cuánta hay, de qué manera está repartido este preciado recurso, cómo se mide su (ab)uso, cómo se consume y qué medios existen actualmente para aumentar su disponibilidad donde es necesario, aspectos que desarrollamos a continuación.

1.1.1 ¿Cuánta agua dulce hay? Escasez y estrés hídricos.

Del 3% del agua dulce que se estima que hay en el mundo [3], el 2,5% permanece congelada en la Antártida, el Ártico y los glaciares y solo el 0,5% restante es utilizable en potencia por el ser humano para su actividad. Este 0,5% de agua dulce se encuentra principalmente en:

- **Acuíferos subterráneos**, con unos **10.000.000 de km³** de agua. Esta vía de aprovisionamiento provee el 50% del agua potable para consumo humano, el 40% del agua para uso industrial y el 20% del agua para regadíos desde 1950.
- **Precipitaciones**, unos **119.000 km³**, que tienen en cuenta el agua de lluvia que cae sobre tierra firme *-i.e.*, excluye precipitaciones sobre el mar- y que descuenta la evaporación.
- **Lagos naturales**, unos **91.000 km³**.
- **Reservorios artificiales** construidos por el hombre, unos **5.000 km³**. La capacidad de estas infraestructuras se ha multiplicado por 7 desde 1950.
- **Ríos**, con alrededor de **2.120 km³** de agua dulce que se ve renovada por las precipitaciones y los deshielos periódicos.

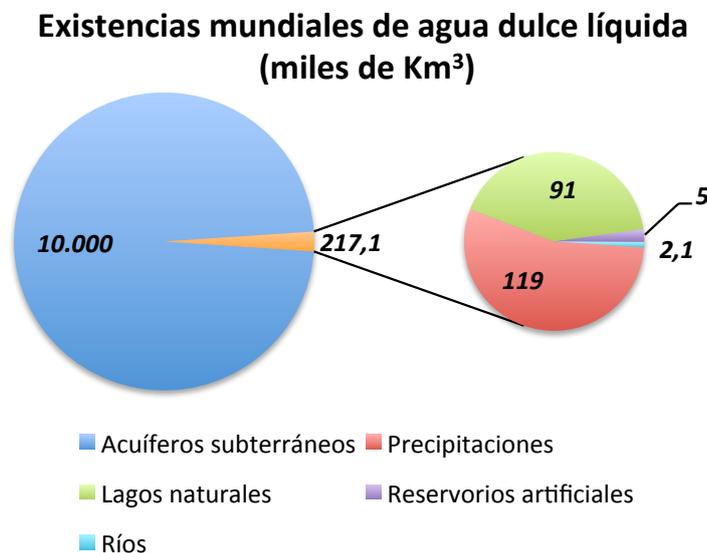


Figura 1.1. Solo el 0,5% del agua dulce del mundo permanece en estado líquido. En su vasta mayor parte se encuentra en acuíferos subterráneos ([3]).

Resulta llamativa la comparación de estas cifras, representadas en la *Figura 1.1*, con la capacidad desaladora mundial instalada en el año 2012: más de 68 millones de m³ al día, que equivalen a alrededor de **25 km³** anuales. El total del agua dulce disponible en el mundo ascendería al equivalente de casi 4,1 billones ($4,1 \cdot 10^{12}$) de piscinas olímpicas de

50x25x2m (2.500 m³) mientras que la capacidad desaladora mundial (2012) correspondería a unos 10 millones de ellas.

En la *Figura 1.2-a* (adaptada de [1]) se muestra la distribución mundial de agua dulce renovable *potencialmente* disponible *per capita*. En esta figura también se muestran los niveles o límites definidos por la hidrología que determinan *escasez* (<1.000 m³/persona), *estrés* (<1.700 m³/persona) y *vulnerabilidad* (<2.100 m³/persona) en la disponibilidad de agua dulce de fuentes renovables. Por debajo de 500 m³/persona se habla de *escasez absoluta*. En este contexto, *estrés* indica la situación en la que no hay suficiente agua disponible para todos sus usos (industrial, agrícola y doméstico), y aunque esta definición depende de la eficiencia en el uso del agua, se ha estimado que por debajo de los 1.700 m³ per capita comienzan a producirse estas carencias más o menos regularmente. Por debajo de los 1.000 m³ *per capita* se estima que se impide el desarrollo económico y las condiciones de bienestar y salud se ven severamente afectadas [4].

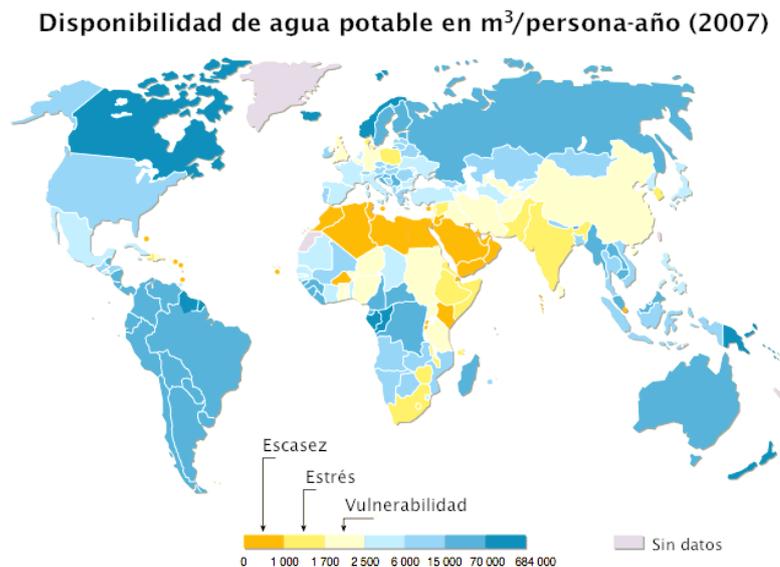


Figura 1.2-a. Disponibilidad de agua dulce renovable en el mundo por países (adaptado de [1]).

Para evaluar el impacto de las restricciones de agua dulce sobre el crecimiento económico es habitual referirse al *índice de estrés hídrico* (*W.S.I.* del inglés *water stress index*) que representa la relación entre la cantidad de agua dulce renovable *extraída* de las cuencas o recursos hídricos naturales y la cantidad *total* de agua disponible en dichos recursos naturales. Según este índice:

- Cuando la ratio de extracción es menor del 20% de los recursos naturales disponibles se dice que el estrés de las cuencas o países afectados es *moderado*.

- Zonas geográficas con un porcentaje de entre el 20% y el 40% se consideran *estresadas hídricamente*, con períodos de sequías o restricciones importantes del uso y la calidad del agua.
- Cuando se rebasa el 40% de extracción, se dice que se alcanza la *escasez hídrica*. Se ha ido más allá del nivel de sostenibilidad y se pone el crecimiento económico en riesgo.

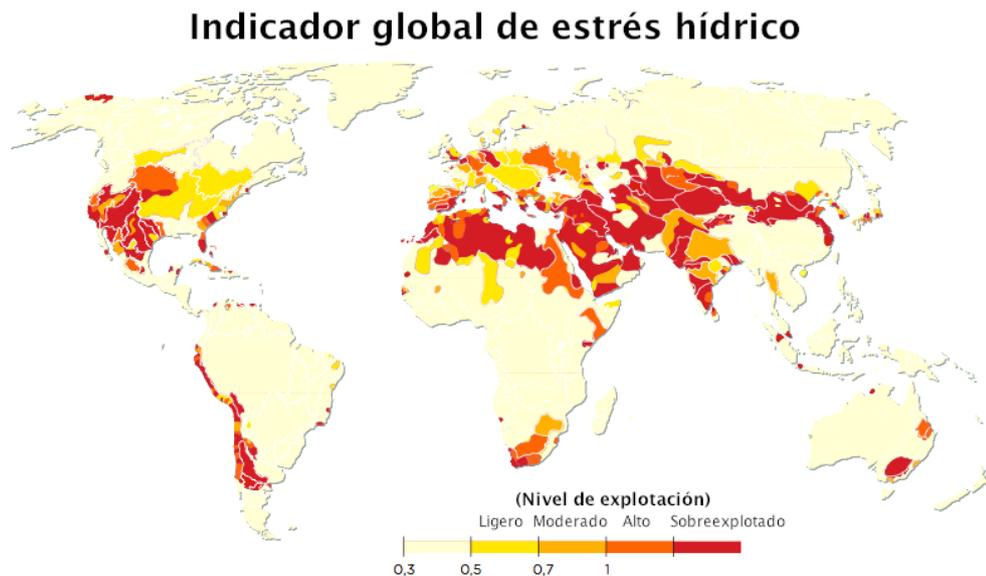


Figura 1.2-b. WSI: Water Stress Index. Este coeficiente o índice mide la relación entre el agua utilizada procedente del sistema hidrológico natural y el total de agua renovable disponible. Figura adaptada de [4].

Aun siendo una herramienta descriptiva importante, el índice de estrés hídrico (Figura 1.2-b, adaptada de [4]) no tiene en cuenta aspectos como la *accesibilidad* al recurso disponible. Dicha accesibilidad puede ser limitada por una serie de razones que, además de las físicas relativas a la mayor o menor dificultad/capacidad de extracción, incluyen otras de índole socio-económico-financiero que imponen limitaciones en la distribución del recurso a la red de usuarios y servicios. En este sentido, se definen unos niveles de *escasez hídrica* (Figura 1.3, [4]) que tienen en cuenta estos aspectos, y que por tanto dan una visión más real y acorde a la idiosincrasia de cada zona/cuenca/país:

- *Nula o poca escasez*: el recurso es abundante y la accesibilidad está garantizada, con menos del 25% de extracción de los ríos para uso humano.
- *Cerca de la escasez física*: se extrae más del 60% del caudal de los ríos.

- *Escasez física*: se alcanza el límite de la sostenibilidad de los recursos renovables frente a la extracción. Se extrae más del 75% del caudal de los ríos para uso industrial, agricultura o uso doméstico.
- *Escasez económica*: el suministro está limitado a pesar de que hay abundantes recursos y se extrae menos del 25% de los ríos. El acceso está limitado por causas socio-económicas y/o financieras. Desnutrición y malas o nulas condiciones sanitarias.

Nivel de escasez de agua en el mundo (2007)

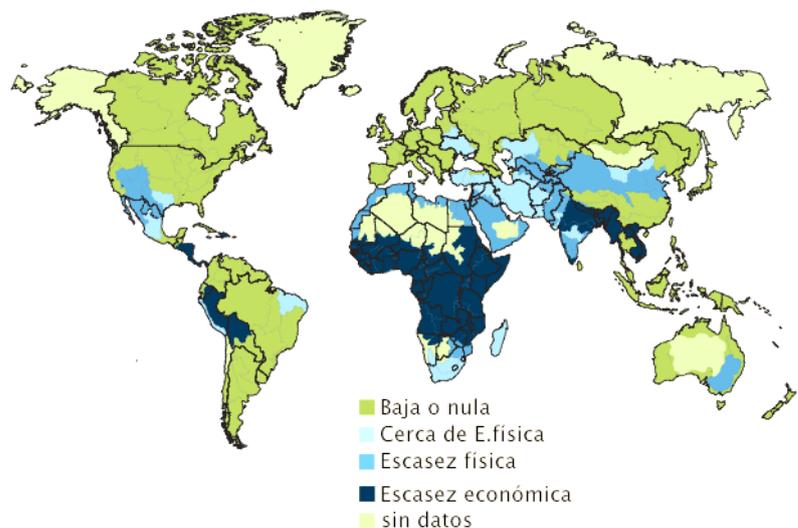


Figura 1.3. Niveles de escasez hídrica mundial. Mapa adaptado de [4].

Como puede verse si se comparan los mapas de las Figuras 1.2-b y 1.3, las zonas definidas como de carencia física en la Fig. 1.3 coinciden bastante bien con las definidas como de alto o muy alto estrés en la Fig.1.2-b. Sin embargo, el concepto de *carencia* hace posible ver cómo zonas de bajo o nulo estrés (Fig.1.2-b) son mostradas como de carencia principalmente económica, pero también física (Fig.1.3). En esta situación están África central, el noreste de la India, zonas del oeste y noreste de Sudamérica así como el sudeste asiático.

1.1.2 Consumo mundial de agua. Agua virtual

El consumo de agua se divide tradicionalmente en tres mercados o tipos de usos, según el agua tenga como destino la industria, la agricultura o el abastecimiento básico para el consumo humano (uso denominado *municipal*). La cantidad de agua que se destina a cada tipo de uso es fuertemente dependiente del nivel de desarrollo de la zona geográfica de que se trate y en definitiva de las condiciones socio-económicas y

geopolíticas que se dan en cada país o región, como se muestra en la *Figura 1.4* (fuente F.A.O. *AQUASTAT*, datos mundiales de 2005 [4]). Como media mundial puede verse que, aproximadamente un 70% del agua total extraída se utiliza en la agricultura, un 22% en el sector industrial y el restante 8% en abastecimiento para necesidades básicas.

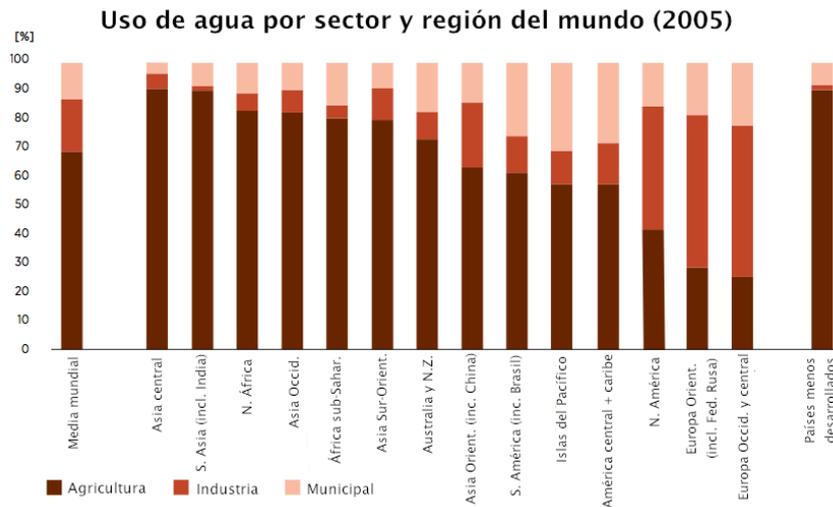


Figura 1.4. *Uso del agua en el mundo por sector y zona geográfica. Adaptado de [4].*

La eficiencia con la que se utiliza el agua, obviamente, es dependiente también del nivel de desarrollo del país de consumo, pero los datos medios a nivel mundial revelan que queda mucho margen para la mejora en este aspecto: en la *Figura 1.5* de la página siguiente se muestra, para cada uno de los sectores, la cantidad de agua que se desperdicia como diferencia entre la que se extrae y la que se consume de facto.

Esta ineficiencia es menos acusada en la agricultura, a pesar de ser este el mercado de mayor consumo relativo. Sin embargo, es notablemente alta tanto en el uso industrial como en el municipal o abastecimiento básico, de igual manera que destaca la gran cantidad de agua que se pierde por evaporación en los reservorios artificiales. El agua sobrante o de desecho presenta un mayor o menor grado de adulteración o contaminación y requeriría un proceso depurativo o descontaminante antes de ser reincorporada a los cauces naturales. Huelga decir que este procedimiento de depuración conlleva costes adicionales no despreciables y que, por tanto, está lejos de ser habitual.

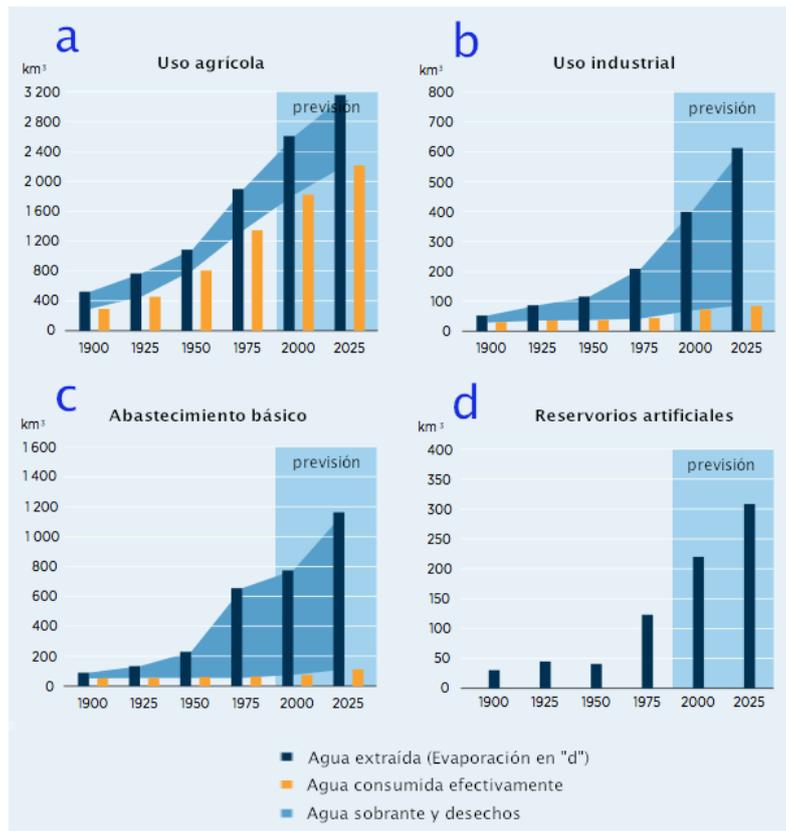


Figura 1.5. Evolución del uso del agua por sector (a,b,c) y de la capacidad de los reservorios artificiales construidos (d) con predicciones para el año 2025. La diferencia entre el agua extraída y la que finalmente se consume muestra que una gran cantidad de agua se desperdicia.

- **Agua virtual. Consumo de agua en producción agrícola e industrial.**

De la importancia que ha adquirido el agua como recurso da muestra el hecho de que los expertos en el tema han definido su versión *virtual*. Con el término *agua virtual* se describe la cantidad de agua real que ha sido necesaria para producir o fabricar un determinado producto (pudiendo añadirse el coste de la distribución y transporte), aplicándose principalmente a las industrias manufacturera y agrícola. Con la introducción de este concepto, cuando un país exporta bienes o productos está exportando el agua virtual que tiene asociados. Recíprocamente, un país importador está importando agua virtual correspondiente a las importaciones que realice. De esta manera *es posible seguir los flujos de agua en el comercio internacional*, y entender en qué cuantía el agua extraída en una parte del mundo termina siendo consumida en cualquier otra parte. Claramente es una herramienta que sirve para evaluar el coste de la producción local frente a la importación y reconocer patrones de ahorro según los cuales países con menores recursos hídricos importan agua virtual en forma de diversos productos de alto *valor hídrico virtual* que son más caros de producir *in situ*. Cálculos presentados por Mekonnen y Hoekstra [5] evaluaron el flujo de agua virtual mundial

entre 1996 y 2005 en 2,32 billones¹ de m³ de promedio anual, siendo el 80% aproximadamente correspondiente a productos agrícolas y el 20% restante a productos industriales. Estos y otros investigadores [6] [7] han analizado en profundidad los contenidos en agua virtual de los productos de consumo mundial y establecido métricas [8] [9] para determinar la *huella hídrica* (en inglés, *water footprint*) de la sociedad moderna y analizar su evolución temporal y dependencia respecto de diversos factores. En la *Tabla 1.1* se muestran los contenidos en agua virtual calculados para algunos de los productos o bienes de consumo más habituales, datos tomados de los estudios recién citados. Nótese que se ha incluido el bioetanol para mostrar cómo los agro-biocombustibles tienen una huella hídrica notable que, a menudo, pasa desapercibida, pero que ya se analiza convenientemente [10].

Producto	Agua virtual contenida	
Papel	80-2.000	<i>m³/1000 kg</i> (los rangos abarcan distintos procesos)
Azúcar	3-400	
Acero	2-350	
Petróleo	0,1-40	
Jabón	1-35	
Cerveza	8-25	
Trigo	850-1.200	
Maíz	500	
Patatas	755	
Soja	1.789	
Arroz	1.600-3.500	
Carne pollo	3.900	
Carne porcino	3.000-6.000	
Carne res	13.000-16.000	
BioEtanol	570-1300	<i>m³/1000 litros</i>
1 automóvil	400	<i>m³ unidad</i>
1 manzana	70 litros	
150 g filete ternera	2.025 litros	
100 g vegetales	20 litros	
1 rebanada de pan	40 litros	
Cada persona come	2.000-5.000 litros	de agua virtual en cada comida

Tabla 1.1. Agua virtual embebida en diversos productos de uso común. Datos extraídos de [6] [7] y de la UN-Water de Naciones Unidas www.unwater.org.

Las impresionantes cifras mostradas en la *Tabla 1.1* resultan aún más preocupantes si se tiene en cuenta que aproximadamente el 30% de la comida producida mundialmente – alrededor de 1.300 millones de toneladas- se desperdicia cada año [4].

¹ Correspondientes a unos 2.300 Km³, cantidad superior al agua dulce contenida en todos los ríos del mundo.

A esto hay que añadir que se prevee un crecimiento de la población mundial desde los 6.900 millones de 2010 hasta 8.300 millones en 2030 y los 9.100 millones en el año 2050. El aumento previsto en la demanda de alimentos es del 50% en 2030 y del 70% en 2050 (respecto a 2010). Este aumento de demanda proyecta un aumento del 20% del consumo de agua en agricultura en 2050 (respecto a 2010) con la consideración adicional de que, hasta ahora, la gestión deficitaria y el mal uso del agua en el sector agrícola han causado cambios en los ecosistemas degradando su capacidad para regenerarse naturalmente y poniendo en peligro su supervivencia. Solo en *EEUU* se estima que el coste (cálculos de 2011) de los daños producidos asciende a entre 9.000 y 20.000 millones de dólares por año (Datos de U.N.-Water, OCDE e IFPRI [11], [12]).

- **El agua en la producción de energía.**

Al aumento de la cantidad de agua previsto para la producción de bienes y productos de consumo hay que sumarle el aumento que será necesario para la creciente demanda de energía. En la *Tabla 1.2* se muestra el valor del agua virtual contenida en cada kWh de energía eléctrica dependiendo de su origen y del tipo de refrigeración que use. En esta tabla se diferencia entre el agua *extraída*, que es el total para cada kWh, y el agua *consumida*, que es la parte que no tiene retorno al sistema hídrico. En sistemas de refrigeración en lazo abierto se extrae mucha más agua, pero la mayor parte de ella se retorna al caudal de origen (con diverso grado de contaminación).

Planta de energía		Uso de agua (L / kWh)	
		Extraída	Consumida
Nuclear	Refrig. Bucle cerrado	3,8	2,6
	Refrig. Bucle abierto	160,9	1,5
Solar CSP	Refrig. Bucle cerrado	3	3
Carbón	Refrig. Bucle cerrado	1,9	1,9
	Refrig. Bucle abierto	132,5	1,1
CC-Gas Natural	Refrig. Bucle cerrado	0,9	0,7
	Refrig. Bucle abierto	52,2	0,4
Solar FV	-	despreciable	despreciable
Eólica	-	despreciable	despreciable

Tabla 1.2. Cantidad de agua necesaria para producir un kWh de energía eléctrica según el tipo de fuente de energía y del sistema de refrigeración que incorpore.

En las *Figuras 1.6 y 1.7* se muestran proyecciones de la *Agencia Internacional de la Energía* para la producción de energía eléctrica y de combustibles hasta el año 2035.

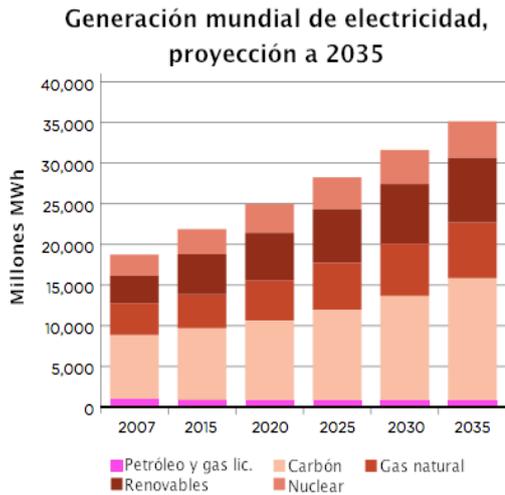


Figura 1.6. Evolución estimada de la producción de energía eléctrica mundial hasta el año 2035 (Fuente A.I.E.).

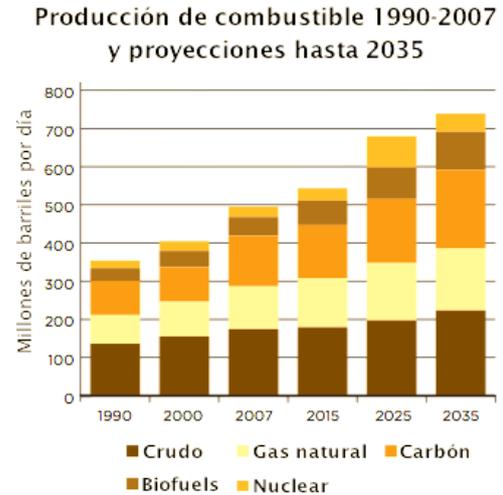


Figura 1.7. Histórico de consumo de combustibles y evolución estimada a 2035 (Fuente A.I.E.).

A modo de resumen, presentamos en la *Tabla 1.3* las cifras globales de consumo de energía previstas por otra fuente (*World Energy Council*, 2010) con su conversión directa al agua virtual implicada.

		2005	2020	2035	2050
Población (millones)		6.290	7.842,3	8.601,1	9.439
Consumo de energía	Total (EJ ²)	328,7	400,4	464,9	518,8
	Per capita (GJ)	52,3	51,1	54,1	55
Agua para energía	Total (km ³ /año)	1,815	1,9864	2,0878	2,0201
	Per capita (m ³)	288,6	253,3	242,7	214

Tabla 1.3. Incremento del consumo de energía y del agua virtual que representa su producción.

Por todo lo presentado hasta ahora, no parecen tan exageradas algunas investigaciones que, basándose en valoraciones [13] sobre lo que el ecosistema planetario puede proveer de forma sostenible, sugieren que *nuestra sociedad está próxima a alcanzar el límite de la disponibilidad global (sostenible) de agua potable* [14]. Es fácil de entrever esto cuando, presentadas las cantidades de agua virtual embebida en el funcionamiento de la sociedad, el origen de la gran mayoría del agua *real* extraída y utilizada a que equivale procede de los recursos de agua superficial y subterránea, con una parte importante —el 5%— de subterránea no renovable, mientras el reciclaje de aguas residuales más el reaprovechamiento de aguas de retorno apenas representa un poco más del 7% (ver *Figura 1.8*, datos de F.A.O-Aquastat 2010). Nótese que la desalación no representa más que un 0,34% del agua total consumida mundialmente, y en su práctica mayoría se utiliza para uso doméstico.

² EJ=Exajulio=10¹⁸ Julios=277 millones de MWh

Uso de agua mundial por sector y origen

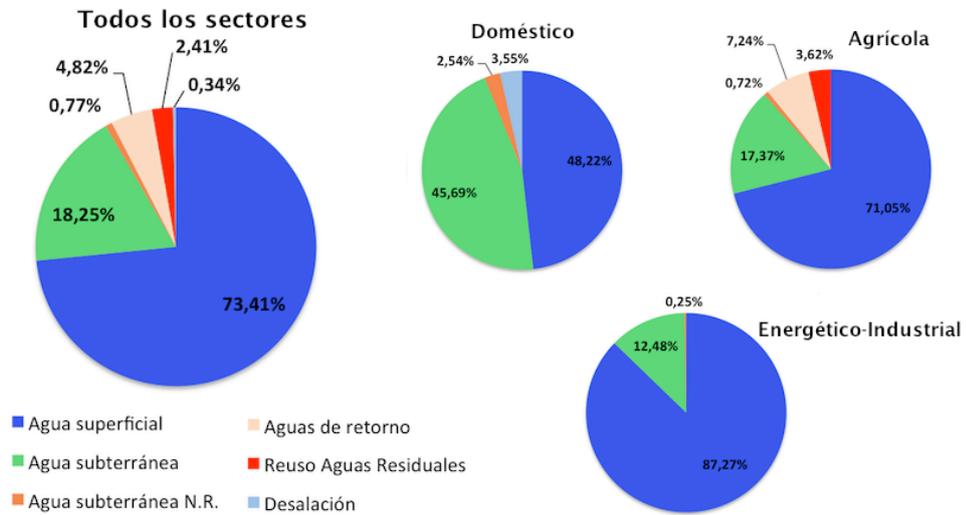


Figura 1.8. Agua extraída mundialmente según origen y sector (FAO Aquastat).

Para *mejorar* la perspectiva, en las próximas décadas el mayor crecimiento poblacional se dará en países (actualmente) en vías de desarrollo [4] y principalmente en regiones que ya soportan un nivel de estrés hídrico medio/alto, con áreas con acceso limitado o muy limitado a fuentes de agua potable segura (sin patógenos ni contaminantes) y sin recursos sanitarios básicos (plantas de proceso, alcantarillado...). Este pronóstico se puede visualizar claramente si comparamos el mapa de la *Figura 1.9* —donde se muestra el crecimiento de la población mundial estimado para el año 2080 en relación al 2000— con los de las *Figuras 1.2-a*, *1.2-b* y *1.3* (disponibilidad, estrés y escasez hídricos, respectivamente).

Crecimiento de la población mundial 2000-2080

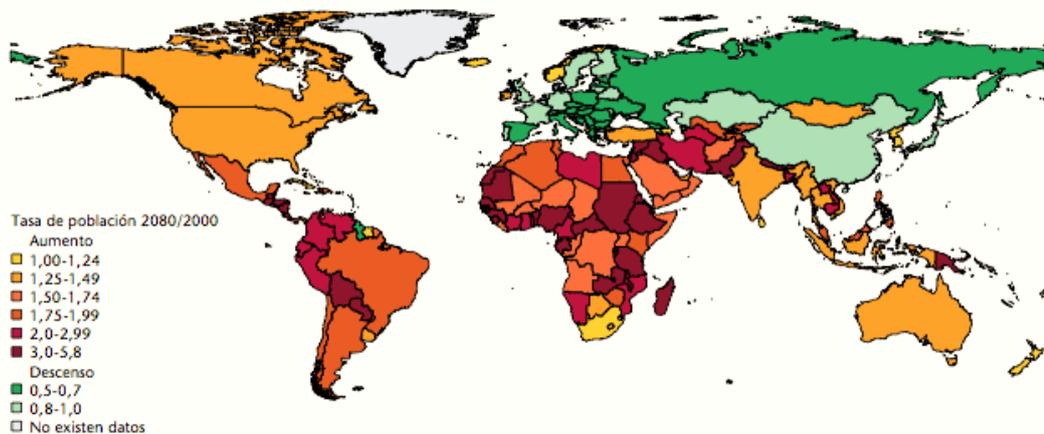


Figura 1.9. Tasas de crecimiento de población en el mundo previstas para 2080. Adaptado de [1].

Con el conjunto de previsiones que acabamos de presentar se hace evidente la necesidad urgente de incrementar la disponibilidad de agua fresca (potable) de una forma racional y sostenible. Esto implica necesariamente inversiones en la mejora del ahorro del agua en todos sus ámbitos de utilización (industrial-agrícola-doméstico), tanto en el ámbito de los procesos en sí mismos (optimización del proceso) como en la percepción del usuario/operario (educación hacia la cultura del ahorro y del bien común), pero evidentemente también en la optimización de los métodos actuales de procesado de agua, y en la investigación y creación de nuevas y más baratas formas de regeneración/potabilización de aguas de diversa procedencia.

1.2 Principales métodos de generación de agua potable.

Vistas las necesidades, tanto la tecnología como la industria han hecho posible la generación de agua potable a gran escala a partir de aguas de aporte inservibles para el consumo por su alta salinidad. En la *Tabla 1.4-a*, mostramos una clasificación estándar de los tipos de aguas atendiendo a su contenido salino en partes por millón (*mg/L*). Los métodos de generación de agua potable, o, en general, métodos de desalación o desionización de agua, rebajan el contenido salino de aguas de tipo salobre o salina hasta niveles de salinidad igual o muy inferior al nivel de potabilidad, según el destino sea el consumo humano u otros de carácter técnico-industrial más específico.

Tipo de Agua	Salinidad (ppm)
Salmuera	>50.000
Agua marina	30.000 a 50.000
Agua salina	10.000 a 30.000
Agua salobre	1.000 a 10.000
Agua potable	<300
Agua industrial	30
Agua desionizada	3
Agua pura (calderas)	0,3
Agua ultrapura	0,03

Tabla 1.4-a. Clasificación de las aguas en cuanto a sólidos disueltos. Los métodos de desalación generan desde agua potable a ultrapura, dependiendo del uso final del agua. Como producto de desecho se genera salmuera.

A lo largo de la últimas décadas procesos como la *ósmosis inversa*, la *electrodialisis* y varias formas de destilación –como la *destilación multi-efecto* y la *destilación flash multietapa*- han alcanzado un alto nivel de madurez tecnológica e industrial, y constituyen actualmente los procesos de referencia y mayoritariamente utilizados para la regeneración/producción de agua potable a gran escala para consumo humano (*Figura 1.10*).

Capacidad de desalación por tecnología (2011)

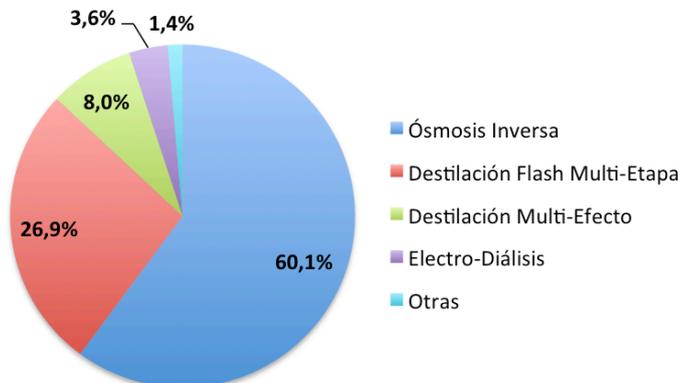


Figura 1.10. Métodos más utilizados para la desalación de agua en el mundo. Datos tomados de *DeSalData/Global Water Intelligence* (<http://www.globalwaterintel.com/>).

A pesar de su madurez, estos procesos no son lo suficientemente viables para todos los escenarios, existentes o previstos. Su instalación suele requerir grandes inversiones

de capital, frecuentemente es precisa su colocación junto a plantas de energía (eléctrica/mecánica/térmica), el mantenimiento es caro y suelen requerir personal especializado. Todo ello hace que el producto final tenga un precio alto y que la implantación de estos procesos no pueda ser todo lo ubicua o, al menos, conveniente, que sería deseable.

1.2.1 Métodos térmicos.

Utilizan diferentes formas de destilación para la separación del agua de sus solutos empleándose gran cantidad de energía en el cambio de fase del agua, cuyo vapor se condensa siguiendo diversas técnicas que tienden a minimizar el consumo energético global por reaprovechamiento de la energía contenida en el vapor. A pesar de ser poco eficientes energéticamente, producen agua de gran pureza y pueden funcionar a partir de agua marina. Usualmente la temperatura de funcionamiento se mantiene deliberadamente por debajo de un máximo (70° C) para evitar el *scaling*³, y aunque no suelen requerirse pretatamientos del agua salina de aporte, sí que suele necesitarse post-acondicionamiento del agua producto para mantener su *dureza* y/o contenidos salinos dentro de los valores adecuados para los diversos consumos.

1.2.1.1 Destilación flash multietapa (M.S.F.⁴).

Inventada en 1950 [15], esta tecnología tuvo su primer emplazamiento industrial en Kuwait al final de esa misma década, con una producción de 1 millón de galones⁵ al día. Energéticamente muy ineficiente, es sin embargo el proceso evaporativo más ampliamente utilizado en el mundo (*Fig. 1.10*) con masiva presencia en Oriente Medio y en países con recursos energéticos suficientes donde resulta económico el acceso a la energía. Entre las razones para su éxito de implantación frente a otros métodos térmicos pueden citarse las siguientes:

- Es un proceso especialmente válido para su uso con aguas de aporte de baja o mala calidad, de alto contenido salino y a temperatura ambiental alta y con diversos grados de contaminación. Robusto y fiable. Uso directo de agua de mar.

³ El término inglés *scaling* hace referencia a la precipitación y acúmulo de diversas sales, como el CaSO₄ y el CaCO₃, cuando se rebasa su límite de solubilidad. Dicho precipitado provoca la pérdida de la eficiencia de evaporadores/condensadores al crear en la superficie de los mismo un recubrimiento termo-aislante que naturalmente conduce a la degradación de la capacidad de intercambio térmico.

⁴ Acrónimo inglés para *Multi-Stage Flash*.

⁵ 1 galón = 3,7854 litros aprox.

- Es una tecnología fácil de implantar en colocación junto a plantas de energía, diseñándose en la práctica como parte de sistemas de cogeneración.
- Permite la construcción de plantas de gran capacidad, mayor que con otras tecnologías térmicas, ya que es fácilmente escalable por adición de etapas en cascada que no aumentan sensiblemente los costes ni la dificultad o complejidad de operación.

La desalación se lleva a cabo en un vaso o contenedor presurizado (Fig. 1.11) que está dividido en varias secciones o *etapas*, cada una con unos valores de presión y temperatura que se mantienen decrecientes de sección a sección.

El término *flash* tiene su origen en que en cada una de las secciones el agua de aporte entra a una temperatura superior a la de saturación (a la presión a la que se encuentra la sección) y se produce entonces una evaporación súbita (*flash*) de una parte del agua. El agua que resta es trasvasada a la siguiente sección, de menor presión y temperatura, donde vuelve a sufrir otro *flash*. Esto se repite hasta llegar a la última sección, en la que el agua que resta tras la última evaporación súbita es el residuo concentrado o salmuera (*brine* en inglés) que se deshecha o puede hacerse recircular⁶ parcialmente.

En la Figura 1.11 se esquematiza el recorrido del agua y los elementos implicados en una planta M.S.F. En cada sección existe un sistema intercambiador de calor por el que se hace pasar el agua salina de aporte que se bombea a la planta. El intercambiador cumple dos propósitos: condensar el vapor que se genera en la sección -produciéndose con ello el agua desalinizada- y, a la vez, precalentar el agua de aporte hasta una temperatura cercana a la de saturación en dicha sección.

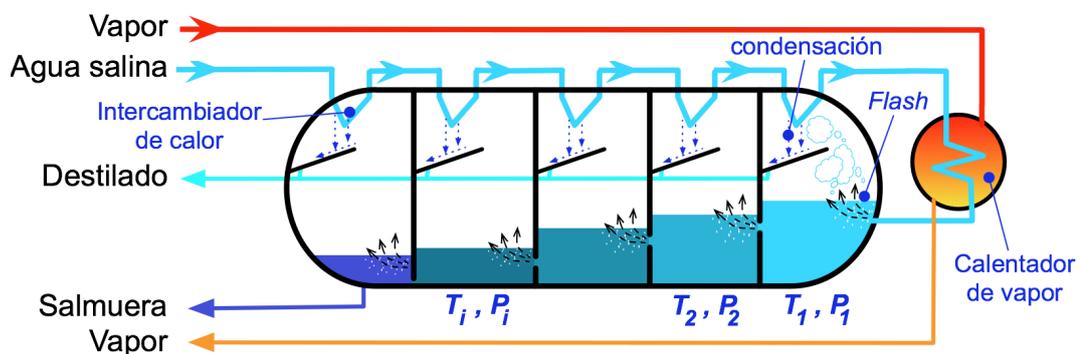


Figura. 1.11. Esquema de funcionamiento de una planta MSF. Las temperaturas y presiones son decrecientes a partir de las máximas, T_1 y P_1 ($T_1 > T_2 > \dots > T_j$; $P_1 > P_2 > \dots > P_j$).

⁶ La recirculación de salmuera pretende aprovechar el calor que aún contiene esta, mejorando el rendimiento global de la planta. Para ello parte de la salmuera se mezcla con el agua de aporte, proporcionándole a esta un *precalentamiento*.

Tras recorrer los intercambiadores a través de todas y cada una de las secciones, la temperatura del agua de aporte se eleva finalmente en un calentador de vapor hasta la máxima prevista en el sistema, entre 70°C y 100°C. Cuando llega al calentador de vapor, tiene una temperatura cercana al máximo establecido en la planta y el calentador le aporta un plus de energía adicional. Tras este calentamiento final, el agua que sale del calentador, que técnicamente se denomina ahora salmuera, se reconduce a través de las secciones, de la más caliente y mayor presión a la más fría y de menor presión. Como se ha dicho, en cada sección, cuando la salmuera entra, su temperatura está por encima de la temperatura de ebullición a la presión a la que se encuentra la sección, y por tanto hay una evaporación súbita en la que parte del agua se vaporiza.

El vapor producido se encuentra ligeramente más caliente que el agua de aporte que atraviesa el intercambiador de calor, y por tanto el vapor se condensa en contacto con dicho intercambiador, produciendo el agua desalinizada. Por su parte, el agua de aporte en el intercambiador actúa como fluido *termoportador*, *llevándose* el calor latente del vapor condensado y manteniendo de esta forma la baja temperatura de la sección. La presión en la sección permanece constante dado que las cantidades de vapor generado y condensado son iguales: el equilibrio es *estable* ya que si en algún momento se forma más vapor, la presión se incrementa y con ello disminuye la evaporación, incrementándose además la condensación.

En esta tecnología, y en general en las tecnologías térmicas, se emplea el parámetro llamado *G.O.R.* –del inglés *Gain Output Ratio*- para medir el rendimiento en cuanto a *cantidad de agua dulce producida respecto a la cantidad de vapor consumido* por la planta, siendo valores habituales de 5 a 9 toneladas de agua dulce por tonelada de vapor, con un límite teórico de alrededor de 12. Evidentemente hay una relación directa entre la cantidad de vapor y la energía necesaria para su producción, por lo que el GOR es una medida también del rendimiento energético. Aumentar el número de secciones mejora el rendimiento, y es normal el diseño de plantas de 20 a 30 secciones.

El gasto energético global de este tipo de plantas se sitúa entre 23 y 27 KWh por m³ de agua producida y son típicas plantas con capacidades de producción de más de 50.000 m³/día. Como se ha dicho, su alto coste energético solo es viable si es fácil el acceso a energía térmica o como colocación en plantas mixtas.

La calidad del agua producida tiene una salinidad muy baja, de 10 p.p.m. o menos (<10 mg/L), requiriéndose un post-proceso para remineralizar el agua y hacerla apta para

su consumo. La ratio entre el agua producida y la empleada para su producción es de alrededor del 20%.

1.2.1.2 Destilación multiefecto (M.E.D.⁷)

Se trata de la tecnología más temprana aplicada a la desalación a gran escala: la primera planta de destilación multietapa se instaló en Arabia Saudí en 1930, habiendo sido el principio adoptado de la industria química y adaptado a la desalación hídrica por primera vez en 1900. Pierde cuota de mercado durante los años de 1960 con la aparición de la tecnología MSF, menos sensible al *scaling*, principal problema de las plantas MED.

Consiste en múltiples *efectos* o etapas (*Figura 1.12*) en cada una de las cuales el agua de aporte es calentada y vaporizada por medio de un sistema de tuberías por las que se hace circular vapor y que cumple las funciones de intercambiador de calor y condensador de vapor. En cada etapa, el agua de aporte que no se evapora y el vapor generado se pasan a la siguiente etapa en la que tiene lugar una nueva vaporización/condensación. En la última etapa se recoge la salmuera de deshecho, y el vapor generado se dirige típicamente de nuevo a la primera etapa. Cuando se mejora la *calidad* de este vapor de última etapa comprimiéndolo antes de hacerlo circular de nuevo, se consigue un mayor rendimiento y la planta puede extender su capacidad de producción permitiendo un número de etapas mayor que sin compresión de vapor. Esta técnica da lugar a un tipo de plantas mixtas denominadas *M.E.D.-V.C.* o *M.E.D.-T.V.C* (*V.C.:* *vapor compression*, *T.V.C.:* *thermo vapor compression*), las cuales representan actualmente una de las tecnologías mixtas de mayor auge.

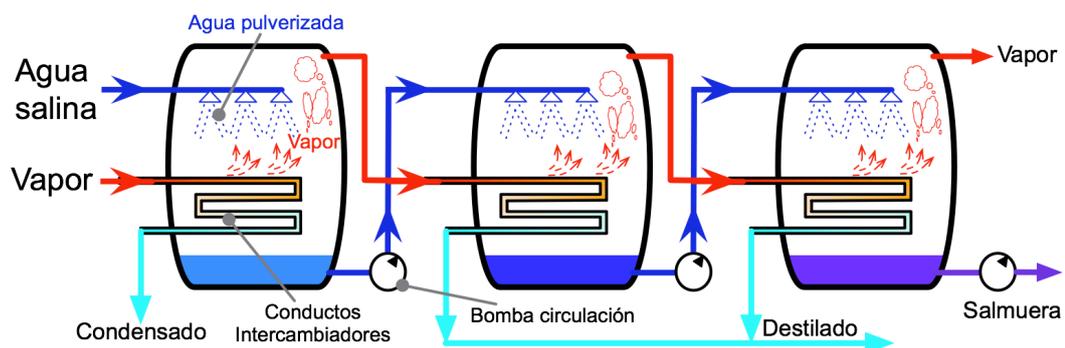


Figura 1.12. Esquema del funcionamiento de la destilación de múltiple efecto (MED) en configuración de evaporadores horizontales. En el primer efecto se inyecta el vapor externo se condensa en los intercambiadores, generando más vapor a partir del agua de aporte que se condensa en los intercambiadores de los siguientes efectos, produciendo el destilado del agua salina.

⁷ Del inglés *Multi-Effect Distillation*.

De forma diferente a *MSF*, la evaporación se produce en la *superficie externa* del sistema de tubos utilizando la energía cedida por la condensación del *vapor circulante* en la *superficie interna*. El vapor para la primera etapa es aportado externamente, mientras que el vapor generado en cada etapa, como se ha indicado, se utiliza en la siguiente. En cada etapa sucesiva también se controla la presión, haciéndola menor a la precedente, de manera que la evaporación puede seguir sucediendo a temperaturas decrecientes y solo sea necesario el aporte energético/térmico en la primera etapa, manteniéndose el funcionamiento del resto de etapas a partir de la energías del vapor y salmuera transferidas desde las precedentes.

Las tuberías del intercambiador/condensador pueden estar inmersas en el agua de aporte, pero típicamente el agua de aporte se pulveriza sobre el conjunto de tubos, en disposición horizontal, de manera que el agua va discurriendo a través de la superficie externa de las tuberías, evaporándose parcialmente y produciendo la condensación del vapor en el interior de las tuberías. En la parte inferior de cada etapa se recoge el agua de aporte que no se haya evaporado —que ya se denomina salmuera— y se reconduce a la siguiente etapa.

Una configuración horizontal de las etapas como la de la *Fig. 1.12* hace necesarios medios de bombeo para mover la salmuera entre las etapas, mientras que existen configuraciones denominadas *verticales* en las que se aprovecha el peso del agua de aporte y no es necesaria energía mecánica adicional para el trasiego de la salmuera entre etapas (ya que están apiladas verticalmente). El agua producto o destilada se recoge del drenaje interno del intercambiador/condensador en cada una de las etapas, de las que hay entre 4 y 15 habitualmente por planta.

Al igual que en el caso de *MSF*, esta tecnología es robusta en cuanto a la calidad de las aguas de aporte, pudiendo usarse directamente agua de mar con mínimo o nulo pre-tratamiento. Aunque tiene capacidad de producción menor que *MSF* ($<15.000 \text{ m}^3/\text{día}$), permite una mayor escalabilidad en número de etapas o efectos —pudiendo llegar a superar la cincuentena— y además, al ser el consumo térmico menor que para *MSF* el rendimiento global es superior, siendo usuales valores para el GOR del entorno de 15 (*toneladas de agua producida por tonelada de vapor empleado*).

Más sencilla de operar y mantener que *MSF*, además de una mejor escalabilidad fundada en un menor coste térmico y un mejor rendimiento a igual capacidad de producción hacen esta tecnología muy aplicable a zonas remotas, con requerimientos

variables de suministro anual de agua, como pueden ser complejos hosteleros/turísticos o poblaciones en general en zonas insulares.

1.2.1.3 Destilación de vapor comprimido (V.C.D.⁸).

Utilizando un principio similar al de cada etapa MED, el vapor utilizado se comprime, aumentando así su temperatura de saturación —lo que resulta en un mejor rendimiento de la posterior evaporación/destilación— y con él se alimenta el circuito de intercambio/destilación que transcurre a través de la cámara donde se produce la evaporación del agua de aporte.

Como se muestra en el esquema de la *Figura 1.13*, el vapor generado en la cámara de ebullición es tomado por el compresor y reinsertado en el circuito de intercambio/destilación. Inicialmente, en el arranque de la planta, es necesario el aporte externo de energía —en forma de vapor de baja presión— hasta conseguir el aumento de temperatura necesario para la ebullición inicial del agua de aporte, que también puede haber sido precalentada previamente. La temperatura a la que ocurre la ebullición puede ser reducida hasta el entorno de 65°C, dado que la cámara se mantiene a presión menor que la atmosférica. Una vez que la planta funciona estacionariamente, el mayor aporte energético lo proporciona el compresor a partir del vapor generado en la cámara de evaporación, y solo se requiere vapor externo para compensar las pérdidas.

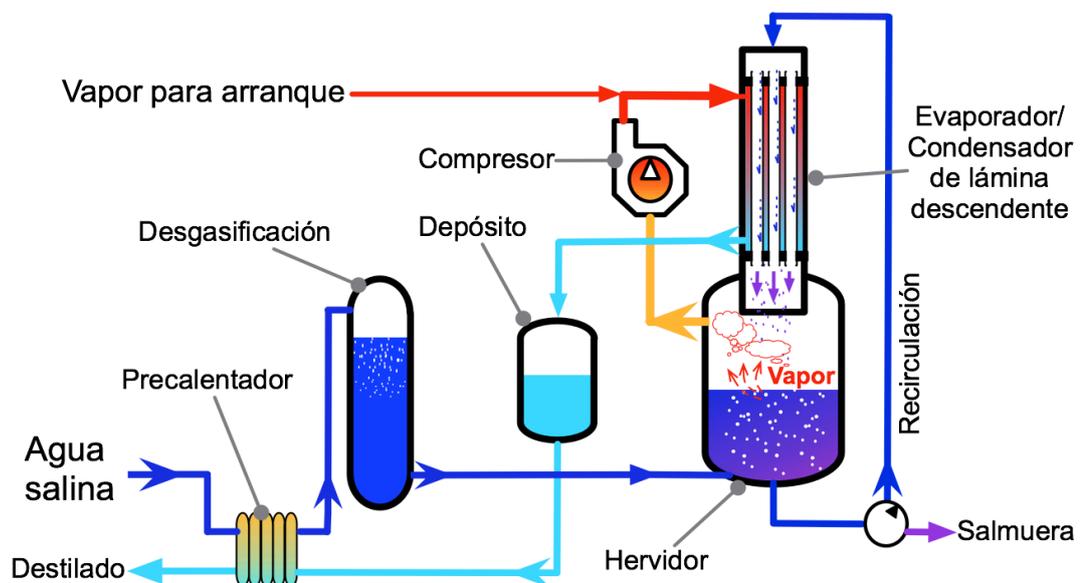


Figura 1.13. Elementos de una planta de destilación por compresión mecánica de vapor (MVCD). Adaptado de <http://www.eestechinc.com/index.php/products/jetwater-description>.

⁸ Acrónimo inglés para *Vapor Compression Distillation*.

Por otro lado, la compresión a que se somete el vapor puede ser realizada por un compresor mecánico o, donde exista energía térmica, por un termocompresor, dando origen a las variantes M.V.C.D. y T.V.C.D.. Dado que los termocompresores tienen un rendimiento menor que los compresores mecánicos, las plantas TVCD suelen incorporar varias etapas o efectos en cadena para mejorar el rendimiento global, el cual se ve favorecido asimismo por la utilización de determinado tipo de intercambiadores, como los de *película delgada*. En cualquier caso, y a pesar de que el consumo energético específico (térmico) es el menor dentro de los métodos de desalación por destilación, el compresor es el principal elemento que limita esta tecnología a través del volumen máximo de vapor que pueden comprimir los modelos disponibles industrialmente. El compresor requiere además una cantidad de energía eléctrica sustancial que eleva el coste energético global (entre 10 y 15 KWh/m³). Aun así el consumo energético representa aproximadamente la mitad que una planta MSF

En este método, otro factor que influye decisivamente en la menor escalabilidad respecto a los métodos anteriormente expuestos es el tamaño de la superficie de evaporación/condensación, para la que hay que llegar a una solución de compromiso: con el aumento de la superficie aumenta la capacidad de producción, pero también lo hacen los gastos operacionales. Estos se concentran principalmente en el mantenimiento de los compresores y de los intercambiadores de calor.

En general, las producciones están por debajo de los 5.000 m³/día, con calidades de menos de 50 ppm T.D.S. y con un porcentaje de agua recuperada entorno al 40-50% (frente al 10 a 20% en los métodos anteriormente citados). Este tipo de plantas suele ser de diseño compacto para su trabajo a pequeña escala, de una sola etapa para minimizar los costes de la compresión de vapor, en co-locación con pequeñas industrias o plantas eléctricas de las que pueda aprovechar vapor de baja presión y/o potencia primaria para los compresores. Uso principalmente en conjuntos residenciales, zonas remotas e insulares. No obstante, como se ha dicho anteriormente, en los últimos años esta tecnología ha cobrado importancia en conjunción con la tecnología MED, habiéndose anunciado el diseño o la entrada en funcionamiento de una gran cantidad de plantas mixtas de alta capacidad de producción basadas en MED-TVC, como la de *Ras Laffan C*

en Qatar, que entró en funcionamiento en 2011 con una capacidad de 286.000 m³/día (datos de SIDEM/Veolia Water⁹).

1.2.2 Métodos de membrana.

En este caso se trata de métodos de separación mediante el uso de diversos tipos de membranas, a través de las cuales se hace pasar bien el agua o bien las sales disueltas. *A priori*, dado que no hay un cambio de estado en el agua, el consumo energético del proceso es mucho menor que en el caso de los métodos térmicos anteriormente presentados.

La acción que opera en estos procesos de membrana consiguiendo el paso del agua o de las sales a través de dicha membrana es un *gradiente de presión* o de *campo eléctrico*. No siempre puede usarse agua marina como agua de aporte aunque los mejores rendimientos energéticos y los menores costes se obtienen con el uso de aguas salobres, con una salinidad de entre 3.000 y 10.000 ppm.

Precisan pre-tratamiento del agua de aporte para protección de las membranas y post-tratamiento del agua generada, la cual puede requerir remineralización y/o procesos de desinfección/potabilización. A pesar de unos mayores costes de mantenimiento — membranas, compresores, acondicionamiento de aguas— que moderan el tamaño de las plantas diseñadas, el coste de implantación suele ser menor y el coste final del producto es el más bajo de las tecnologías de capacidad de producción media/alta.

1.2.2.1 Electrodialisis-Electrodialisis Reversible (E.D.-E.D.R.¹⁰).

En la electrodialisis las membranas son *iónico-selectivas*, de manera que se utilizan membranas de *transferencia catiónica* y de *transferencia aniónica* que permiten el paso de los iones atendiendo a su polaridad, iones que se mueven bajo la acción de un campo eléctrico. Cabe destacar que el fenómeno inverso se utiliza en plantas generadoras de energía eléctrica, en lugares donde, por razones naturales o industriales, se tiene acceso a dos caudales de agua de distinto contenido salino [16] [17].

En las plantas industriales de electrodialisis la separación tiene lugar en baterías de celdas o *stacks* (Figura 1.14) en las que es necesario un campo eléctrico mayor conforme el agua producida va aumentando su pureza, hecho que requiere un mayor aporte

⁹ www.veoliawaterst.com/vwst/ressources/files/1/2107,Brochure-Sidem-MED-desalination.pdf (consultado el 8-5-2013).

¹⁰ Acrónimos para *Electrodialysis/Electrodialysis Reversal*.

energético, haciendo el proceso menos eficiente y por tanto aumentando el coste. A pesar de ello, esta tecnología permite un fácil control del nivel de desalación del agua por medio del control de la energía eléctrica que se les aplica a las celdas, y por ello es posible adaptar la calidad del agua-producto final y el coste a la aplicación que tendrá dicho agua.

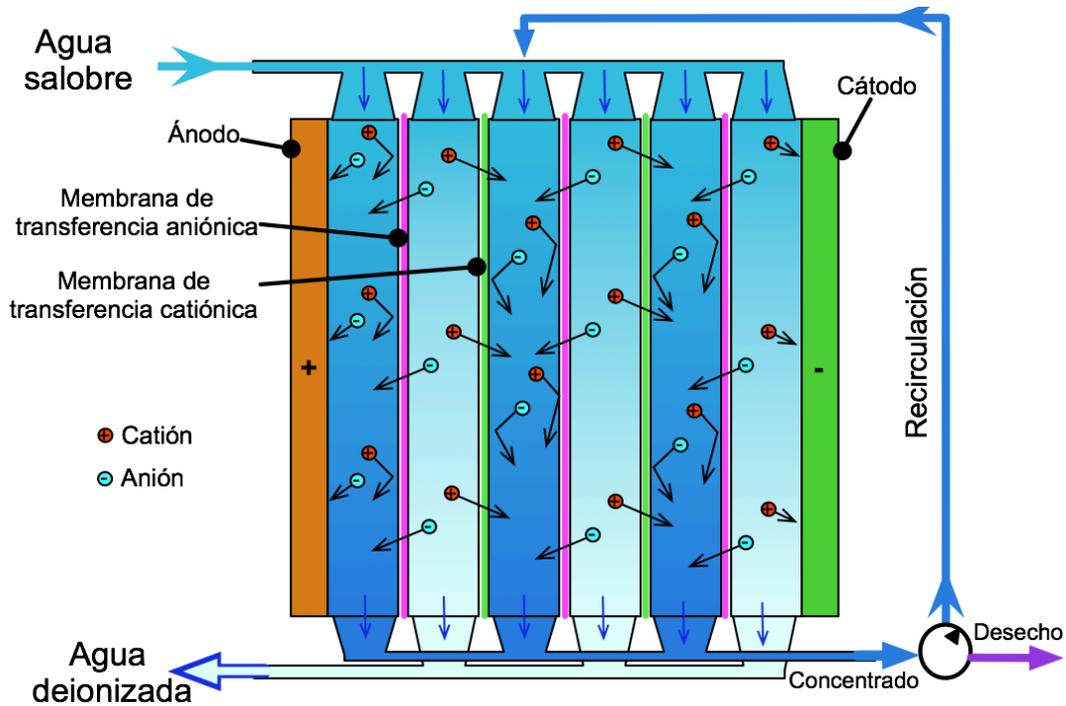


Figura 1.14. Esquema de un conjunto de celdas de desionización mediante electrodiálisis. Puede verse un video enormemente ilustrativo del funcionamiento de la electrodiálisis en <http://www.gewater.com/products/electrodialysis-reversal-edr.html> (accedido 8-5-2013).

La tecnología ha desarrollado membranas que tienen una gran duración (más de 20 años para su uso en potabilización) y que son altamente resistentes a los agentes clorados con los que se suele post-tratar el producto. El agua de aporte no necesita ser acondicionada en cuanto a su dureza, aunque sí es necesario un tratamiento *anti-tupido* periódicamente en las membranas. En el caso de la EDR, que es una versión de ED en la que se invierten periódicamente las polaridades de los electrodos (y también los canales de concentrado y producto), el fenómeno del tupido se evita en gran medida por la alternancia de polaridades, que se verifica entre 2 y 4 veces cada hora.

En estas plantas se utiliza agua salobre como agua de aporte, con una salinidad usualmente de entre 1.000 y 3.000 ppm, y máxima de 12.000 ppm. Su capacidad de producción es escalable entre algunos cientos y varias decenas de miles de m^3 por día, con extremos de más de 200.000 m^3 /día (planta de *Abrera*, en las proximidades de Barcelona). La ratio de recuperación de agua llega hasta el 94% y la reducción de TDS

en el agua producto suele ser de entre el 40% y el 90%. El consumo energético se sitúa entre 0,5 y 1,2 KWh/m³ según datos de *General Electric* para sus sistemas modulares GE 2020 EDR (hasta 6.000 m³/día), rondando los 0,6 KWh/m³ la de mayor producción [18].

1.2.2.2 Ósmosis inversa (R.O.¹¹).

Cuando dos disoluciones de distinta concentración se ponen en contacto por medio de una membrana especial, permeable al solvente, se produce un movimiento neto de las moléculas de solvente a través de la membrana desde la disolución más diluida (o *hipotónica*) hacia la más concentrada (*hipertónica*). Este movimiento del solvente continúa hasta que las concentraciones a ambos lados de la membrana se hacen iguales, momento en el que se alcanza un equilibrio caracterizado por la denominada *presión osmótica*: si los volúmenes iniciales de las dos disoluciones son iguales y ambas están en vasos-contenedores idénticos, al pasar el solvente de la hipotónica a la hipertónica se producirá un aumento del volumen de esta última a costa de la reducción del volumen de la primera, generándose entonces una presión hidrostática dada por la diferencia del nivel de las disoluciones en los vasos-contenedores (*Figura 1.15-A*). En condiciones de equilibrio, cuando las dos disoluciones han igualado sus concentraciones y ha cesado el movimiento neto de solvente, esta presión hidrostática equivale a la *presión osmótica*.

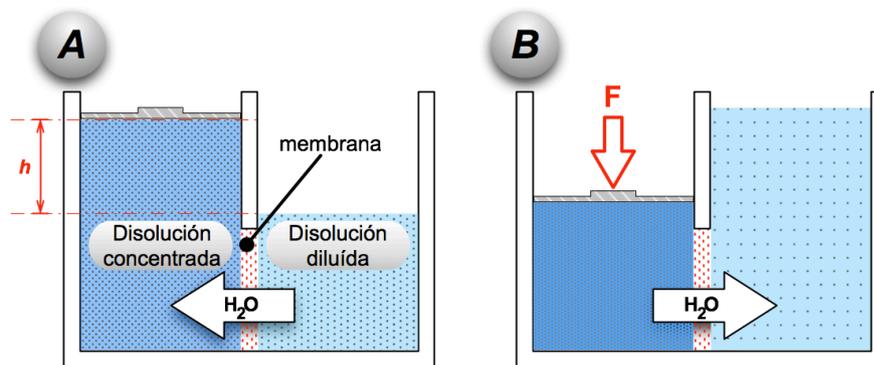


Figura 1.15. Principio de la ósmosis y la ósmosis invertida.

Este fenómeno se puede *invertir* si se aplica presión externa sobre el vaso que contiene la disolución hipertónica (*Fig. 1.15-B*), obteniéndose entonces un flujo neto del disolvente a través de la membrana hacia la disolución hipotónica. Este es el principio de las plantas de ósmosis inversa en las que aplicando presión al agua de aporte, que puede

¹¹ Acrónimo inglés para *Reversal Osmosis*.

ser marina o salobre, se obtiene agua de pureza media/alta que, no obstante, ha de sufrir un tratamiento posterior de remineralización y corrección de pH.

Esta tecnología lleva en funcionamiento a nivel comercial desde 1982 y ha mejorado sensiblemente su coste desde entonces¹², lo que unido a su alta capacidad de producción justifica su crecimiento de implantación global respecto a otras tecnologías.

Igual de importante que el postratamiento del agua producto lo es el pretratamiento del agua de aporte, que como se ha dicho, puede ser directamente agua de mar. Por el diseño de las membranas, que habitualmente son largos arrollamientos en espiral que solo dejan pasar el caudal en una dirección (*Figura 1.16*), estas son muy sensibles al tupido. Los sólidos que quedan atrapados no pueden ser limpiados con retro-bombes pulsados a través de las membranas ni tampoco las superficies de estas son accesibles para permitir limpiezas de tipo mecánico, por simple agitación o por aspersión/proyección de limpiadores líquidos o gaseosos. El tupido de las membranas conlleva por supuesto la pérdida del rendimiento del sistema además de la capacidad de producción, por ello es primordial el tratamiento del agua de aporte con pre-filtros de sólidos (1-5 μm), ajuste del pH y tratamientos anti-*scaling* para mantener los carbonatos y otras sales en forma soluble y evitar acúmulos de carbonatos, fosfatos, óxidos y otros agentes precipitantes en las membranas.

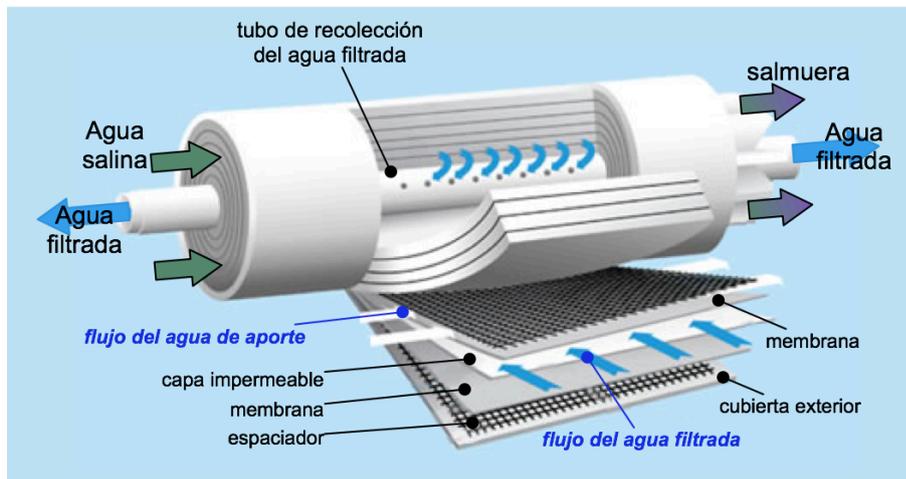


Figura 1.16. Membrana de arrollamiento en espiral para plantas de ósmosis inversa. El agua salina o de aporte entra coaxialmente por la base del arrollamiento y va siendo filtrada generándose un flujo helicoidal de agua permeada hacia el interior del arrollamiento, donde es evacuada al tubo central, que tiene unos orificios a tal efecto. Para ver una animación de su funcionamiento consultar http://www.gewater.com/artifacts/media/spiralwound_container.html (GE-Water, consultado en 2013).

¹² El precio de las membranas se abarata un 86% en 2002 respecto a 1990. El coste de las plantas se rebaja a un tercio en 2005 respecto a 1995([19] cit. en [20]).

Si el mantenimiento de las membranas y el pre/post-tratamiento de las aguas influyen en elevar los costes de esta tecnología, el factor principal en su coste energético son las bombas de alta presión (entre 6 y 8 MPa) que requiere el proceso, que finalmente elevan el coste energético global a entre 4 y 5 kWh/m³ (para agua de mar como agua de aporte).

La eficiencia en recuperación de agua es típicamente de entre el 75 y el 80%, máxima del 90%, y la tecnología es tan escalable que permite producciones de cualquier tamaño, desde las unidades domésticas que se camuflan bajo el fregadero hasta las plantas de producción industrial (*Figura 1.17*) que pueden exceder los 300.000 m³/día, pasando por unidades compactas¹³ móviles aptas para cubrir las necesidades de una pequeña población.

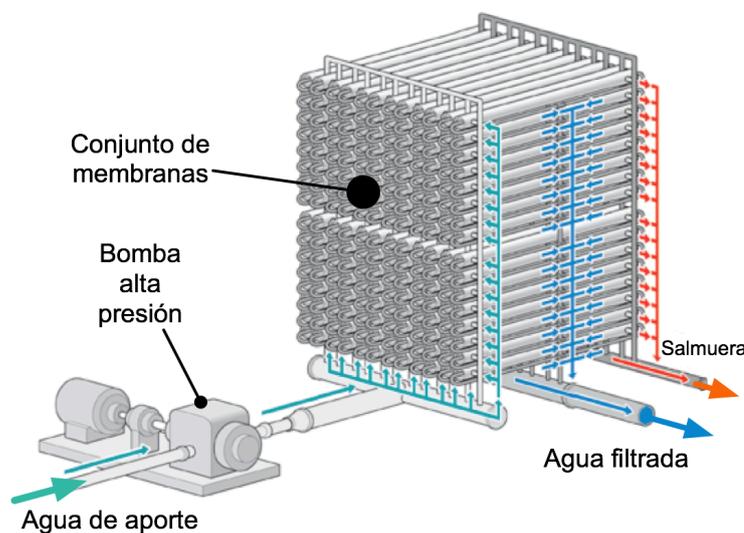


Figura 1.17. Disposición típica de las membranas en una planta de ósmosis inversa de alta producción. La presión hidrostática que habitualmente imprime la bomba al agua de aporte —marina o salobre— está entre 60 y 80 atmósferas. La separación que tiene lugar en las membranas se esquematiza en la Fig. 1.16.

1.2.2.3 Ultra-filtración (U.F.).

En este caso se trata de métodos de filtración mediante el uso de diversos tipos de membranas con tamaño característico de poro de entre 2 y 100 nanómetros. Pueden considerarse variantes de la ósmosis inversa en las que la membrana es mucho menos selectiva, como se ilustra en la *Figura 1.18*.

¹³Como la *USA Military RO-WaterPurification System*, con producciones de 55 a 270 m³/día. En sus especificaciones este sistema modular necesita unas 4 horas de mantenimiento al día y su capacidad se estipula suficiente para abastecer a entre 1.000 y 6.000 personas.

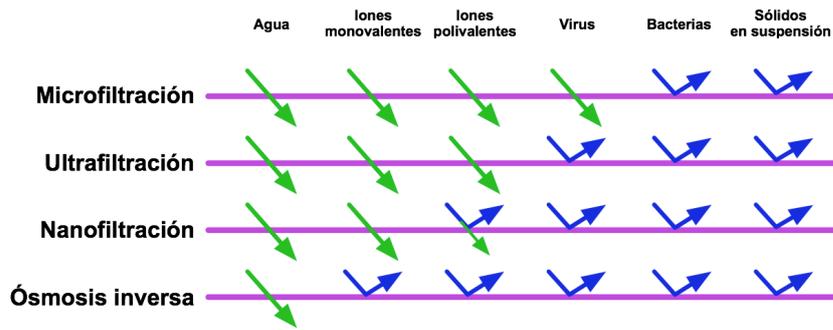


Figura 1.18. Selectividad de las membranas según el proceso de filtración.

La *nano*-filtración (N.F.) puede considerarse un caso particular en el que las membranas tienen el tamaño de poro una década inferior respecto a la UF y por tanto son mucho más selectivas. La capacidad de retención de estas membranas suele referirse, no obstante, no al calibre de su poro, sino al tamaño de las *macromoléculas* más pequeñas que son capaces de separar/detener. Para ello se usa el valor de la *masa molecular* de tal molécula mínima que es retenida por la membrana (en *Daltons*) y dicho parámetro se denomina *peso molecular de corte* o *M.W.C.O.* (del inglés *Molecular Weight Cut-Off*). Valores habituales de *MWCO* de las membranas de ultrafiltración están entre 1.000 y 100.000 Da¹⁴. En la *Figura 1.19* se muestran los tamaños de algunas de las sustancias contaminantes, su equivalencia en Daltons y el proceso de filtración que los elimina.

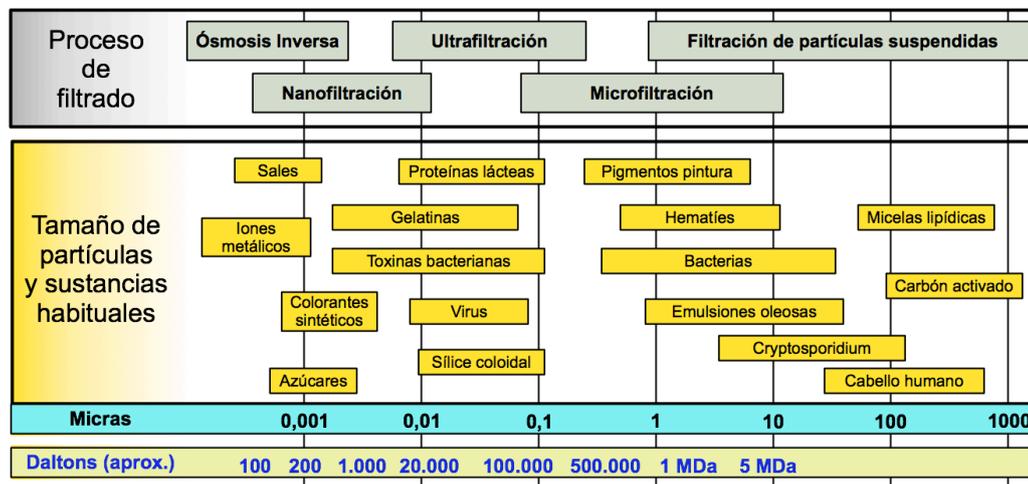


Figura 1.19. Tamaños de diversas sustancias y partículas que pueden encontrarse como contaminantes y procesos de filtración indicando el rango de tamaños para el que son aptos. Se indica también la masa atómica en Daltons que corresponde aproximadamente con cada tamaño.

¹⁴ El *Dalton* es aproximadamente la masa de un nucleón –protón o neutrón– y se puede suponer estequiométricamente equivalente a 1g/mol. Por ejemplo, el NaCl tiene una masa de aproximadamente 58 Da. Esto da una idea de la diferencia de la selectividad entre las membranas de ósmosis inversa y las de ultra-filtración.

La caída de presión que se requiere a través de la membrana es menor que en el caso de la ósmosis inversa. Si bien esta puede llegar en casos extremos a 3 MPa, lo habitual son presiones de entre 30 y 500 KPa para UF y entre 500 y 1000 KPa para la NF, lo que reduce los costes relacionados con el bombeo del agua de aporte. De cualquier manera, al igual que en el caso de la ósmosis inversa, las membranas son muy sensibles al *fouling* y al *scaling* y es preciso acondicionar el agua de aporte con filtros de partículas (hasta los 130µm) y aditivos químicos. Constituyen habitualmente unidades modulares, compactas, de fácil implantación y fácilmente transportables.

1.2.3 Otros métodos.

Nos parece significativo mencionar alguno de los restantes métodos de desalación de agua, que son de producción discreta, pues representan menos del 5% de la capacidad desaladora global instalada (ver *Fig. 1.10*), pero que resultan ilustrativos bien por la sencillez del proceso, que hace el método aplicable de forma más o menos ubicua, o bien por la naturaleza diferenciada del mismo, que muestra hasta qué punto se han investigado metodologías más o menos novedosas, *curiosas* o *insospechadas a priori*. La desionización capacitiva o CDI entraría dentro de esta categoría, pero nos ocuparemos de ella en un apartado posterior (*apartado 1.4*).

1.2.3.1 Destilación Solar.

Como su nombre indica, se utiliza la energía solar para la evaporación del agua de aporte que, en la versión más sencilla (*Figura 1.20*), permanece en un depósito expuesto a la irradiación del sol por medio de cubiertas transparentes a modo de invernadero. El condensado se recoge por simple acción gravitatoria cuando se forma al contacto del vapor con la cubierta superior, que está más o menos efectivamente expuesta a la acción refrigerante del viento. Es un proceso que, si bien su sencillez lo hace fácilmente implementable, por ejemplo en zonas rurales remotas [21] [22] [23], su bajo rendimiento —unos litros al día en condiciones óptimas— y su alta dependencia de las condiciones climáticas —sol y viento— no lo hacen apto para su aplicación en producciones a escala industrial. La instalación de elementos de concentración solar en este tipo de sistemas, como espejos o lentes, no suele compensar las pérdidas de calor que introducen y el propio coste de los mismos.

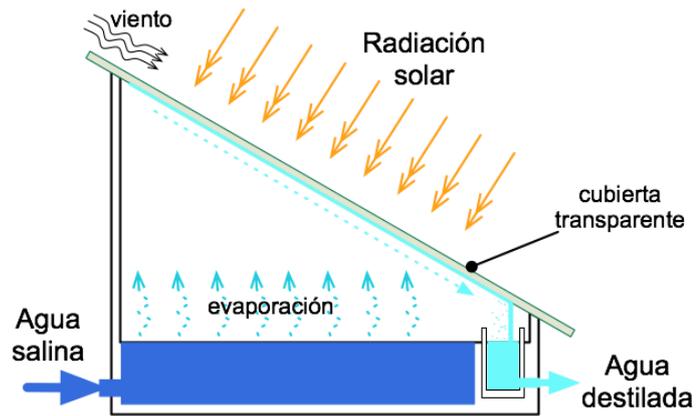


Figura 1.20. Esquema de sistema solar para destilación. El efecto invernadero que se produce dentro del depósito donde permanece remansada el agua produce la evaporación parcial que se condensa en la cubierta superior inclinada y expuesta externamente al efecto del viento. El agua destilada se recoge mediante un conducto que discurre anexo a la cubierta.

Sin embargo, la energía solar también puede asociarse a algunos de los métodos vistos anteriormente dando lugar a instalaciones mixtas [24] [25]. En dichas plantas se usan colectores de concentración de tipo parabólico [26] como fuente térmica en procesos MSF o MED. El tamaño de los colectores solares determina la cantidad de vapor que se puede generar en estas plantas híbridas y por tanto limita la capacidad de producción, que se estima de media en 10 m³ de agua dulce por m² de colector y día. También puede usarse la energía fotovoltaica o eólica para generar la energía eléctrica necesaria para instalaciones basadas en ósmosis inversa de pequeño tamaño o incluso de destilación de vapor comprimido (VCD) [27]. En cualquier caso esta mixtura con energías tan dependientes del estado climatológico hace necesarias fuentes alternativas para cubrir el suministro en condiciones adversas. Por eso, este tipo de instalaciones encuentra su uso preferente en lugares aislados del suministro eléctrico y de otras fuentes de agua potable.

1.2.3.2 Congelación.

La congelación es un procedimiento térmico conocido de antiguo con el que ya se conseguía agua potable en los barcos que surcaban los océanos en siglo XVIII y cuyas primeras observaciones se remontan al siglo XVII [28]. Existen patentes desde la década de 1960 [29] y actualmente es un proceso aún experimental [30] en el que se realiza una congelación controlada de la disolución salina. Durante el proceso de congelación del agua se forman cristales de los que queda excluido el soluto. Posteriormente, mediante el lavado de los cristales, se elimina la sal remanente. Es precisamente el lavado de los

crisales el aspecto más problemático de esta técnica y responsable de que el rendimiento final no sea aún aceptable para su uso a escala industrial.

1.2.3.3 Formación de hidratos.

Este proceso se basa en la formación de hidratos por medio del enfriamiento de una mezcla del agua salina y determinados hidrocarburos gaseosos. En las condiciones adecuadas de temperatura y presión —dependientes del hidrocarburo que se utilice— los hidratos formados adoptan una estructura cristalina compleja (*Figura 1.21*) denominada *clatrato* de la que quedan excluidas las sales disueltas. En dicha estructura las moléculas de agua forman una jaula que encierra de una a varias moléculas del hidrocarburo, pudiendo ser la proporción molecular agua/hidrocarburo de 20/1. Una vez formados, se separa la sustancia cristalina de la salmuera restante y se descompone el clatrato, retornando el agua dulce y el gas hidrocarburo utilizados en su formación (*Figura 1.22*).

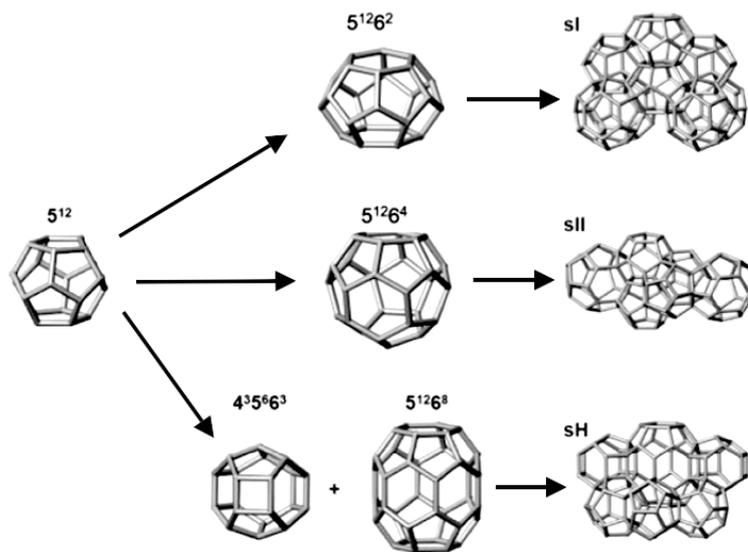


Figura 1.21. Estructuras de clatratos denominados sI, sII y sH usados en desalación. Los vértices de cada estructura corresponden a moléculas de agua y en cada subestructura constituyente se encierra una molécula del hidrocarburo huésped. Las fuerzas que mantienen los clatratos son los puentes de hidrógeno que se dan entre las moléculas de agua y las fuerzas de Van del Waals que introduce el hidrocarburo. Adaptado de [31].

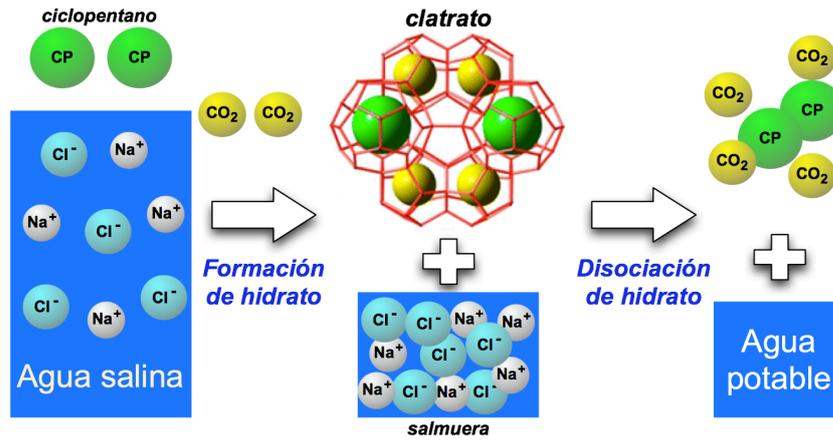


Figura 1.22. Esquema del proceso de desalación por formación de hidratos. Adaptado de [32].

Aunque la formación de hidratos es un proceso mucho más rentable energéticamente que cualquiera de los métodos térmicos, aún no se ha desarrollado comercialmente dada la complejidad en el manejo del hidrato tras su formación. No obstante, su investigación está atrayendo cierta atención últimamente [33] para su aplicación en la recuperación del agua utilizada/desechada en explotaciones extractivas por fractura hidráulica [32] donde se estima que por cada barril de hidrocarburo extraído se podrían recuperar nueve de agua potable. Estos trabajos apuntan el potencial de este proceso dándose valores de más de un 90% de eliminación de la sal de una disolución NaCl al 9,5% en peso.

Método	Producción m ³ /día	Energía KWh/m ³	Precio \$/m ³	Energía primaria KJ/Kg	Pros	Contras
MSF	>50.000	15-25 23-27	1,1-1,5 0,8-1,5 (2007)	>200	Alta fiabilidad y robustez. Cualquier tipo agua aporte.	Gran huella superficie. Alto coste instalaciones. Alto coste energético. Precisa planta energía.
MED	<15.000	2	0,7-1 (2007)		Cualquier tipo agua aporte.	Baja producción.
VCD	<5.000	10 10-15	0,8-0,9	100-150	Fácil de instalar. Plantas compactas.	Alto coste instalaciones. Baja producción. Fiabilidad media por el <i>scaling</i> .
TVC	<30.000	1-1,2	"		Cualquier tipo agua aporte. Escalable.	Sensible al <i>scaling</i> .
MED-TVC	Hasta 290.000	1,5	"	150-200	Gran capacidad.	Huella superficie media. Alto coste energético. Alto coste instalaciones.
EDR	Desde algunos miles hasta 220.000	0,6-2 (5-1,5 g/l) 0,5 (1,2g/l)	0,7-1	<30	Fácilmente ampliable. Alta fiabilidad. Mejor coste que RO con aguas salobres (<12g/l). Alta producción.	Solo con agua salobre. Solo elimina iones, precisando post-tratamiento.
RO	Desde unidades domésticas hasta 320.000	2-5 (salobre-mar)	0,6-1	<80	Fácilmente ampliable. Alta fiabilidad. Agua mar. Gran capacidad y coste energético pequeño. Coste instalaciones medio-bajo.	Pre y post-tratamiento. Alta sensibilidad al <i>fooling</i> . Mantenimiento medio-alto.

Tabla 1.4-b. Comparativa de los principales métodos para la desalación de agua.

1.3 Resumen: estado y proyección de la desalación mundial.

Después de haber dado una breve descripción de los métodos industriales más empleados mundialmente para la desalación de aguas, se muestra en la *Tabla 1.4-b* un resumen comparativo respecto a capacidad de producción, coste de producto y energía consumida, así como otros factores influyentes o determinantes en la implantación de uno u otro método ([19], [34], [20], [35]). A destacar:

- 1- El precio del agua producto (año 2012) está entre 0,5 y 1,5 \$/m³. La ósmosis inversa es el método con el precio-producto más bajo, aunque este se consigue cuando el agua de aporte es salobre, encareciéndose el producto cuando se utilizan concentraciones mayores como el agua de mar como aporte.
- 2- Los métodos de mayor producción son *caros* energéticamente. La ósmosis inversa y la EDR marcan la diferencia como métodos con menor huella energética en el agua final producida y en la energía primaria necesaria para el proceso.

No es de extrañar que la menor huella energética de la RO y la EDR, ambos métodos de membrana, como se explicó, haya puesto a estos procesos en cabeza como tecnologías de mayor implantación y crecimiento desde que se recogen datos al respecto (*Figura 1.23*).

También nos parece importante hacer notar que la mayor parte del agua de aporte es el agua de mar con un 60% del total y que hay poco reciclaje de aguas residuales como se muestra en la *Figura 1.24*.

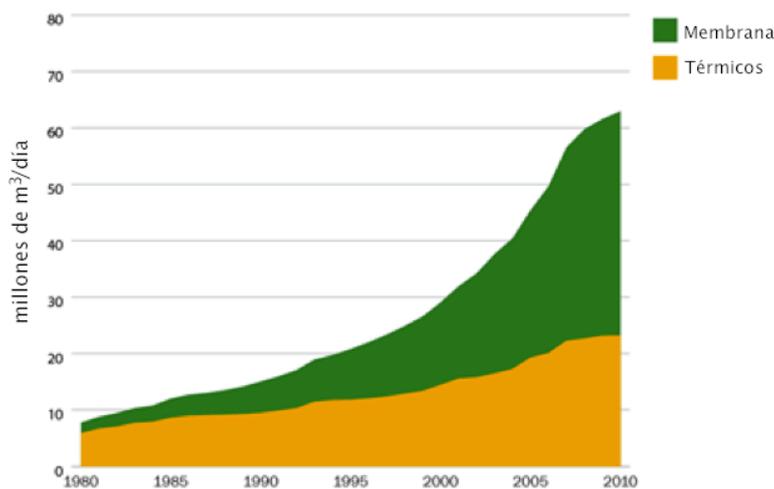


Figura 1.23. Evolución de la capacidad desaladora mundial instalada entre los años 1980 y 2010 (DesalData). De las dos categorías principales de desalación es evidente la predominancia de los métodos de membrana.

Capacidad de desalación mundial según origen del agua de aporte (2011)

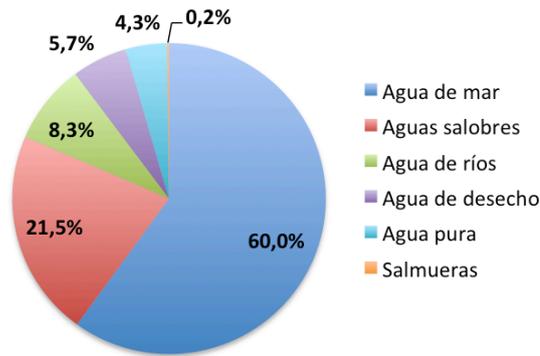


Figura 1.24. El mar provee la mayor proporción de agua de aporte en los procesos de desalación instalados (2012 DeSalData). Nótese la baja cifra de uso de aguas residuales (5,7 % del total) y salmueras (0,2 %), lo que indica que el reuso/reciclaje de este tipo de aguas en la desalación es sustancialmente mejorable.

Según algunas previsiones disponibles (ver *Figura 1.25*) los ya citados más de 68 millones de metros cúbicos diarios de capacidad de producción mundial instalada en 2012, equivalentes a 25 Km³ aproximadamente, serán duplicados en el entorno del año 2020 y, atendiendo a las inversiones proyectadas, más que triplicados en el año 2030. Otra cosa distinta es si esa cantidad será suficiente para satisfacer las previsiones de consumo descritas en apartados anteriores (recordemos que tan solo el mercado de agua virtual se ha valorado en varios miles de Km³ de agua al año de promedio entre los años 1996 y 2005).



Figura 1.25. Histórico y previsiones de crecimiento del mercado de desalación mundial (GWI/Desaldata).

Así pues, podemos concluir que hay un gran crecimiento previsto del mercado mundial de desalación de agua, aunque parece insuficiente frente a las necesidades previstas a corto/medio plazo. Además, el precio del producto es aún caro para muchos escenarios como también lo es la implantación por los costes, bien directos, bien como factura energética del proceso. Por tanto, se abre una oportunidad para la investigación de nuevos métodos de desalación que, por un lado, abaraten el producto y, por otro,

permitan su implementación con unos costes menores que mejoren su ubicabilidad y por tanto el acceso al agua allá donde se necesite.

A continuación, en la última parte de este capítulo presentamos la desionización capacitiva como uno de estos nuevos y prometedores métodos que está siendo objeto de estudio durante las últimas décadas y que ya cuenta con algunos prototipos y algunas experiencias piloto pre-industriales.

1.4 Desionización Capacitiva (C.D.I.).

De manera similar a como ocurre en la electrodiálisis, la desionización capacitiva — en inglés CDI, *Capacitive De-Ionization*— emplea un campo eléctrico creado por un par de electrodos para inducir la movilidad y separación de las sales disueltas en el agua de aporte hacia los correspondientes electrodos, pero de manera diferente a la ED, las sales —sus componentes iónicos— son *retenidas en la interfase* entre el electrodo y el medio acuoso, en una estructura de carácter electroquímico denominada *doble-capa*, de la cual hablaremos más adelante. CDI también es conocida como *F.T.C.* por el acrónimo inglés *Flow-Trough Capacitor*¹⁵, que aproximadamente equivale en castellano a *condensador de flujo atravesador*, en referencia a que el caudal de agua bajo proceso se hace pasar *entre* las placas de un condensador eléctrico (*Figura 1.26*).

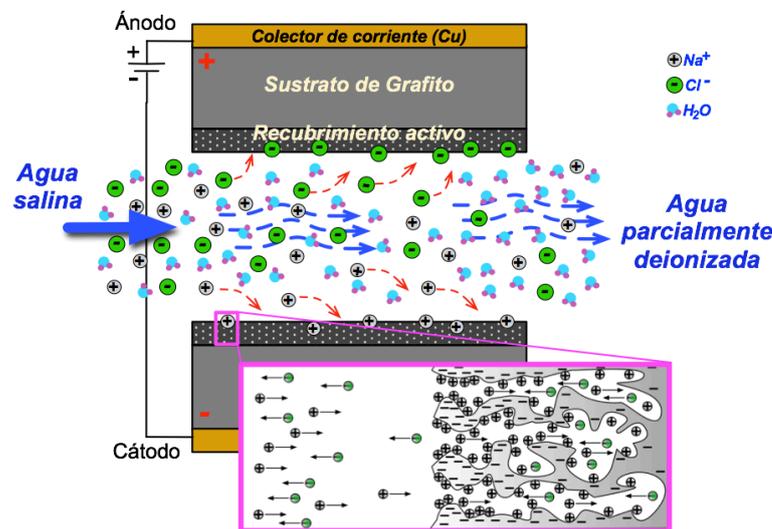


Figura 1.26. Esquema de la adsorción de iones durante la polarización de las placas-electrodo. Las flechas azules indican la dirección del flujo de agua. Aniones y cationes son retenidos parcialmente en el recubrimiento activo de las placas-electrodo, generándose un flujo de salida de menor salinidad. En el recuadro (adaptado de [40]): detalle de la adsorción de contra-iones y expulsión o desorción de co-iones en la porosidad del recubrimiento activo del cátodo.

1.4.1 Principio de operación.

Cuando los iones son retenidos por los electrodos, se dice técnicamente que en cada electrodo hay una *adsorción*¹⁶ de *contra-iones* y una *desorción* de *co-iones*, en referencia a los iones de diferente e igual signo al electrodo respectivamente. Esta acumulación de iones en los electrodos es un proceso termodinámicamente reversible y puede eliminarse

¹⁵ Estrictamente hablando F.T.C. es una modalidad de CDI en la que los electrodos son atravesados *transversalmente* por el agua de aporte, ver por ejemplo [36]. Además Andelman tiene varias patentes en el campo que contienen este término ([37], [38], [39]).

¹⁶ La *adsorción* es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son retenidos en la *superficie* de un material en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. El proceso inverso a la adsorción se conoce como *desorción*.

en un paso posterior, durante el cual los electrodos se despolarizan, es decir, el condensador se descarga. Este procedimiento en dos fases es característico de CDI.

La primera fase de funcionamiento se denomina *fase de desionización, purificación o desalación*, y más técnicamente, fase de *adsorción iónica*. Esta fase dura el tiempo que requiera el condensador para su carga al potencial deseado, más un tiempo adicional a dicho potencial, durante el cual se persigue la máxima adsorción iónica. Es importante notar que en aplicaciones como CDI, en las que el solvente es agua, el potencial entre los electrodos ha de mantenerse por debajo del nivel al que se produce su descomposición por electrólisis, que es alrededor de $1,23 V$.

Durante la segunda fase el condensador se despolariza o descarga¹⁷ mientras se hace circular un flujo de agua¹⁸ que se utiliza para facilitar la eliminación de los iones adsorbidos en las placas-electrodo, evacuándose como concentrado o salmuera. Esta segunda fase se denomina *fase de regeneración o de limpieza*, dado que tras ella los electrodos vuelven a estar listos para un nuevo ciclo.

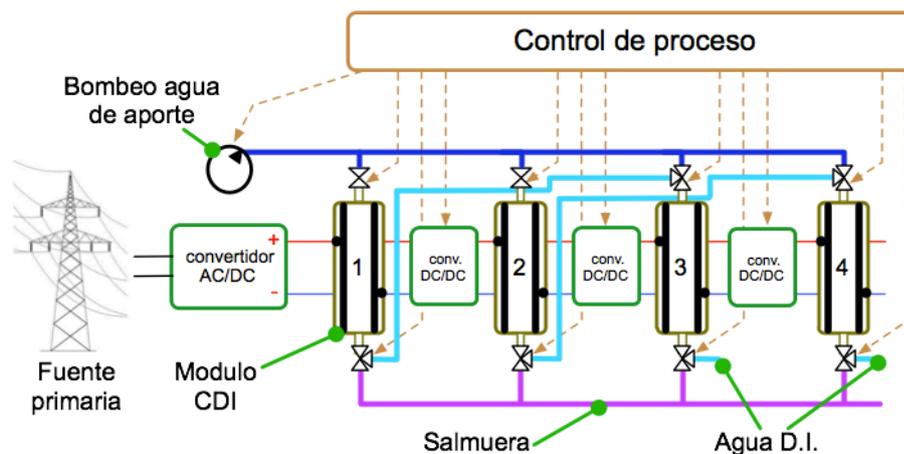


Figura 1.27. Diagrama de un sistema de desionización basado en CDI con recuperación energética y caudal continuo. Cuando una celda o módulo CDI está en la fase de regeneración, otro módulo se encuentra en fase de purificación, transfiriéndole la energía acumulada (ver capítulo 3 para más detalles).

Este principio y modo de operación —basado en la alternancia carga-descarga de un condensador— sugiere la utilización de condensadores en *tándem*, con sus fases de

¹⁷ El condensador también puede ser sometido a una inversión de polaridad e incluso descargado a niveles de voltaje por encima de 0V. Sin embargo una inversión de polaridad ha de ser limitada ya que si no se produce una nueva adsorción, en este caso de iones de signo opuesto, haciendo ineficiente la limpieza de los electrodos.

¹⁸ El agua de limpieza habría de ser de contenido salino similar al de aporte, aunque en la bibliografía se encuentran diferencias experimentales al respecto. Parece claro *a priori* que utilizar agua de cierta pureza resultaría energéticamente inviable. Por otro lado, parece que existe una adsorción no reversible en la doble-capa que justificaría la no-limpieza absoluta de los electrodos, dando también justificación a no llegar a voltajes nulos en la limpieza o desorción. En algunos trabajos, además, se menciona la adición de agentes al agua de limpieza.

operación en *contrafase*: la energía acumulada en los electrodos del condensador que está en fase de regeneración puede alimentar otro condensador que comience la fase de desalación (Figura 1.27, para más detalle ver capítulo 3). Este principio de reutilización energética —la transferencia de la energía entre condensadores— puede extenderse, *a priori*, encadenando tantos condensadores —o *celdas CDI*— como se desee. La fuente de energía primaria, además de la energía inicial para comenzar el proceso, solo tendrá que proveer la cantidad necesaria para compensar las pérdidas que se produzcan durante la transferencia energética entre las celdas CDI.

1.4.1.1 Desionización capacitiva con membranas (M.C.D.I).

En esta variante de desionización capacitiva se interponen membranas iónico-selectivas entre los electrodos y la disolución. De esta manera se hace posible utilizar la inversión de polaridad en los electrodos de manera periódica, mejorando drásticamente la eficiencia en la fase de limpieza de los mismos. Además, el uso de membranas mejora el rendimiento del proceso dado que aumenta la *eficiencia electrónica* o *eficiencia de carga* refiriéndose este parámetro a la relación entre la cantidad de sal eliminada y la cantidad de corriente eléctrica aportada a la celda CDI para conseguirlo (moles de sal / moles eléctricos).

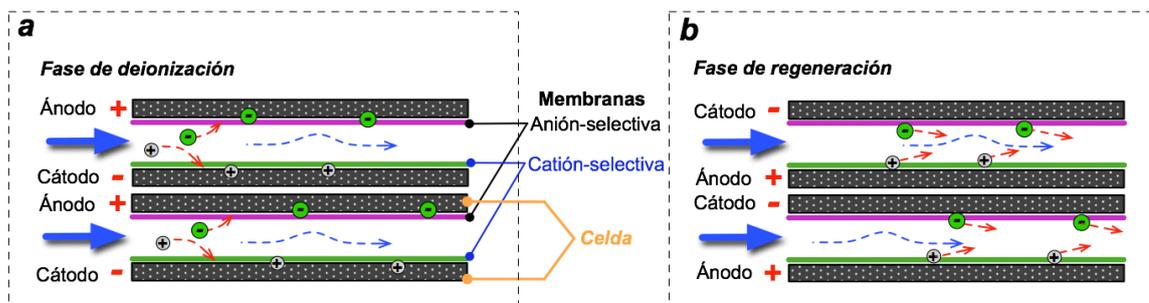


Figura 1.28. Esquema del funcionamiento de MCDI, donde se muestra el sistema compuesto por dos celdas en paralelo. Durante la fase de desionización (a) se produce la adsorción de iones en la zona activa a través de las membranas selectivas. En la fase de regeneración (b) se invierte el voltaje de los electrodos consiguiendo la expulsión o desorción de los iones previamente adsorbidos. Las membranas evitan que durante la fase de regeneración se adsorban iones de signo opuesto en los electrodos.

En la Figura 1.28 se muestra un esquema del funcionamiento de un sistema MCDI compuesta por dos unidades capacitivas o celdas. Cada uno de los cátodos tiene interpuesta una membrana catión-selectiva, y cada ánodo una membrana anión-selectiva, de manera que los iones de carga con signo contrario al electrodo (o *contra-iones*) pueden moverse libremente y al mismo tiempo se bloquea el paso a los iones de carga de igual signo (o *co-iones*). Nótese cómo en la fase de purificación, durante la que se

produce una inversión de polaridad de los electrodos que facilita la desorción de los iones adsorbidos en la fase de desalación previa, se evita una re-adsorción gracias a la barrera que suponen las membranas. La eficiencia de carga puede llegar a ser tan alta como el 97%, en comparación con unos valores próximos al 60% que se suelen dar en CDI en condiciones de operación similares. Según estudios recientes el uso de CDI con membranas o MCDI, conseguiría aumentar un 20% la retención de sal frente a CDI, y el empleo de la reversión de polaridad durante la regeneración de los electrodos aumentaría la retención un 20% adicional.

Aparte de la gran cantidad de investigación que está atrayendo esta modalidad de CDI por su mayor desempeño, es interesante llamar la atención sobre el hecho de que ya se está experimentando con esta tecnología para su empleo con agua marina.

1.4.2 Aspectos electroquímicos: capacidad de la *doble-capa* y CDI.

La *interfase* entre un electrodo cargado eléctricamente y una *disolución electrolítica* es un problema ampliamente estudiado en la Química-Física como parte de los denominados *fenómenos de superficie*. También se considera de gran relevancia su estudio en Electroquímica, ya que aporta un conocimiento fundamental para describir el comportamiento reacciones electroquímicas, materiales coloidales, fenómenos electrocinéticos, transporte micro/nanoscóptico de fluidos y otros.

En dicha interfase se forma una región o zona de acumulación iónica comunmente denominada *doble-capa eléctrica* en la que las especies iónicas presentes en el medio electrolítico se distribuyen espacialmente de manera característica respondiendo a la carga electrónica presente en el electrodo. En este tipo de interfases es sabido que existe una dependencia de la densidad de carga acumulada respecto del nivel de voltaje del electrodo, de la concentración de la disolución y de la composición química de especies de la misma, hechos experimentalmente bien conocidos¹⁹ desde el siglo XIX.

Dicho cuerpo experimental abunda en mediciones realizadas con electrodos de mercurio en disoluciones electrolíticas de ácido sulfúrico, fluoruro de sodio, hidróxido de potasio, cloruro sódico y muchos otros electrolitos. Estos experimentos de medición de la carga acumulada en la interfase a diferentes tensiones de electrodo y a diferentes concentraciones de la disolución electrolítica fueron posibles gracias a G.Lippmann, premio Nobel de Física en 1908 e inventor en 1873 del electrómetro de capilaridad y

¹⁹ En [41] se puede leer la historia de la fenomenología y la experimentación que diversos científicos abordaron en los siglos XIX y XX en relación a este tema.

descubridor de la ecuación²⁰ que lleva su nombre . Este instrumento permite la medida indirecta de la tensión superficial del menisco de una columna capilar de mercurio, que hace las veces de electrodo, en contacto con la disolución electrolítica. Haciendo un barrido del voltaje se obtienen las denominadas curvas *electrocapilares* (tensión superficial vs. voltaje, *Figura 1.29-a*) cuyas derivadas primera y segunda respecto del voltaje dan la densidad de carga superficial acumulada y la capacidad eléctrica por unidad de superficie respectivamente. Remitimos a la referencia [42] para una descripción detallada del electrómetro de Lippman y toda la teoría subyacente.

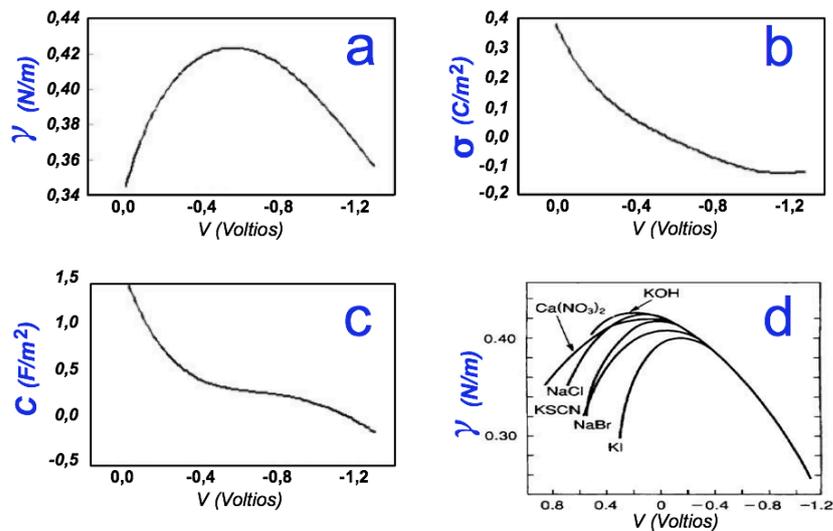


Figura 1.29. Curva de electrocapilaridad (a) cuya derivada primera respecto del voltaje da la densidad de carga superficial (b) en la interfase. La derivada segunda (c) representa la capacidad superficial. En (d) se muestran las curvas electrocapilares de un electrodo de mercurio con distintos electrolitos en disolución acuosa.

El nombre de *doble-capa* proviene del primer modelo teórico enunciado para explicar la acumulación de carga en estas interfases. En 1883 *Helmholtz* supone que las cargas eléctricas en el electrodo forman una capa que *induce* otra capa en la disolución, de carácter iónico y polaridad opuesta a la del electrodo. En el modelo de Helmholtz la capa presente en la disolución está formada por iones íntimamente en contacto con la superficie externa del electrodo (la superficie en contacto con la disolución) y se supone que no hay más interacciones en el seno de la disolución por influencia del electrodo más allá de esta capa adyacente a la superficie del mismo. Las dos capas así definidas son

²⁰ Dicha ecuación relaciona directamente la variación de la tensión superficial con respecto al voltaje de electrodo con la densidad de carga superficial acumulada en cada lado de la interfase, es decir, toma la forma $\frac{\partial \gamma}{\partial V} = -\sigma$ (derivada parcial a temperatura y concentración constantes). Obviamente, el conocimiento —o asunción hipotética— de la estructura de la densidad de carga en la interfase es la piedra angular que precisa cualquier modelo para poder resolver esta ecuación. De cómo se describa σ depende la mayor o menor complejidad de la resolución de esta ecuación, tarea que hoy se apoya principalmente en métodos de resolución numéricos.

rígidas, representando una localización de la carga bien definida en la interfase, por lo que este modelo también se llama de *doble capa rígida*.

Asumiendo un electrodo plano, el modelo de Helmholtz es equivalente al modelo clásico de un condensador plano-paralelo, en el que cada una de las placas corresponde con cada una de las capas rígidas, la electrónica (en la superficie del electrodo) y la iónica (en el lado de la interfase externa al electrodo y en la disolución). Como se ilustra en la *Figura 1.30*, la separación entre ambas placas del condensador equivalente (X_H) vendría dada por el radio iónico de los iones que forman la capa en la disolución. De esta forma, si suponemos al electrodo una superficie A , la capacidad de este *condensador de doble-capa* vendría dada por la expresión²¹ (1.1), donde ϵ_r y ϵ_0 son las constantes de permitividad relativa de la disolución y absoluta del vacío respectivamente.

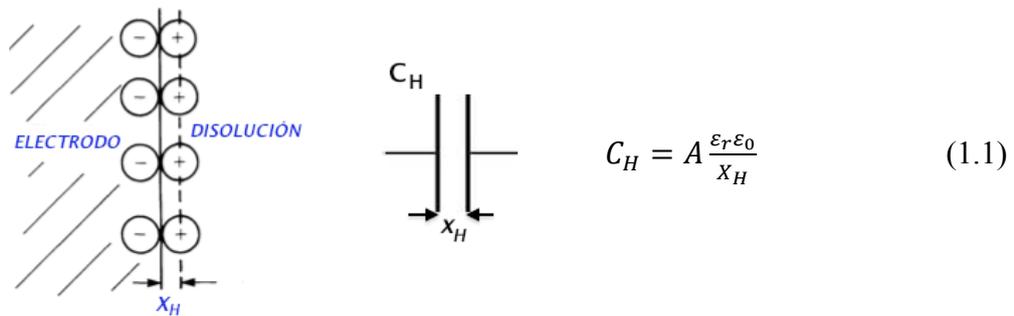


Figura 1.30. Disposición de la doble-capa según el modelo de Helmholtz y distancia X_H que define la capacidad C_H del condensador equivalente. Este modelo también se denomina de *doble capa rígida*.

El de Helmholtz es un modelo muy simple que predice una capacidad constante, independiente del voltaje de electrodo y de la concentración y especies iónicas de la disolución electrolítica. Las curvas de electrocapilaridad (como las mostradas en la *Fig. 1.29*) constituyeron la evidencia experimental con la que contrastar las predicciones teóricas de cualquier modelo de doble capa y a lo largo del siglo XX se desarrollan otros modelos, considerados clásicos, que intentan explicar los datos de dichas curvas y de nuevos análisis obtenidos con técnicas más modernas (como la *voltamperimetría cíclica*, la *cronopotenciometría galvanostática* y la *espectroscopía de impedancia* [42]). Cada uno de estos modelos clásicos introduce diversos refinamientos respecto al anterior en la descripción de la doble-capa, como se cuenta resumidamente en las *Tablas 1.5-a y 1.5-b* con ilustración en las *Figuras 1.31-a-b-c-d*.

²¹ Nótese que dado que el radio iónico es muy pequeño la capacidad de este condensador equivalente es muy elevada.

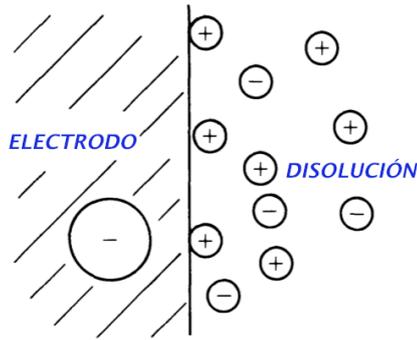


Figura 1.31-a. Modelo de Gouy-Chapman. La densidad de carga iónica en la capa difusa está descrita por la ecuación de Poisson-Boltzman.

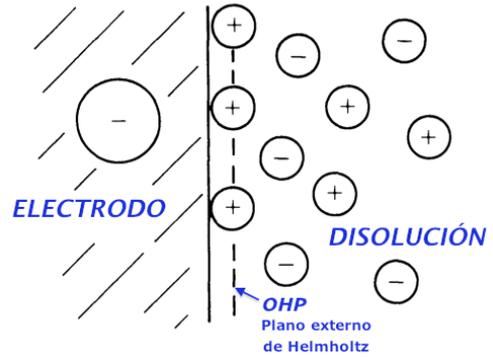


Figura 1.31-b. Modelo de Stern. Combina los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman e introduce el plano externo de Helmholtz.

Modelo	Características
Helmholtz (1883)	Doble capa rígida (ver texto). Capacidad constante de valor: $C_H = A \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{X_H}$
Gouy - Chapman (1910-1913)	<p>Desarrollado independientemente por L.G. Gouy y D.L.Chapman, en este modelo se tiene en cuenta la influencia del potencial del electrodo y de la concentración del electrolito en la formación de la doble-capa. A los iones se les permite la movilidad y de esta forma la acumulación de la carga iónica en la interfase no es tan compacta y rígida como en el modelo de Helmholtz, adquiriendo un carácter difuso.</p> <p>Este modelo de <i>doble-capa difusa</i> se fundamenta en la descripción de la distribución de las especies iónicas en la disolución (su distancia a la superficie del electrodo) mediante la <i>Ley de Boltzmann</i>, obteniéndose entonces una densidad de carga, la cual se relaciona con el potencial del electrodo mediante la <i>Ecuación de Poisson</i>.</p> <p>Aunque este modelo da resultados mejores que el de Helmholtz en su contraste con las curvas de electrocapilaridad, solo acierta a describir parcialmente los resultados experimentales. Conviene decir que tanto en este modelo como en el de Helmholtz los iones son supuestos <i>cargas puntuales</i> y por tanto <i>no</i> existe una concentración de iones máxima en la proximidad de la superficie. (Fig. 1.31-a)</p>
Stern (1924)	<p>Combina los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman, considerando que la distribución de la carga está formada por una capa <i>compacta</i> de iones que está en contacto con el electrodo seguida de una distribución o <i>capa difusa</i> similar a la del modelo GC. En términos generales termina dando una descripción de la capacidad de la doble capa que es equivalente a <i>dos condensadores en serie</i>, uno con la capacidad que da el modelo de Helmholtz (1.1) y el otro con la capacidad que predice el modelo GC. El plano que separa la capa compacta de la difusa se denomina <i>plano externo de Helmholtz</i>, (OHP del inglés <i>Outer Helmholtz plane</i>) y su distancia al electrodo es X_H, definida anteriormente en el modelo homónimo (Fig. 1.31-b).</p>

Tabla 1.5-a. Teorías clásicas para la doble-capa eléctrica. Las modernas teorías de CDI/MCDI toman base en estas teorías clásicas aplicándolas y ampliándolas específicamente según la geometría y particularidades de los materiales que configuran los electrodos (continúa en la Tabla 1.5-b).

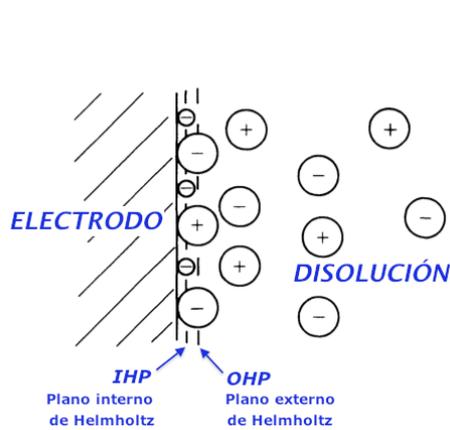


Figura 1.31-c. Modelo de Grahame. Introduce el grado de solvatación de los iones como factor de adsorción específica que a su vez define el plano interno de Helmholtz.

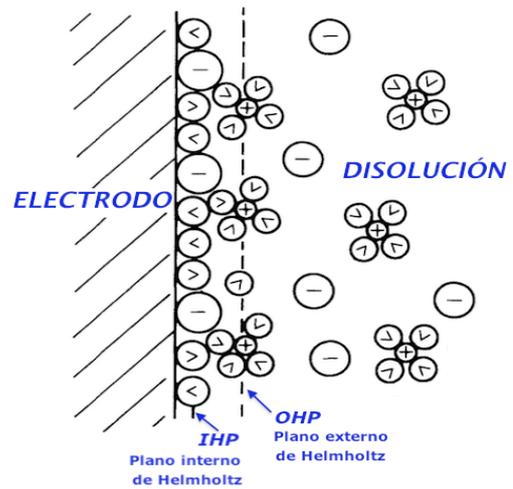


Figura 1.31-d. Modelo de Bockris, Devanathan y Müller. Añade el comportamiento del disolvente como especie dipolar que interactúa con las especies iónicas. Redefine el plano interno de Helmholtz.

Modelo	Características
Grahame (1947)	Modelo que introduce tres zonas teniendo en cuenta el grado de solvatación de los iones. A las dos zonas definidas por Stern y separadas por el OHP, añade una tercera, delimitada por el <i>plano interno de Helmholtz</i> (IHP del inglés <i>Inner Helmholtz plane</i>). Este plano está a la distancia que determinan los iones que han sido adsorbidos en la superficie del electrodo y que han perdido parcial o totalmente su solvatación ²² . El grado de solvatación es introducido en este modelo para explicar la <i>adsorción específica</i> observada experimentalmente, según la cual recordamos, diferentes especies iónicas a igual concentración muestran curvas diferentes de electrocapilaridad (Fig. 1.29-d, <i>cfr. supra</i>), y, por tanto, hay una variabilidad de la capacidad de la doble capa no solo con la concentración, sino también con el tipo de ión en disolución. Hay una correlación entre este efecto y el tamaño de los iones, lo que condujo a considerar como factor el grado de solvatación, aspecto que modifica sustancialmente el tamaño de los iones. (Fig. 1.31-c)
Bockris, Devanathan y Müller (1963)	En los modelos más modernos se tiene en cuenta la naturaleza física de la región interfacial, asumiendo el carácter dipolar de los disolventes como el agua. En estas condiciones se asevera la existencia de una interacción entre los dipolos del disolvente y el campo que genera el electrodo, máxime cuando la concentración relativa del disolvente es mucho mayor respecto de la de las especies iónicas en la disolución. En el modelo de BDM se muestra una predominancia de moléculas del disolvente orientadas como dipolo en contacto con el electrodo, donde forman una capa junto a los iones que hayan sido <i>específicamente</i> adsorbidos. Este modelo redefine el plano interno de Helmholtz (IHP) teniendo en cuenta el tamaño de los dipolos del disolvente, a continuación del cual se encuentra el plano externo de Helmholtz (OHP), definido por una segunda capa de adsorción de iones solvatados, y más allá del OHP se prolonga la capa difusa en el seno de la disolución. Adicionalmente, en este modelo se define un <i>plano de corte</i> que determina la zona de la interfase en la que los iones dejan de estar más o menos rígidamente retenidos por la carga del electrodo. El potencial al que se encuentra este plano se denomina potencial zeta o <i>potencial electrocinético</i> , de importancia en el estudio de dispersiones coloidales y nanopartículas, pero también en CDI, donde se han descrito su importancia e influencia en la eficiencia de carga electrónica [43]. (Fig. 1.31-d)

Tabla 1.5-b. Continuación de la Tabla 1.5-a.

²² Un ión desolvatado tiene un tamaño mucho menor y puede acercarse mucho más a la superficie del electrodo. En este modelo se considera que los iones desolvatados adsorbidos en el electrodo pueden ser de cualquier polaridad respecto al mismo, generándose en cualquier caso una ligadura con el electrodo más fuerte que entre el electrodo y los iones solvatados [42].

Sin embargo, el estudio teórico de CDI comienza en los años 1960, cuando Blair, Murphy y colaboradores [44] [45] se centran en materiales de carbono y el estudio de sus propiedades superficiales e influencia de reacciones faradaicas en el proceso de “desmineralización electroquímica”. Se creía que éstas jugaban un papel fundamental hasta que Evans y Hamilton [46] demuestran que el almacenamiento capacitivo en la doble capa eléctrica es de mayor relevancia en el proceso CDI. En los mismos años, finales de los 60 del pasado siglo, Murphy y Caudle presentan el primer estudio con una descripción matemática basada en ecuaciones de balance y transporte de masas con la que describen el comportamiento de la concentración con el tiempo [47].

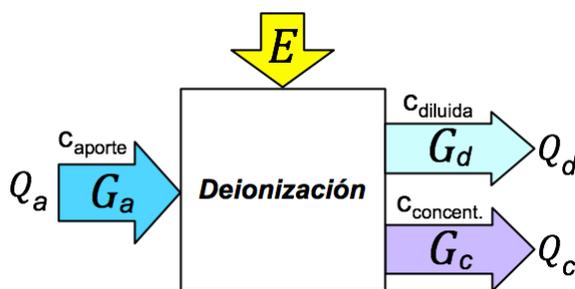
Será en los años 70, con el trabajo de Johnson y colaboradores [48], cuando se determine definitivamente que la “adsorción iónica modulada por potencial” —nombre otorgado por entonces a la doble capa eléctrica— es el principal mecanismo en CDI. También se introduce el modo de funcionamiento en ciclos y mediante un simple estudio de costes se liga por primera vez la viabilidad económica de CDI a la capacidad de producir electrodos estables/durables. En otro trabajo destacable [49], Johnson y Newman describen el desarrollo de un modelo de electrodo poroso con el objeto de analizar la adsorción iónica y su variabilidad en carbones porosos. En este trabajo se muestra que la retención iónica del electrodo depende de la capacidad eléctrica de la doble capa, de la superficie disponible y del voltaje de celda aplicado. También se desarrollan nuevas técnicas durante estos años y así Soffer y Folman [50] pueden determinar que incluso los poros más pequeños —de entre 0,5 y 3 nm— contribuyen al proceso CDI en los electrodos porosos.

A partir de la última década del siglo XX, aumenta el interés por CDI produciéndose una mayor actividad investigadora en este campo, sinérgicamente apoyada por la actividad ya existente entorno a los supercondensadores. Numerosos estudios aportan modelos y experimentos con electrodos confeccionados con diversos materiales, no solo con base en carbono, y se establecen nuevos modelos predictivos para CDI en los que se tiene en cuenta, fundamentalmente, la descripción fisico-química más o menos detallada del electrodo, particularizándose por tanto los modelos y haciéndose específicos a las características del material empleado. Típicamente se toma un modelo clásico (como el de GC o el de BDM) y se le añaden correcciones o términos de interacción adicionales y después se contrastan los resultados numéricos con los experimentales. La distribución electrónica de la carga en el interior del electrodo atendiendo a la estructura microscópica de su superficie y/o porosidad y/o peculiaridades geométricas, su

comportamiento frente a diferentes especies iónicas y el empleo de teorías de difusión y transporte de masa a través de medios porosos conforman un cuerpo complejo que está lejos de ser completo y en el que, cada vez más, es inviable avanzar sin las herramientas numéricas que provee hoy la computación. Algunos de los últimos trabajos de más relevancia son debidos a Biesheuvel, Porada, VanDerVaal, Welgelmoed, Schutte y otros ([51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58]).

1.4.3 Consideraciones energéticas.

En el proceso de desalación o desionización se puede calcular la energía mínima para separar los iones de la disolución siguiendo criterios termodinámicos. Al separar los iones de la disolución se produce una disminución de la entropía del sistema, lo que significa que es necesario un aporte de energía durante el proceso. Este aporte ha de ser como mínimo la energía libre -o de *Gibbs*- que adquiere el sistema, ΔG , la cual depende de las concentraciones y cantidades de agua antes y después de la separación. Para calcular ΔG se consideran tres caudales y tres concentraciones correspondientes a las disoluciones de entrada y de salida del sistema desalador (*Figura 1.32*). A la entrada, la disolución de aporte, con una concentración c_{aporte} y un caudal Q_a . Mediante la entrada al sistema de la energía E necesaria para el proceso se generan a la salida dos caudales, el de la disolución desionizada Q_d de concentración $c_{diluida}$ y el de la disolución concentrada, Q_c a concentración $c_{concentrada}$. Cada uno de estos caudales tiene su propia energía libre, G_a , G_d y G_c , y la diferencia de las energías libres entre los dos estados del sistema, esto es, antes y después de la desionización, es precisamente ΔG , dada por la expresión (1.2).



$$\Delta G = G_d + G_c - G_a \quad (1.2)$$

$$G_i = RTQ_i c_i \ln(c_i) \quad (1.3)$$

$$Q_a = Q_c + Q_d \quad (1.4)$$

$$c_{aporte} \cdot Q_a = c_{concent.} \cdot Q_c + c_{diluida} \cdot Q_d \quad (1.5)$$

$$E \geq E_{min} = \Delta G \quad (1.6)$$

Figura 1.32. Representación termodinámica de un sistema de desionización. La entropía del sistema disminuye tras la desionización y es necesario aportar la energía E para que el proceso tenga lugar, aumentando de esta manera la energía libre ΔG del sistema tras la desionización.

Con la expresión (1.3) se calcula cada una de las energías libres correspondientes a los caudales de entrada y salida, teniendo en cuenta que las concentraciones

corresponden a la totalidad de los iones disociados en la disolución, de manera que si se trata de una sal monovalente como el $NaCl$ cuya concentración es c_{NaCl} entonces $c_i=2*c_{NaCl}$. En dicha expresión, R es la constante universal de los gases ideales, $R = 8,31 J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$. Las expresiones (1.4) y (1.5) determinan que no hay pérdida de caudal ni de masa durante el proceso y la expresión (1.6) indica que la energía a aportar ha de ser al menos del valor de la energía libre que gana el sistema. En la implementación real la energía a aportar será la energía libre más las pérdidas que se produzcan y, como nos recuerda Porada [59], el objetivo fundamental de los estudios en materiales e ingeniería aplicados a la desionización de agua es el diseño del proceso de manera que el *input* de energía necesario sea tan próximo a ΔG como sea posible.

Aunque estos cálculos se hacen desde la termodinámica *ideal*, predicen con bastante exactitud la energía ΔG para el agua hasta prácticamente la concentración del agua marina (0,5 molar) [59]. El cálculo de ΔG a partir de (1.2) y (1.3) puede reordenarse en otra expresión ([60] cit. en [59]) en la que intervienen dos parámetros por los cuales es común evaluar el rendimiento del proceso desionizador, que son la *concentración del agua desionizada* y la *relación entre el volumen de esta y el volumen de agua de aporte de la que se obtuvo* (ratio de recuperación o *W.R.* del inglés *Water Recovery*). En este caso ΔG tiene la forma de la expresión (1.7) con los coeficientes α y β relacionando la concentración del agua de aporte con las concentraciones del agua diluida y concentrada respectivamente (1.8). La ratio de recuperación WR está relacionado con α y β por la expresión (1.9).

$$\Delta G = RTQ_d(c_{aporte} - c_{diluida}) \left[\frac{\ln(\alpha)}{1-\alpha} - \frac{\ln(\beta)}{1-\beta} \right] \quad (1.7)$$

$$\alpha = \frac{c_{aporte}}{c_{diluida}} ; \beta = \frac{c_{aporte}}{c_{concentr.}} \quad (1.8)$$

$$WR = \frac{c_{concentr.} - c_{aporte}}{c_{concentr.} - c_{diluida}} \quad (1.9)$$

Con estas ecuaciones se puede predecir que el consumo *mínimo* de energía para desionizar agua de mar ($c_{sal}=500$ mM) y producir agua desionizada a concentración $c_{diluida}=5$ mM con una ratio de recuperación de $WR=0,6$ es de 1 kWh por cada m^3 de agua desionizada producido. Esta cifra se reduce drásticamente si se considera agua salobre como agua de partida, tal y como ilustra Porada [59]. Así, desionizar un agua de aporte de concentración 100 mM con una ratio de recuperación de $WR=0,8$ para conseguir agua desionizada a concentración $c_{diluida}=5$ mM tiene un coste energético (mínimo) de 0,12 kWh por m^3 de agua diluida generada. Conviene señalar que la conversión inversa, esto

es, la extracción de energía a partir de dos flujos de concentración salina dispar, también está siendo investigada para la implementación de plantas de energía ([61], [62] y [63]).

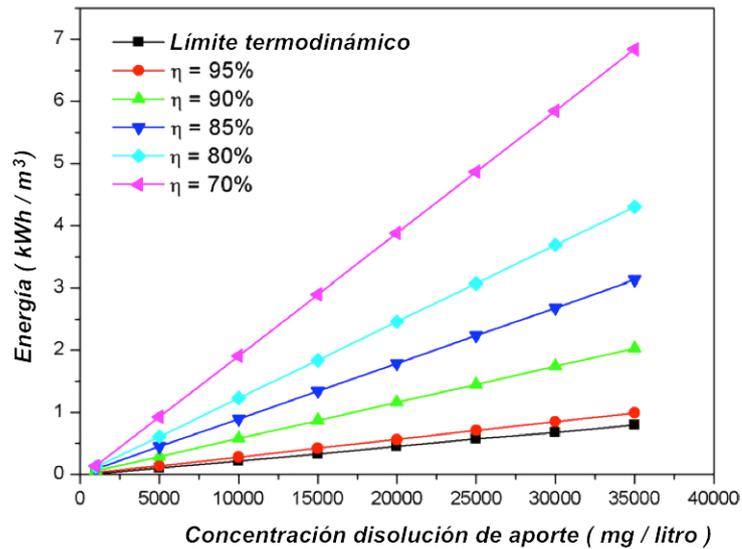


Figura 1.33. Energía para desionizar una disolución de NaCl en función de la concentración inicial y de la eficiencia de carga/descarga del condensador (η) a que equivale el proceso CDI. En el cálculo se supone una concentración del agua desionizada de salida de 300 mg/litro y una ratio de recuperación de 0,8. Incluso a eficiencias moderadas, del 70%, el proceso sería energéticamente más barato que la ósmosis inversa para concentraciones de hasta 5.000 mg/litro (adaptado de [43]).

Otras publicaciones relacionan estos resultados y metodología termodinámicos con la eficiencia en la carga y descarga del condensador equivalente [43], haciendo posible prever el consumo energético en función de dicha eficiencia (Figura 1.33). Como se recuerda en dicho análisis, están documentados valores superiores al 90% para la eficiencia encontrada a los *supercondensadores* aplicables a CDI ([64] y [65] cit. en [43]) y por tanto no sería descabellado pensar que se podría llegar a eficiencias del entorno del 80-85%, lo que haría el proceso energéticamente competitivo frente a la ósmosis inversa no solo para aguas salobres si no también para agua de origen marino.

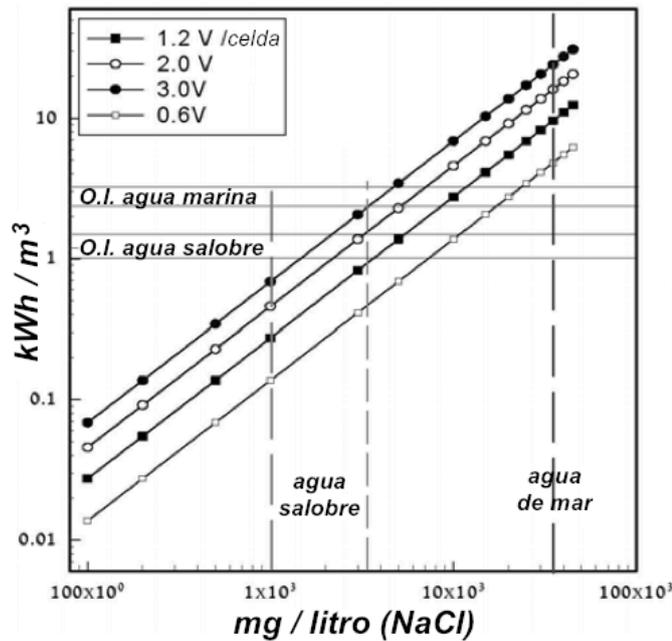


Figura 1.34. Energía específica de desionización mediante CDI en función de la concentración de NaCl a diferentes voltajes en comparación con la ósmosis inversa para agua salobre y marina (adaptado de [66]).

Sin embargo, Oren [66] en cálculos similares en los que tiene en cuenta además la *eficiencia electrónica* (relación entre iones retenidos y carga electrónica empleada para su retención) argumenta que la drástica disminución de la misma con el aumento de la concentración es un factor que hace que CDI solo sea competitivo frente a la ósmosis inversa para aguas salobres a los voltajes de celda operativos (0,6-1,2 V, *Figura 1.34*). No obstante, como él mismo indica, el empleo regenerativo de la energía *no* está incluido en sus cálculos, y en general, en CDI no está lo suficientemente estudiado y en los estudios y prototipos existentes ni se detalla ni se suele tener en cuenta en los cálculos o resultados, citando solo un trabajo práctico alrededor de este aspecto ([67] *cit.* en [66]) que muestra valores de recuperación energética decididamente bajos, entre el 6 y el 18%. Concluye apuntando que este es un factor de primera importancia²³ para determinar la capacidad de CDI para convertirse en una tecnología competitiva, y por tanto debería ser estudiado en profundidad. Afortunadamente, en los últimos años comienzan a aparecer trabajos en los que se abordan estos aspectos [68], [69], [70] y [71].

Finalmente, y reforzando la sensación de que aún queda mucho por decir al respecto de la posible aplicación competitiva y rentable (energéticamente) de CDI²⁴ a concentraciones mayores que las correspondientes a aguas salobres, Anderson ([73] *cit.* en [43]) presenta nuevas opciones para la mejora de los electrodos basándose en la

²³ Además de la recuperación energética, Oren cita también como claves la necesidad de profundizar en cómo se ve afectado CDI por el *fouling* y la durabilidad y estabilidad de los electrodos, aspectos muy poco documentados.

²⁴ Sin embargo, a juzgar por los resultados mostrados en algunas investigaciones de los últimos años, parece más clara la posibilidad del uso de agua de mar con MCDI [72].

alteración *ad hoc* del potencial zeta de los mismos mediante la adición de determinados recubrimientos inorgánicos nanoporosos. La técnica permite confeccionar electrodos específicos para cada polaridad, mejorando la eficiencia electrónica por esta selectividad iónica imbuida que permite aplicar inversión de polaridad en los electrodos durante su regeneración sin que exista re-adsorción iónica²⁵.

Por todo lo dicho, la mayor parte de la investigación en CDI se ha orientado a su empleo con disoluciones acuosas salobres (concentración máxima de 10.000 ppm, aunque la experimentación se ha centrado principalmente en el extremo bajo del rango, desde 1.000 a 3.000 ppm). Welgemoed y Schutte [51], en sus trabajos con un prototipo de laboratorio y otro piloto/industrial —ambos basados en electrodos de aerogel de carbono—, declaran consumos energéticos de 0,1 y 0,6 kWh/m³ respectivamente para cada uno, considerándose estos resultados como *hitos* dentro de la literatura. En el prototipo de laboratorio la concentración se reduce de 1.000 ppm a 10 ppm, mientras que en la planta prototipo se desioniza de 2.000 a 500 ppm. Es importante señalar que, mientras que en la planta prototipo no se tiene en cuenta la regeneración energética, en el prototipo de laboratorio —con el que se documenta la cifra de 0,1 kWh/m³— se ha estimado una regeneración energética de entre el 50 y el 70%. Como los autores de este trabajo indican, aun suponiendo la cifra más alta de consumo, CDI sería competitiva frente a procesos como la EDR (alrededor de 2 kWh/m³) y la ósmosis inversa (2,25 kWh/m³) para desionizar agua en condiciones similares.

1.4.4 Hitos tecnológicos y estado del arte de CDI.

Podría decirse que el primer hito tecnológico se produce en 1968 cuando Reid et al. [74] demuestran la relevancia comercial de CDI haciendo funcionar una planta de desionización de 20 galones/día²⁶ de capacidad de producción. Además de establecer su durabilidad a largo plazo demuestran su efectividad experimentando con la eliminación de diferentes tipos de sales. Poco después Johnson, en su estudio ya citado anteriormente [48], hace un análisis de la rentabilidad y potencial competitividad del proceso, relacionando directamente el éxito comercial de CDI con la capacidad de producir electrodos de mayor calidad, durables y baratos. En 1978 Oren y Soffer presentan un

²⁵ En esta publicación se utilizan electrodos basados en fibras de carbono recubiertas de una película nanoporosa que altera la carga superficial espontánea del electrodo. Con un recubrimiento de SiO₂ el electrodo adquiere una carga superficial espontánea negativa, favoreciendo la adsorción de cationes y evitando la adsorción específica de aniones. Con un recubrimiento basado en Al₂O₃ la carga superficial espontánea es positiva, haciendo el electrodo selectivo a la adsorción de aniones y *refractario* a la adsorción específica de cationes.

²⁶ Unos 75 litros/día aproximadamente.

método efectivo para la separación precisa entre el agua desionizada y el concentrado con su denominada técnica de *bombeo electroquímico paramétrico* que permite un procesado cuasi-continuo del agua [75]. Es también en estas últimas décadas del siglo XX en las que comienzan a formularse las patentes relativas a CDI que posteriormente, y hasta nuestros días, se han convertido en la base del estudio del estado del arte para cualquier nueva invención dentro del campo (Tabla 1.6).

Patente	Título	Autor-Año
US 3.515.664	Demineralizing process and Apparatus [78]	Johnson 1970
US 3.755.135	Electric demineralizing Apparatus [79]	Johnson 1973
US 5.547.581	Method of separating Ionic Fluids with a Flow-through Capacitor [38]	Andelman 1996
US 5.538.611	Planar, Flow-through, Electric, Double-Layer Capacitor and a method of treating Liquids with the Capacitor [80]	Otowa 1996
US 5.779.891	Non-fouling Flow-through Capacitor System [39]	Andelman 1998
US 5.954.937	Method and Apparatus for Capacitive Deionization and Electrochemical Purification and Regeneration of Electrodes [81]	Farmer 1999
US 5.858.199	Apparatus and Method for Electrocoriolysis the separation of Ionic Substances from Liquids by Electromigration and Coriolis Force [82]	Hanak 1999
US 6.462.935	Replaceable Flow-through Capacitors for removing Charged Species from Liquids [83]	Shiue 2002
US 6.661.643	Deionizers with Energy recovery [67]	Shiue 2003
US 8.470.152	Method of operating a Capacitive Deionization Cell using gentle Charge [84]	Sullivan 2013
US 8.685.255	Method of regeneratंगा Capacitive Deionization Cell [85]	Knapp 2014

Tabla 1.6. Algunas de las principales patentes relacionadas con la desionización capacitiva.

Las investigaciones en CDI, que fundamentalmente se habían centrado en materiales *clásicos* de carbono, experimentan un auge a partir de los años 1990 tras los resultados publicados por Farmer y colaboradores en los que evalúan nuevos materiales para los electrodos basados en *aerogeles* de carbono [76] [77] y en los que presentan resultados de rendimiento energético en laboratorio ($0,1 \text{ kW/m}^3$) que marcan un hito dentro de la comunidad investigadora. Posteriormente Welgemoed y Schutte presentarán un hito más importante, ya comentado anteriormente, en el que consiguen rendimientos de entre $0,1$ y $0,6 \text{ kW/m}^3$ con un prototipo *industrial* basado también en aerogeles de carbono.

En la última década del siglo XX aparecen nuevos materiales que por sus características eléctricas y texturales son susceptibles de aplicación en CDI y aunque *a priori* el interés de estos materiales se ha centrado en su aplicación a dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica como baterías o super/ultra-condensadores ([86], [87], [88]) en la actualidad el problema de la escasez hídrica estimula la investigación

aplicada hacia nuevos y más eficientes métodos de reciclaje, descontaminación y generación de agua potable y como consecuencia, la investigación en la aplicación de estos nuevos materiales a la desionización capacitiva experimenta un rápido crecimiento. Entre estos materiales podemos encontrar carbonos activados nanoporosos, nanotubos y fibras de carbono, aerogeles, grafenos y composites ([89], [90], [91], [92], [93] por citar algunos trabajos, en la *Tabla 2.6* se muestra un resumen de resultados de la experimentación con algunos de estos nuevos materiales). También existen apuestas revolucionarias en las que se ensayan técnicas mixtas con CDI, como con EDI [94] o con celdas de combustible microbianas [95], se experimenta con nuevos conceptos de electrodo, como electrodos fluidos ([96], [97]), electrodos energizados *inalámbicamente* mediante acoplamiento inductivo [98] o incluso sistemas que se apoyan en la fuerza de *Coriolis* para aumentar la eficiencia en la captura de iones [82].

Autor-empresa	Aplicación, material de electrodo	Año
Welgemoed [51]	Test planta-piloto. Consumo energético hito en planta piloto. Aerogel.	2005
ENPAR Tech. <i>Desel/ System</i> [102]	Sistema planta-piloto con varios test en eliminación de contaminantes como arsénico y nitratos. Aerogel.	2006
SANDIA [103]	Sistema modular, desalación de aguas de residuos de producción CBM (<i>coal-bed methane</i>). Aerogel.	2006
VOLTEA [104]	Sistema modular para desalación de agua de refrigeración (<i>CapDI</i>). Membranas. Aerogel.	2010
<i>EquaEWP</i> [105]	Test diversos. Universidad Australia batería de test para determinar: 7L/min – 1,89 kWh/m ³ (Test hasta 1500 ppm desalinando a <=500 ppm, con 70-80% recuperación de agua). Carbón activado.	2002-2012

Tabla 1.7. Algunas referencias de aplicación CDI en contexto industrial o pre-industrial en el que se exhiben prototipos más o menos completos.

Respecto a prototipos más o menos desarrollados, en la bibliografía especializada pueden encontrarse unas pocas referencias relativas al uso pre-industrial de CDI, restringiéndose aún más los ejemplos de modelos comerciales o pre-comerciales, prácticamente representados solo por la compañía *VOLTEA Water* (*Tabla 1.7*). En cualquier caso existen investigaciones que ahondan en posibles aplicaciones *específicas* de CDI más allá de la *simple* generación de agua potable, como por ejemplo la purificación de insulina [99] o la eliminación de ácidos en el producto intermedio resultante de la hidrolización de la biomasa, paso previo para la consecución de biocombustible (etanol) u otros bioproductos [100].

Por todo lo dicho, parece claro que CDI ha despertado un interés creciente en las últimas décadas que, a pesar de los aspectos en los que debe mejorar (y que se citan en el siguiente apartado), está rindiendo sus frutos y es de esperar que en los próximos años se vean aparecer las primeras referencias comerciales a *gran escala*. A fin de cuentas, como

nos recuerda Anderson ([101] cit. en [43]), un proceso tan exitoso hoy en día como la ósmosis inversa tuvo sus inicios en el trabajo pionero por parte de Loeb y Surajan durante los años 60 del pasado siglo. La mejora de los materiales y la investigación continuada ha convertido este proceso en lo que es actualmente: confiamos en que con CDI sucederá algo parecido y confiamos en que será más pronto que tarde.

1.5 Contexto de este trabajo.

Como se ha ilustrado en los epígrafes precedentes, la desionización capacitiva es un proceso de desalación con mucho potencial por las ventajas que presenta y que empieza a mostrar resultados convincentes. *A priori*, y a modo de recapitulación se pueden citar las siguientes ventajas:

- a) Operación a presión y temperatura ambientales, no precisando plantas de energía térmica o mecánica. Esto redundará en unos mejores costes de implantación y una mayor ubicabilidad frente al resto de métodos.
- b) Operación a bajos niveles de voltaje y con posibilidad de aplicar recuperación regenerativa de energía. Fácilmente escalable y modularizable. Estos dos factores hacen de CDI una técnica muy susceptible de utilizar fuentes de energía renovable como energía primaria. Esto aumenta aún más su ubicabilidad, haciéndola potencialmente *ubicua* además de medioambientalmente *limpia*.
- c) Módulos o celdas CDI (condensadores) potencialmente baratos de producir, basados en técnicas y materiales ampliamente disponibles, como ya se afirmaba en las primeras experiencias-piloto [51].
- d) Energéticamente competitiva, al menos para aguas de aporte de calidad salobre. En discusión su aplicabilidad con agua de mar con experimentación en marcha, *a priori* con el apoyo membranas.

Consecuentemente, la desionización capacitiva es una tecnología que presenta una inmejorable *ubicabilidad*, tanto *geográfica* como *económica*, pudiendo llevar agua potable allí donde se necesita y resulta demasiado caro o complicado implantar otras tecnologías al uso.

No obstante, como Oren en su excelente revisión sobre CDI [66] nos recuerda, hay mucho trabajo por realizar. Entre los aspectos que quedan por investigar y/o desarrollar en CDI, los de mayor importancia son:

1. Tupido de los electrodos por acúmulo de materia inorgánica (*scaling/fouling*) u orgánica (*bio-fouling*). Especialmente relevante es la retención de materia orgánica que puede conducir al establecimiento de colonias de microorganismos con la consiguiente pérdida de efectividad del electrodo (amén de la bio-contaminación). A este fenómeno son especialmente susceptibles los electrodos de base de carbono en todas sus formas (pastas, fibras, aerogeles).
2. Optimización de los materiales para los electrodos. Investigación en nuevos materiales, optimización de los existentes y estudio de su durabilidad a medio/largo plazo. Potencialmente interesantes son los nuevos materiales con un orden y geometría predecibles y diseñables (nanotubos y nanoestructuras).
3. Recuperación energética regenerativa. Hay muy pocos resultados publicados sobre la consecución de esta piedra angular de la desionización capacitiva.

Dentro de la humildad de medios disponibles para el desarrollo de esta tesis, el hecho de tener acceso a electrodos con recubrimiento basado en carbono nanoporoso y la posibilidad de mantener contacto directo y de forma colaborativa con el equipo que investiga electroquímicamente y experimenta con este tipo de recubrimiento ha sido un privilegio que ha marcado una parte importante de esta investigación.

De esta manera, inicialmente en este trabajo se evalúa de forma sucinta la capacidad desaladora de una celda de desionización capacitiva basada en electrodos de carbono nanoporoso en varias configuraciones (dependientes del número de electrodos y su distancia de separación) frente a varias concentraciones de NaCl de partida. Se determina experimentalmente para los electrodos una capacidad de retención (*mg* retenidos por *g* de recubrimiento y por superficie de electrodo) y una eficiencia de carga (carga eléctrica empleada frente a iones retenidos). También se realiza una caracterización eléctrica en la que se miden la capacidad eléctrica y las resistencias parásitas de un abanico de configuraciones de la celda construida. El conocimiento de estos datos nos da información sobre el rendimiento potencial de cada una de las configuraciones en un uso regenerativo de CDI basado en la transferencia de la energía eléctrica de una celda a otra. Todas estas tareas se describen en el *Capítulo 2*.

Investigar y caracterizar la transferencia de energía en un sistema CDI compuesto por dos celdas capacitivas idénticas que transfieren la energía entre sí por medio de un convertidor electrónico DC/DC es el núcleo de esta investigación. Conseguir determinar el punto de funcionamiento con el que se obtienen las menores pérdidas energéticas

constituye el objetivo último. Para cumplir estos objetivos, en el *Capítulo 4* se desarrollan dos modelos de simulación de la transferencia que sirven para la descripción de las pérdidas de energía durante la misma. El mejor modelo se emplea, en el *Capítulo 5*, para encontrar el punto óptimo de funcionamiento del sistema y se definen las características de la corriente óptima para un sistema con celdas de valores arbitrarios. También en este mismo capítulo se documentan varios test de transferencia realizados con un convertidor real y supercondensadores. Los resultados de estos test reales se comparan con los de las correspondientes simulaciones numéricas.

Al convertidor electrónico DC/DC se dedica el *Capítulo 3*, donde se muestran sus detalles y se explica su funcionamiento y el papel que juega dentro de un sistema CDI regenerativo.

2

Construcción y caracterización de la celda CDI experimental

2 Construcción y caracterización de la celda CDI experimental.

2.1 Introducción.

El objetivo fundamental de este trabajo, como se ha dicho, es la determinación del *rendimiento óptimo* en la transferencia de energía que se produce desde una celda CDI que ha terminado su semiciclo de desalación o captura iónica — y que por tanto está con un nivel de voltaje próximo al máximo *funcional* permitido— hacia otra celda CDI que ha terminado su semiciclo de limpieza o regeneración y que está a un nivel de voltaje cercano a cero. La construcción de las celdas CDI con las que se ha experimentado y la definición de los parámetros de la celda que influyen en el rendimiento energético de la transferencia es la parte de la investigación que se presenta en este epígrafe.

Para la realización de la celda CDI experimental se cuenta con electrodos provistos por el *Instituto Nacional del Carbón (I.N.C.A.R.)*, quien desarrolla e investiga varios materiales basados en carbono activado nano-poroso para su aplicación en la confección de *supercondensadores* aptos para la desionización capacitiva [106]. Dichos electrodos adoptan la forma de placas de grafito con forma cuadrada —de 250 mm de lado y 4 mm de espesor— sobre las que se ha depositado una capa o *recubrimiento* de carbono activado por ambas caras (*Figura 2.1*). Esta capa o recubrimiento es la *zona activa electroquímicamente* donde tendrá lugar la adsorción iónica y se la denominará simplemente *capa activa* a lo largo de este trabajo. Estos electrodos *en bruto* se han de completar con el *pasivado* de la placa de grafito en las zonas *no recubiertas con la capa activa*, aislando así eléctrica y físicamente dichas zonas de la disolución salina en la que estarán inmersas. Adicionalmente se añaden sendos terminales de cobre a dos de las placas, que están recubiertas solo por una cara y que harán las veces de terminales de conexión a la fuente de energía (*colectores de corriente*).

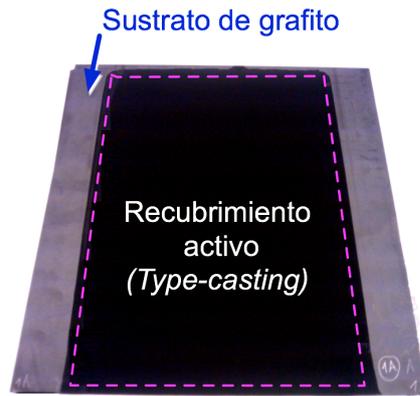


Figura 2.1. Placa de grafito con recubrimiento activo de carbono activado nano-poroso (enmarcado en el recuadro a trazos) que se utiliza como electrodo CDI en este trabajo. El recubrimiento se realiza por ambas caras de la placa y por tanto la cara posterior es igual a la mostrada

El conjunto de electrodos que compone la celda está formado por al menos dos placas, las que tienen los colectores de corriente, con un número adicional posible de placas interpuestas, todas ellas colocadas en disposición plano-paralela a una distancia relativa d fijada por separadores no conductores interpuestos entre cada las placas (Figura 2.2). La conexión eléctrica se realiza solo en las placas más externas del conjunto, actuando el resto de placas interpuestas como una adición de condensadores en serie. Esta disposición se ha juzgado la más conveniente porque la adición de placas permite aumentar el nivel de voltaje al que se puede someter la celda CDI respetando el límite máximo durante el proceso²⁷ (voltaje de hidrólisis del agua, alrededor de 1,2 V) y esto permite mayor flexibilidad en la evaluación de la celda en conjunto con el convertidor electrónico encargado de realizar la transferencia energética.

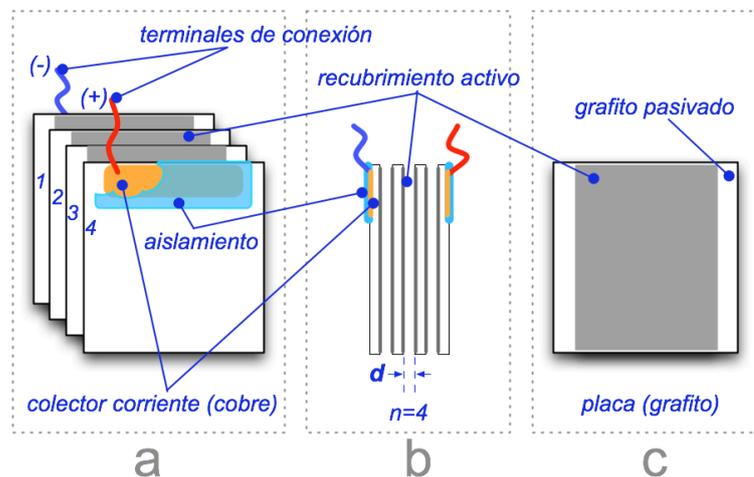


Figura 2.2. Agrupación de electrodos en la celda CDI experimental, que se disponen como una baraja (a- en perspectiva, b- vista lateral). El número n de placas/electrodos y su separación d determinan una geometría posible. La conexión eléctrica se hace en los electrodos exteriores del conjunto, siendo equivalente este a una combinación serie de condensadores.

²⁷ De esta manera, si se establece un voltaje máximo V_{\max} de 1 V en la celda constituida por 2 electrodos, al añadir un tercero en serie el voltaje puede aumentarse a 2 V ya que obtenemos dos condensadores en serie, cada uno de ellos a un máximo de 1 V. En general, para un número de placas $n > 1$ el voltaje podrá aumentarse a $(n-1) \cdot V_{\max}$.

En este capítulo se describen las tareas de carácter constructivo y experimental que se han desarrollado para acometer el cumplimiento de otros objetivos de este trabajo y que, de manera sucinta, son: el acondicionamiento de los electrodos, el diseño y construcción del soporte contenedor o urna para la celda CDI y sus elementos accesorios, la caracterización eléctrica de la celda construida y la evaluación de la capacidad de retención o capacidad desaladora.

Respecto a la caracterización eléctrica de la celda se han tenido en cuenta ciertos parámetros que se consideran de importancia respecto a su rendimiento energético. Estos parámetros modifican cuantitativamente las resistencias internas de la celda, su capacidad efectiva y el voltaje nominal máximo al que puede ser sometida. Se han considerado como parámetros cuya variación determina la eficiencia energética global:

- 1- La *concentración salina inicial* del agua bajo proceso (M , molaridad). Una concentración salina más alta significa una mayor conductividad eléctrica del medio salino, por lo tanto implica resistencias de conducción más bajas.
- 2- El *número de electrodos o placas* (n) de la celda (Fig. 2.2-a). A mayor número de ellos, la capacidad se reduce dado que equivale a una colocación de capacidades en serie. Por la misma razón, a n mayor el voltaje funcional máximo es mayor. También se esperan resistencias más altas.
- 3- *Distancia entre los electrodos* (d) (Fig. 2.2-b). Según el modelo convencional de condensador de placas plano-paralelas, a mayor separación entre placas, menor capacidad. No obstante, tratándose de un condensador no convencional, cuya capacidad está fundada en el fenómeno de la doble capa eléctrica, no se espera observar grandes variaciones en su capacidad nominal. Sin embargo, d es un parámetro que sí afecta a las resistencias internas de la celda, y potencialmente a otros parámetros funcionales, como el caudal que se haga circular por la celda.
- 4- *Superficie de los electrodos* (S). En este caso, se espera un cambio proporcional a la superficie en los parámetros eléctricos de manera equivalente a la colocación de condensadores en paralelo.

En el diseño de la urna-contenedor se tiene en cuenta por lo tanto la variabilidad de los parámetros n y d . Idealmente, el diseño debería además permitir una rápida reconfiguración de la celda entre una serie de configuraciones *geométricas* posibles, definidas cada una de ellas por el par (n,d) .

2.2 Acondicionamiento de los electrodos.

Los electrodos provistos por el *INCAR* consisten en un sustrato en forma de placa de grafito de 250x250x4 milímetros, con un recubrimiento activo de 100 micrómetros de espesor que cubre una superficie de aproximadamente 175x250 milímetros por cada cara. El recubrimiento activo, depositado mediante la técnica denominada *tape-casting*, consiste en una pasta con base de polvos de carbono activo (*Norit DLC SUPER 50*), ligante polimérico (P.V.D.F.²⁸) y disolvente orgánico (D.M.A.C.²⁹) que se somete a un tratamiento térmico. Los procedimientos de preparación del recubrimiento y su aplicación mediante *tape-casting*, además de los análisis electroquímicos detallados de este y otro carbono activado para su uso en CDI se pueden leer en [106] y [107]. En la *Tabla 2.1* se muestra un resumen de algunas propiedades micro-estructurales y superficiales de interés que se han medido y dado a conocer en los trabajos citados acerca del carbono *Norit DLC SUPER 50* en su aplicación a electrodos para CDI.

	En bruto	En placa	
Tamaño medio de poro	1,29		<i>nm</i>
Superficie microporosa	969	676	<i>m²/g</i>
Superficie específica BET	1873	1357	<i>m²/g</i>
Volumen total de poros	0,95	0,71	<i>cm³/g</i>
Volumen total de microporos	0,63	0,43	<i>cm³/g</i>
Volumen de mesoporos	0,32	0,28	<i>cm³/g</i>

Tabla 2.1. Características principales del carbono activo usado como recubrimiento en la celda CDI utilizada en este trabajo. Las dos columnas de datos ilustran la disminución de la porosidad debido al procedimiento de preparación del carbono para su deposición en el electrodo (datos tomados de [106]).

Estas propiedades varían en el electrodo final respecto de las de material activo *en bruto* debido a la propia técnica de fabricación y/o preparación del electrodo por factores como el propio método de deposición del material activo sobre el sustrato o el tipo y geometría del sustrato. Esto puede apreciarse en la *Tabla 2.1* donde los valores de las propiedades estructurales del recubrimiento en el electrodo en forma de placa son sensiblemente menores a los del carbono activo en bruto. Igualmente sucede con las propiedades eléctricas: usando determinadas técnicas electroquímicas³⁰ en [107] se estudian independientemente electrodos en dos formatos distintos (disco-placa), revelándose diferencias sustanciales entre los dos formatos³¹ en parámetros tan

²⁸ Fluoruro de Polivinilideno.

²⁹ Dimetilacetamida.

³⁰ Como la Voltamperometría Cíclica (CV) y Cronopotenciometría Galvanostática (GCPL).

³¹ En [107] se construyen dos tipos de electrodos, uno en forma de disco y otro en forma de placa, ambos con el mismo tipo de recubrimiento de carbono. En el trabajo se prueban dos materiales de carbono independientemente y para ambos se ha documentado una variación de las características

importantes como la capacidad específica C_e (Faradios por gramo de recubrimiento/material activo), la conductividad o la resistencia serie equivalente R_S (Tabla 2.2).

Electrolito	Electrodos tipo "disco"		Electrodos tipo "placa"	
	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M	NaCl 0,3 M	NaCl 0,6 M
C_e (F/g)	57	52	42	39
σ (S/cm)	5,6		26	
R_S (Ω)	2	11	1	2

Tabla 2.2. Las características eléctricas de los electrodos varían dependiendo de cómo se realiza el electrodo. Los datos de esta tabla, adaptada de [107], recogen dos tipos de electrodos realizados con el mismo material de carbono activo utilizado en esta tesis. El formato de electrodo que se usamos en este trabajo es el tipo "placa".

Como se dijo en la introducción, estos electrodos o *placas* que constituyen el elemento activo de la celda CDI se utilizarán en grupo formando un condensador plano-paralelo con al menos dos placas, habiéndose contemplado en el trabajo actual *geometrías* de 2 a 4 placas. Las placas más externas del conjunto-condensador se dotan de colectores de cobre y se les retira el recubrimiento por una cara (la más externa) (Figura 2.2-a). Dichos colectores de cobre son realizados con chapa de 0,5 mm de espesor y se adhieren a la placa de grafito con un pegamento epoxi comercial de alta conductividad (*Loctite 3880*). Para el pegado es necesario el *curado* de la unión en un horno a media temperatura (90°C) durante al menos 10 horas.

Se ha establecido que una lámina de cobre de 25x200 mm² adherida de esta forma a la placa de grafito presenta una resistencia de 6 m Ω (polímetro a 4 hilos *HP 3468A*). Esta resistencia de contacto cobre-grafito se considera suficientemente pequeña como para no enmascarar las mediciones de caracterización que se realizarán a la celda y, por lo tanto, se consideran adecuadas las dimensiones del cobre empleado en el colector.

Cabe mencionar que en la primera aproximación con los primeros electrodos experimentados los colectores de cobre presentaban una superficie de contacto de 200x4 mm² dado que estaban adheridos en el *lomo* de la placa de grafito (Figura 2.3) generando una resistencia de contacto de alrededor de 40 m Ω (además de una fragilidad notoria). Esta disposición inicial de los colectores de cobre pegados al lomo de las placas-colector responde a que el conjunto va sumergido en agua e inicialmente el planteamiento fue el de una urna contenedora abierta, con el máximo de electrodo sumergido, pero sin contacto con los colectores de cobre (si así fuera, el agua *cortocircuitaría* las placas del condensador). Este primer juego de electrodos con

electroquímicas y estructurales que se atribuyen a la diferente forma de preparación/aplicación del material según el tipo de electrodo.

colectores en el lomo no fue pasivado y, a pesar de que nunca el nivel del agua se dejó llegar a la altura de la unión, tras los ensayos realizados en el transcurso de un par de meses se comenzaron a apreciar signos de corrosión en la unión (Figura 2.3-b). Este hecho da una justificación más a la necesidad de cubrir o *pasivar* las zonas *no activas* de la superficie de la placa de grafito.

En el segundo diseño de la urna para la celda CDI se adopta una protección total para los electrodos y sus colectores de cobre mediante un recubrimiento aislante que garantice la inmersión completa del conjunto en la urna (Fig. 2.2-a-b, Fig. 2.4), permitiendo que esta sea cerrada y se pueda disponer un caudal controlado de agua a través de la misma.

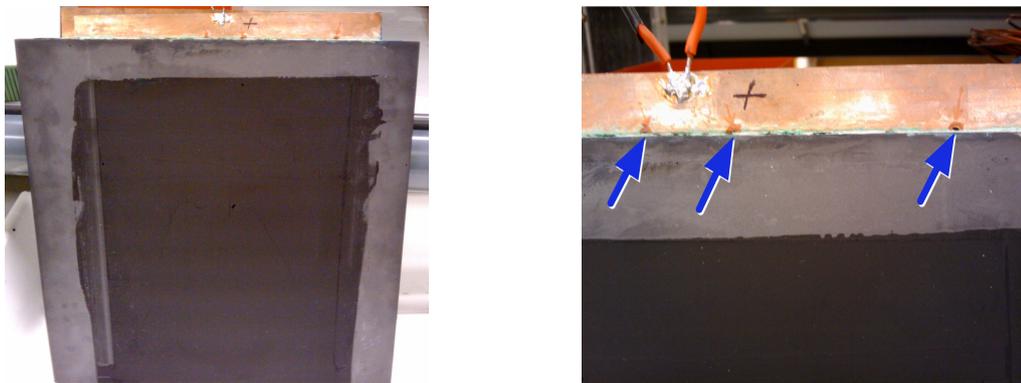


Figura 2.3-a/b. Placa-electrodo utilizada en los primeros test, en el que el colector de corriente de cobre está unido al lomo superior de la placa. Esta placa no tiene ningún tratamiento pasivante de la superficie del grafito no recubierta. En el detalle de la derecha se muestran marcas de oxidación del ánodo.

Previamente a la protección aislante de los colectores eléctricos de cobre, se *pasiva* la superficie de grafito libre de recubrimiento activo en todas las placas-electrodo. Además de evitar el contacto agua-grafito, que aumentaría la corriente de fugas del conjunto condensador, se pretende eliminar al máximo la interacción del agua salina con el grafito y forzar que la interfase de las placas-electrodo con el agua sea solo a través de la superficie de las placas que presenta el recubrimiento activo.



Figura 2.4. Placas-electrodo que portan los colectores de corriente de cobre unidos al grafito. El perfil del cobre puede verse a través del polímero aislante azul que los recubre. La foto corresponde al proceso de curado del polímero aislante en un horno de baja temperatura.

Para el *pasivado* del grafito se utiliza una disolución de resina fenólica en alcohol metílico (resina 30% en peso, la resina presenta el aspecto de polvo) con la que se barniza la superficie usando una brocha. Para secar la resina es preciso hornear las placas a 150°C durante al menos 15 horas, y es necesaria extracción de aire para evitar adsorciones de gases de la resina en el recubrimiento activo. Como precaución adicional las superficies cubiertas por el recubrimiento activo se protegieron con una máscara de papel de dos capas fijada al grafito con cinta adhesiva estándar.

Hay que decir que se experimentó el barniz estándar para usos electrónicos (barniz en spray para *PCB*) como *pasivante*, pero el resultado no fue satisfactorio ya que una vez realizado el barnizado se perdieron las propiedades capacitivas del recubrimiento activo. A pesar de que se tomaron las precauciones de usar protección por enmascarado de las zonas activas y trabajar con extracción de aire, algún compuesto/s del spray consiguió rebasarlas y *sellar* de manera definitiva la porosidad del recubrimiento.

Una vez pasivado el grafito, los colectores de cobre se colocan en las placas-electrodo que van a funcionar como terminales de conexión y a las que se les ha eliminado el recubrimiento activo por una cara, cara que también está pasivada. En esta cara se elimina la protección pasivante mediante lijado suave y se coloca la placa de cobre de 200x25 mm una vez que a esta se le ha dado una capa fina de epoxi conductor *Loctite 3880*. Previamente a la aplicación del adherente, la placa de cobre se alisa al máximo y se lija suavemente para eliminar cualquier impureza y que presente la máxima efectividad en el contacto. También se le sueldan terminales de cable de cobre multi-hilo de 50 mm x 1,5 mm² de sección y recubrimiento plástico de seguridad. Finaliza la unión el tratamiento térmico en horno con extracción a 90°C durante 10 horas.

Para finalizar las placas-electrodo con los terminales de cobre, una vez que se han fijado estos a las placas, se aíslan eléctricamente con un polímero protector comercial estándar (*Protective polymer 240-SB ESL*) que requiere un nuevo curado por horno con extracción (entre 60 y 80°C durante al menos 12 horas, ver *Fig. 2.4*).

2.3 Construcción de la celda CDI.

Dada la geometría de los electrodos disponibles y cómo se desea combinarlos, se adopta un diseño para el contenedor de la celda CDI experimental basado en una urna de forma cúbica en la que se sumergirán los electrodos en el agua salina bajo proceso (*Figura 2.5*).

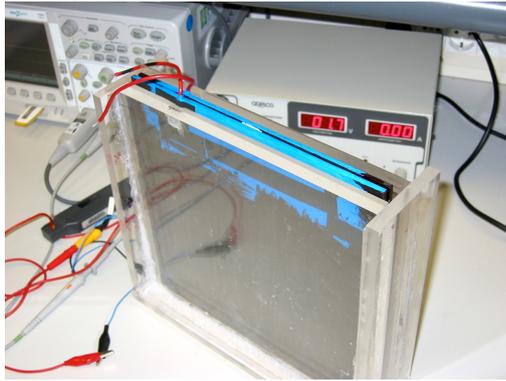


Figura 2.5. Celda CDI experimental con la primera urna realizada. Esta primera urna es abierta por arriba y no permite la inmersión total de los electrodos ni es posible hacer circular un caudal por la misma.

A lo largo de este trabajo se construyeron dos urnas, la primera más rudimentaria, sin posibilidad de flujo de agua (Fig. 2.5) y abierta por arriba, y una segunda urna más perfeccionada y diseñada estanca para permitir el flujo del agua entre los electrodos (Figura 2.6), habilitando de esta manera la posibilidad de realizar experimentos en condiciones de *caudal dinámico*. En esta segunda urna también se mejora el soporte de las placas-electrodo, permitiendo un cambio más rápido y preciso entre las diferentes configuraciones de celda posibles dadas por (n,d) . Se utilizó metacrilato como material base para la confección de ambas urnas, habiéndose mecanizado las piezas en una fresadora de control numérico (*StepFour Precise 1000U*) en el caso de la segunda urna (Figura 2.18, *cfr. infra*).

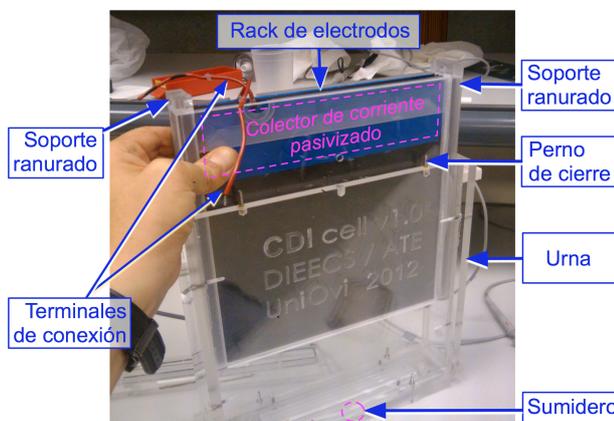


Figura 2.6. Celda CDI experimental construida entorno a la segunda urna.

Un *despiece* de la segunda urna construida se muestra en la *Figura 2.10*.

La urna está diseñada para contener hasta 5 placas-electrodo con separación variable entre placas-electrodo hasta un máximo de 2 mm entre placas. Como soporte para las placas-electrodo se mecanizan dos³² bloques separadores ranurados en los que se insertan las placas lateralmente, y que las mantienen a una distancia constante, como se ve en las *Figuras 2.6, 2.7 y 2.8*. La separación entre las ranuras en las que van insertadas

³² En realidad se han elaborado una pareja de separadores por cada distancia d con la que se ha querido experimentar. Como se han barajado 3 valores de d , realmente se han hecho 6 bloques.

las placas-electrodo definen la distancia d de separación³³ entre placas. El conjunto de placas-electrodo unido de este modo se desliza por la abertura superior de la urna (Figura 2.6). Los espacios vacíos que dejan las placas que no se usen, o cualquier holgura susceptible de desviar el flujo del agua se cubre con placas de metacrilato/vinilo de distintos grosores y las ranuras no usadas de los soportes ranurados se cubren con junta de goma de gran compresibilidad. De esta manera se asegura que toda el agua en proceso está entre las placas-electrodo.

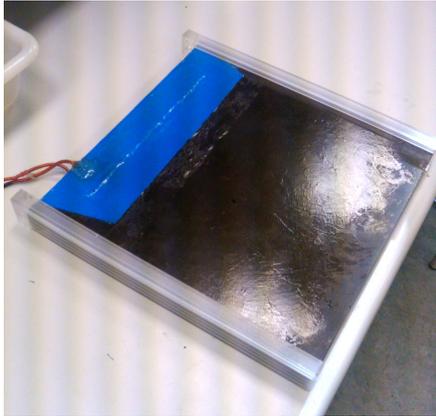


Figura 2.7. Los electrodos colocados en los soportes ranurados. El brillo que se aprecia en el sustrato de grafito corresponde a la capa pasivante de resina.

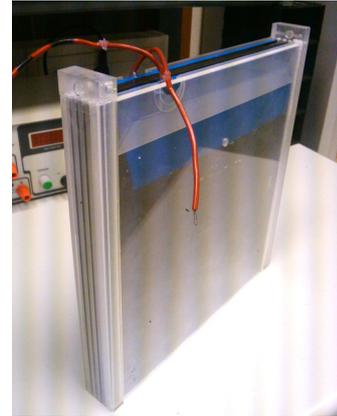


Figura 2.8. Una vez colocados en los soportes ranurados, los espacios muertos se cubren con láminas adicionales de metacrilato de distintos grosores.

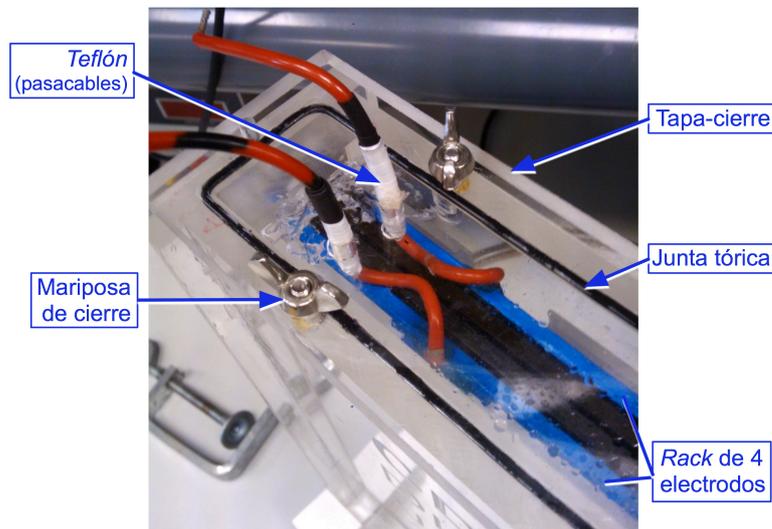


Figura 2.9. Vista superior de la celda CDI estanca con la tapa superior cerrada. Los terminales de conexión están encintados con teflón que los hace pasar con ajuste a través de orificios realizados en la tapa. Las mariposas aseguran el cierre presionando la tapa, que lleva una junta tórica perimetral que ajusta contra el perfil superior de la urna.

El conjunto de la urna que encierra y compone la celda CDI se hace estanca mediante una tapa cuyos detalles constructivos se muestran en la Figura. 2.9.

³³ Los valores de d que se han considerado son **0,85, 1,35 y 1,85 mm.**

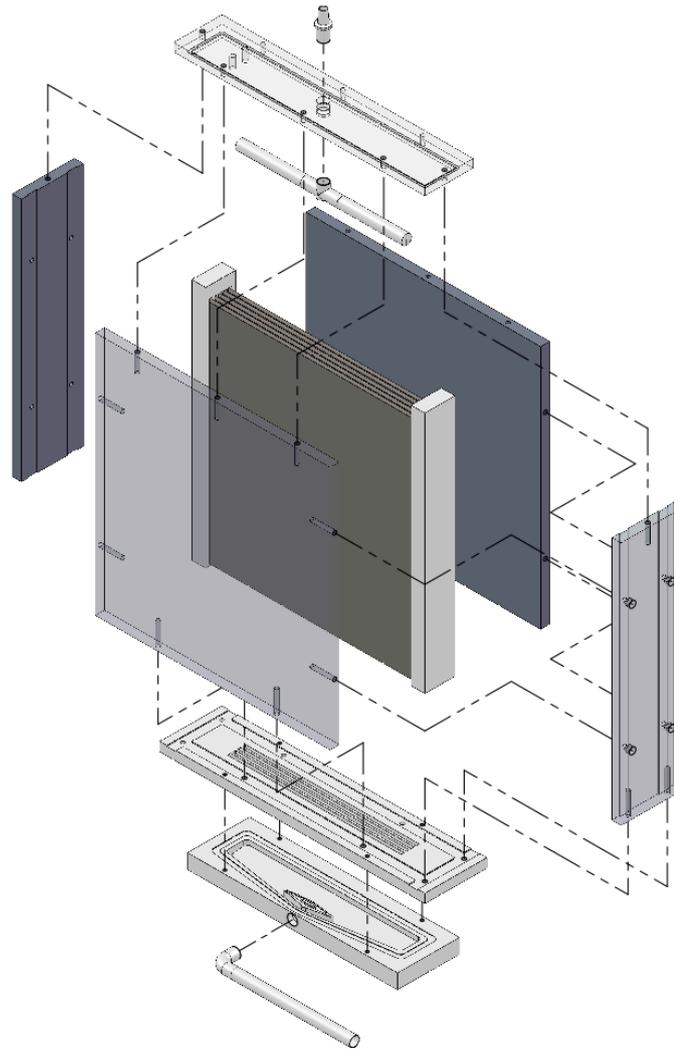


Figura 2.10. Despiece de la segunda urna construida para la celda CDI.

En el diseño de esta urna se tuvo en cuenta también la consecución de un flujo lo más homogéneo posible, evitando la formación de vórtices y/o zonas de caudal muerto a fin de lograr un efecto desalinizador lo más uniforme en toda la superficie de las placas-electrodo. Se realizaron simulaciones de caudal a través de la celda comprobando el adecuado comportamiento del mismo en diversas condiciones. En las *Figuras 2.11-a, 2.11-b, 2.11-c y 2.11-d* pueden verse distintas imágenes de una sesión de simulaciones.

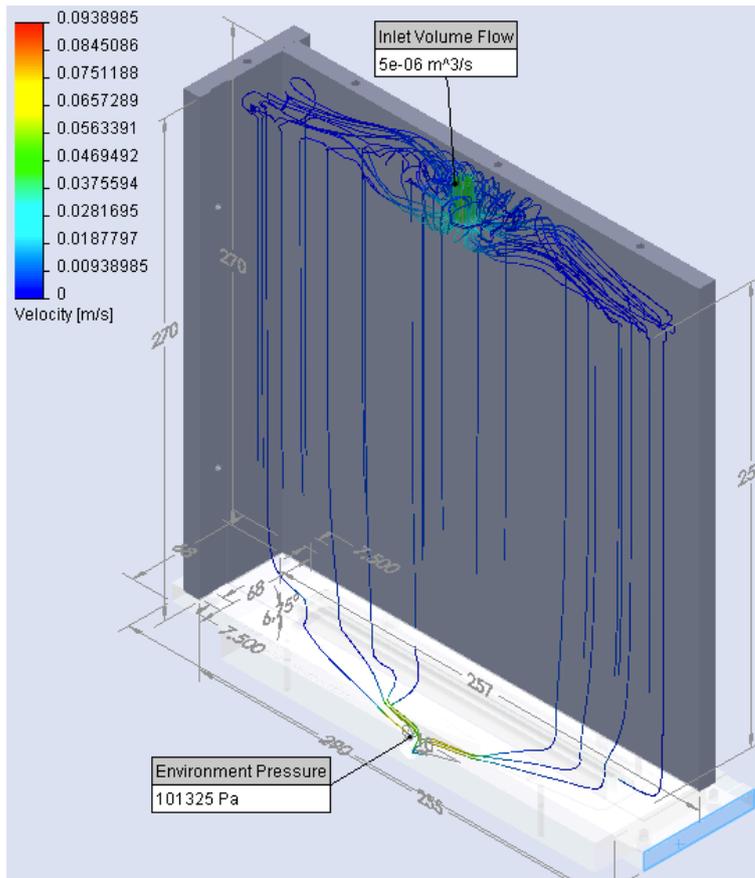


Figura 2.11-a. Simulación del caudal a través de la celda CDI realizada con el paquete SolidWorks. Se ha supuesto un flujo volumétrico de entrada de 5 cc/s y una presión a la salida igual a la atmosférica.

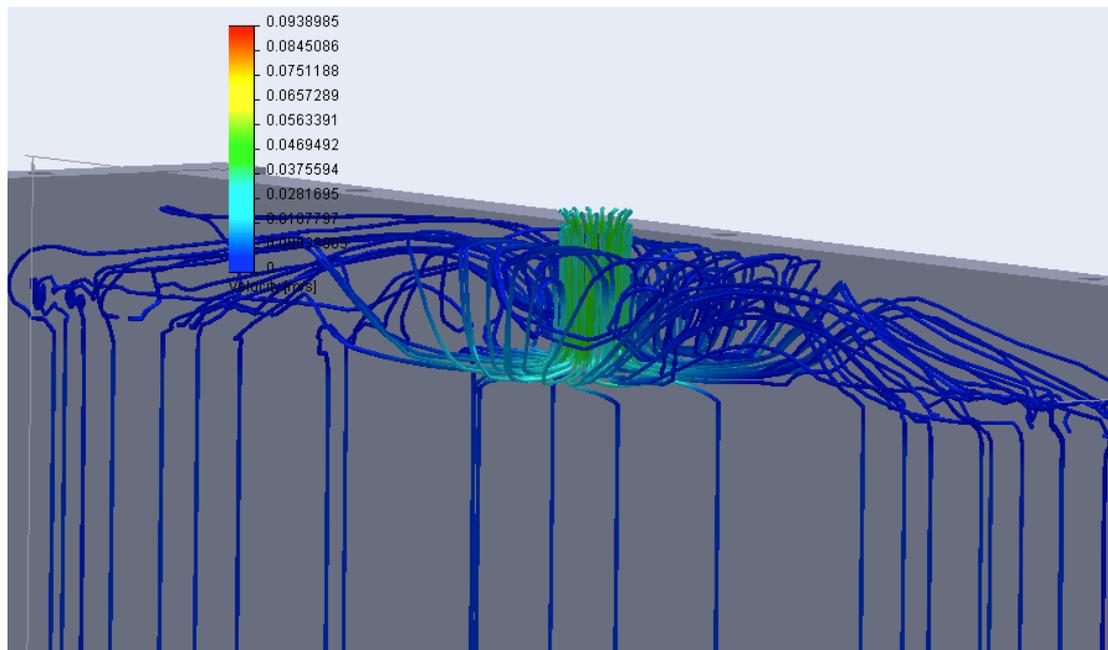


Figura 2.11-b. Simulación del caudal a través de la celda CDI. Detalle a la entrada del caudal en la celda, cuya parte superior experimenta cierta turbulencia.

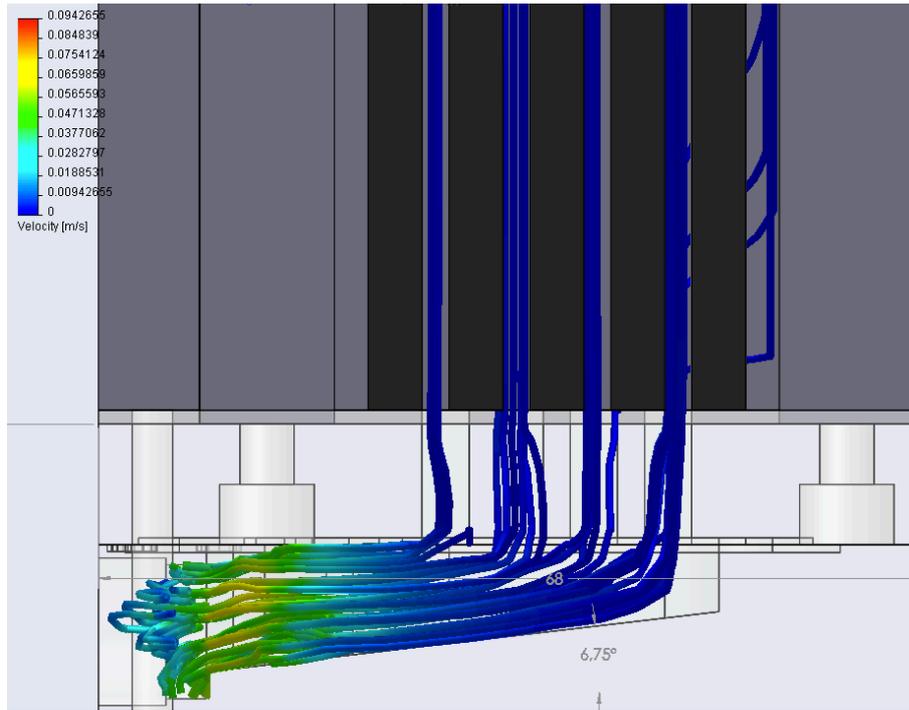


Figura 2.11-c. Simulación del caudal a través de la celda CDI. Detalle del paso del agua entre las placas y a través del colector inferior que hace converger la geometría plana del flujo entre las placas con la geometría cilíndrica del orificio de salida.

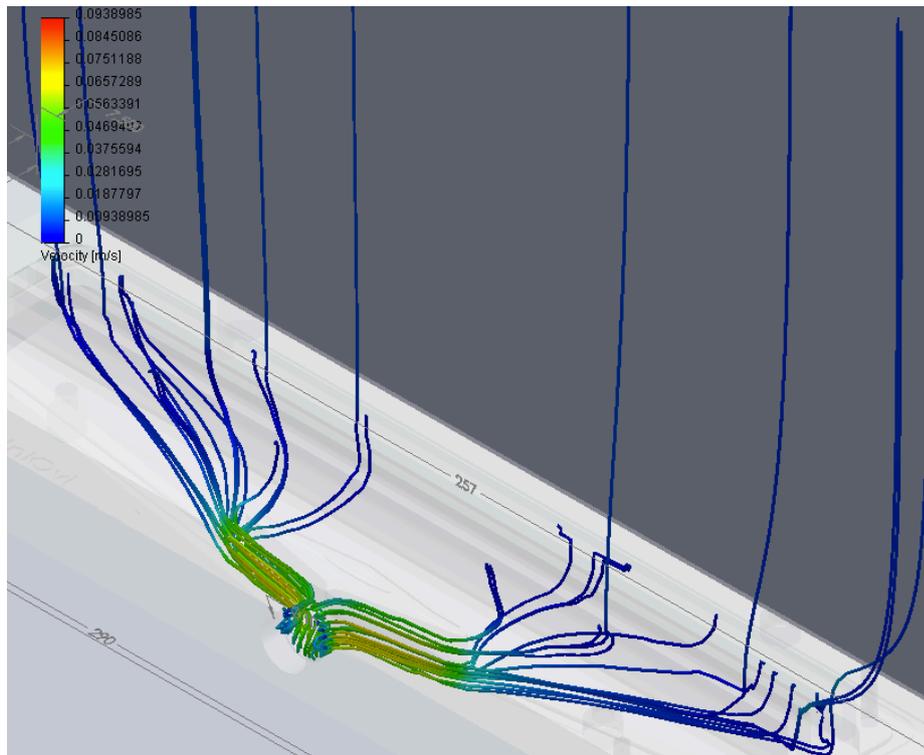


Figura 2.11-d. Simulación caudal a través de la celda CDI. Detalle del colector inferior, donde tiene la salida el flujo.

El conjunto se completa con los elementos auxiliares que habilitan el movimiento del agua, la medida del caudal y la toma de muestras, que son una *bomba hidráulica* (bomba de acuariofilia *MJ500 Max-Jet* de *Aquarium Systems*), un *caudalímetro* (código *RS*

Components 508-2704) y un grifo. El caudalímetro produce una salida en voltaje en forma de onda cuadrada cuya frecuencia es proporcional al caudal habiéndose comprobado experimentalmente su calibración y linealidad (*Figuras 2.16 y 2.17*). Las conexiones se realizan con tubo flexible de 8 mm de diámetro interior y con tubo rígido de P.E.T. para realizar los conectores, el grifo y los racores correspondientes. Estos elementos se muestran en las *Figuras 2.12 y 2.15*.

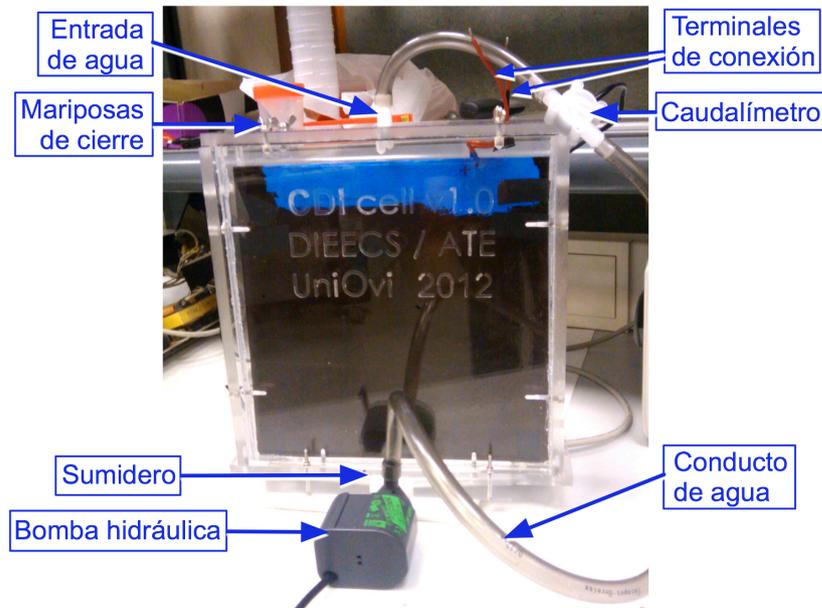


Figura 2.12. La celda CDI experimental configurada para recircular su contenido.

La bomba mostrada se usa para *recircular* el agua de la celda, bien durante los experimentos de desalación, bien para realizar la limpieza de los electrodos tras su uso haciendo recircular agua destilada. Para los experimentos que se desea hacer con caudal continuo de un solo paso —sin recirculación— se construye una *botella de Mariotte* (*Figura 2.14*) que hace innecesario el uso de una bomba de circulación, propulsándose el agua por su propio peso al colocar esta botella a una altura por encima de la celda CDI. Este sencillo dispositivo, cuyo nombre es debido al físico francés del siglo XVII *Edme Mariotte*, consta de una botella o recipiente estanco con un tapón que es atravesado por un tubo fino que se introduce en el interior hasta un nivel deseado y que está abierto por ambos extremos (*Figura 2.13*). El tubo tiene el efecto de comunicar la presión exterior (atmosférica) al interior del recipiente, de manera que a la salida del frasco el líquido se ve afectado por una presión definida por el diferencial de altura entre el nivel inferior del tubo y el nivel del propio conducto de salida (h en la *Fig. 2.13*). Si el tubo se extrae, la altura aumenta y con ello la presión y por tanto el caudal a la salida. Como consecuencia, una vez se ha definido la altura a la que se introduce el tubo, toda el agua en la botella que se encuentra por encima del extremo interno del mismo circulará a la salida de la

botella a un caudal constante. Posteriormente puede variarse dicho caudal con una simple válvula estranguladora de pinza. En definitiva, con este medio se consigue que, a medida que el depósito se vacía no varíe el caudal o flujo en su punto de salida³⁴.

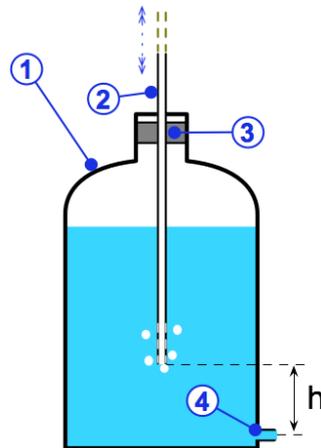


Figura 2.13. Esquema de una botella o frasco de Mariotte. 1-Recipiente. 2-Tubo extraíble mediante ajuste deslizante hermético al agujero central del tapón. 3-Tapón que hermetiza el recipiente. 4-Orificio de salida. El caudal saliente solo depende de la altura h entre el extremo interior del tubo y el orificio de salida.

Con el conjunto de elementos descritos se puede proceder a la caracterización de la celda CDI como se describe en el siguiente apartado.



Figura 2.14. Frasco o botella de Mariotte que se ha construido para conseguir un caudal constante sin necesidad de utilización de una bomba hidráulica. En la imagen de la derecha se muestra el tubo interior extraído. El tubo flexible a la salida de la botella se conecta a la entrada superior de la urna CDI, debiendo situarse la botella de Mariotte por encima de dicha entrada.

³⁴ Este principio se usaba habitualmente en las lámparas y luminarias de aceite del siglo XIX, en las que el depósito del combustible se encontraba normalmente por encima del nivel de la llama.

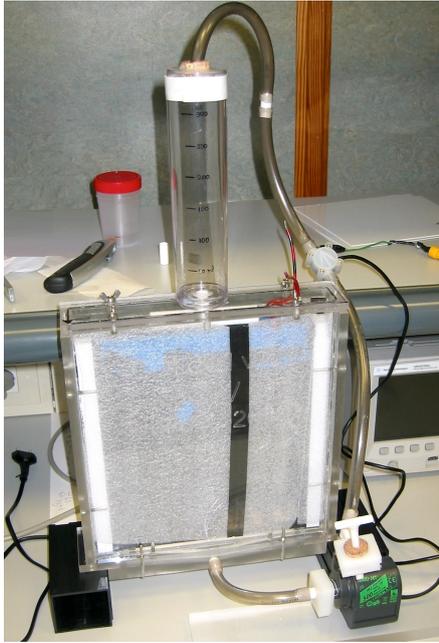


Figura 2.15. Celda CDI con depósito superior que sirve como embudo y medidor al llenar la celda y grifo a la salida de la bomba (esquina inferior-derecha). Este grifo, realizado sencillamente con un bloque de teflón, un corcho y tubo PET de 6 mm, habilita la toma de muestras de agua de manera rápida. El depósito superior se sustituye por la botella de Mariotte en los experimentos a caudal constante de un solo paso. Hacia la mitad del tubo flexible que lleva de la salida de la bomba hacia el depósito superior puede observarse el sensor de caudal.

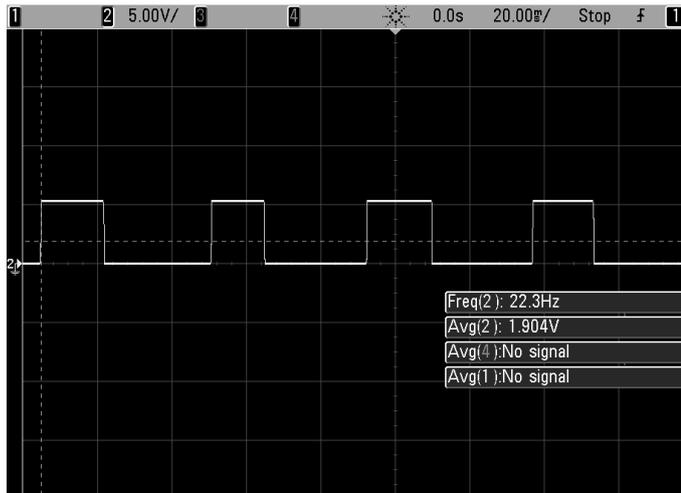


Figura 2.16. Señal de salida del caudalímetro cuya frecuencia es proporcional al caudal.

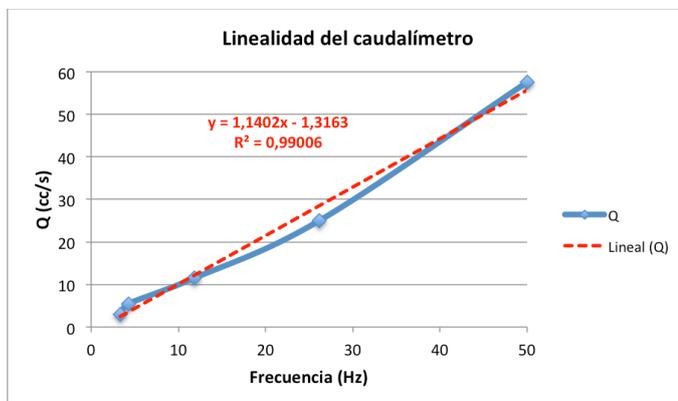


Figura 2.17. El caudalímetro muestra una buena linealidad verificada con varios test.

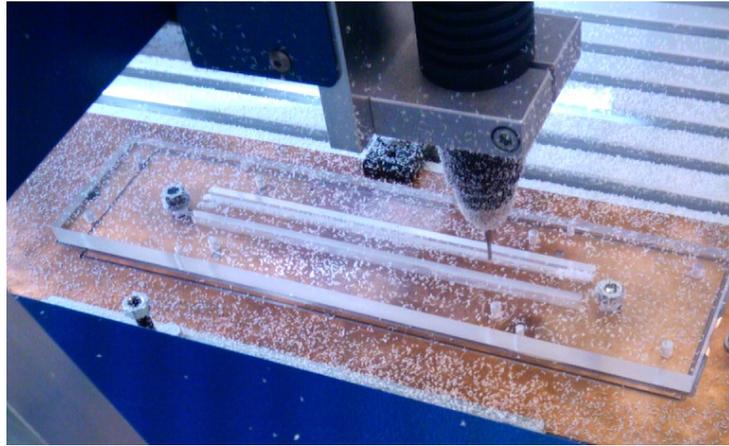


Figura 2.18. Elaboración de las piezas de la urna de la celda CDI en fresadora CNC.

2.4 Caracterización eléctrica de la celda.

2.4.1 Modelos eléctricos para supercondensadores.

Varios modelos han sido propuestos para explicar el comportamiento de un sistema capacitivo de doble-capa en términos eléctricos, siendo el modelo de *línea de transmisión para electrodos porosos* uno de los más clásicos y potencialmente completo ([108] cit. en [59], [109], [110]). Este modelo, aunque preciso, es complejo ya que tiene en cuenta una amplitud de mecanismos que, dependiendo de la geometría asumida para los poros y su distribución, determinan una matemática considerable que hace que el modelo no sea aplicable fácilmente en la práctica.

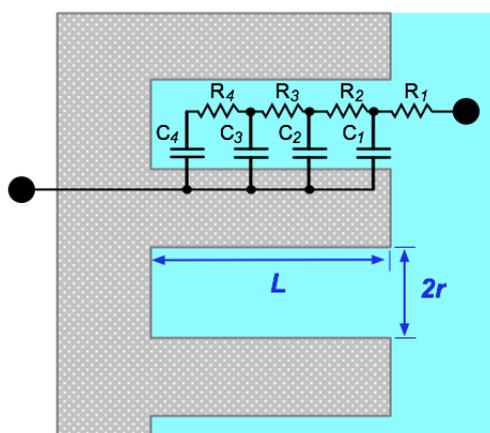


Figura 2.19. Modelo eléctrico para electrodo poroso en el que los poros son modelados como cilindros de radio r y longitud L (la figura es una vista en sección). El modelo eléctrico es equivalente a una línea de transmisión de 4 elementos dados por R_n y C_n . (Adaptado de [64]).

En este modelo, la microestructura de los electrodos porosos puede ser simulada por una distribución compleja de redes RC (Figura 2.19). En dicha distribución existen numerosas asociaciones serie y/o paralelo entre resistencias y capacidades, habitualmente no lineales, cada una de las cuales son dependientes de un alto número de parámetros que son función al menos del material de los electrodos (a través del tamaño

y distribución de poros, su resistividad, su carga superficial espontánea...) y de la concentración y características del electrolito (resistividad, movilidad y carga de sus iones que puede ser asimétrica...). Adicionalmente, muchas de estas propiedades dependen del *pH* del medio y de la temperatura, como la carga superficial espontánea, y en general, una buena parte de ellas depende finalmente del método de fabricación o empaquetado del sustrato activo/electrodo. El gran conjunto de parámetros indeterminados que es preciso resolver/ajustar es lo que hace que este modelo no sea factible de uso en la mayoría de los casos prácticos, como ya se ha dicho.

Otro modelo convencional para super/ultra-condensadores es el conocido como modelo de *las tres ramas RC* (del inglés, *RC Three Branches Model*) [111]. En dicho modelo, hay tres ramas RC con diferentes constantes de tiempo, cada una de las cuales describe el comportamiento del condensador dentro de un rango temporal, además de una resistencia de fugas (*Figura 2.20*). La capacidad de la rama con la menor constante de tiempo se modela compuesta de dos condensadores en paralelo, uno de los cuales es dependiente del voltaje para modelar el efecto de la doble capa eléctrica. Existe un método experimental bien establecido para medir los parámetros correspondientes a este modelo —resistencias y condensadores— aunque se trata de un método que precisa mucho tiempo para realizar una sola caracterización ([112] *cit.* en [111]). Este modelo y algunas variaciones del mismo han demostrado una buena computabilidad y unos resultados de simulación bastante próximos al comportamiento real observado en aplicaciones de electrónica de potencia [113].

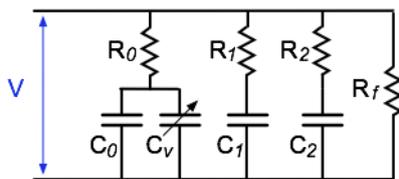


Figura 2.20. Modelo de tres ramas para un supercondensador de doble-capa. Cada una de las ramas modela un intervalo temporal determinado de la dinámica de la carga-descarga.

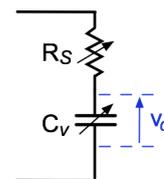


Figura 2.21. Modelo derivado en el que solo se mantiene la rama de capacidad variable y se dota de variabilidad a la resistencia de la rama. Su resolución es mucho más sencilla como se demuestra en [114].

Por otra parte, se ha demostrado [114] que pueden introducirse simplificaciones adicionales a este modelo para obtener una caracterización más fácil y rápida, es decir, más práctica. Estas simplificaciones consisten en mantener solo la rama RC del modelo que contiene la capacidad dependiente del voltaje, usando una resistencia serie variable para la rama. La capacidad variable se modela linealmente dependiente del voltaje según

(2.1), donde k_v es un parámetro constante más a determinar, y la resistencia paralelo, origen de una corriente de fuga, puede ser omitida si se supone que la corriente de carga es mucho mayor que la corriente de fuga.

$$C_v = C_0 + k_v \cdot v_c \quad (2.1)$$

Finalmente, también es posible modelar con un circuito equivalente RC *clásico* [115], modelo que ha sido recientemente contrastado con otros modelos —como el modelo de línea de transmisión en electrodos porosos— en su aplicación a CDI [109]. En este estudio se concluye que se puede usar con poco error este modelo clásico para obtener valores suficientemente precisos de la resistencia serie equivalente y la capacidad equivalente de una celda CDI. Este modelo se ha utilizado también anteriormente para calcular la capacidad de regeneración eléctrica de una celda CDI utilizando un convertidor DC/DC [71] como el utilizado en este trabajo.

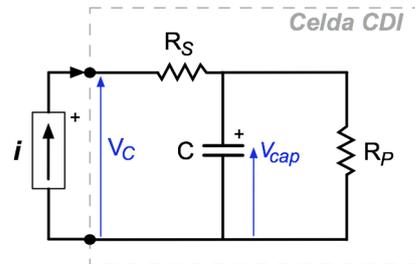


Figura 2.22. Modelo eléctrico RC clásico de la celda CDI. En conexión a una fuente de corriente es posible calcular los valores de su capacidad C y resistencia serie equivalente R_s . La resistencia paralelo o de fugas R_p puede estimarse analizando la descarga en circuito abierto del conjunto cuando se desconecta la fuente de corriente.

En el presente trabajo se adopta este modelo RC clásico (Figura 2.22) ya que se considera suficientemente preciso para nuestros objetivos y además permite una fácil integración en la simulación numérica junto a un convertidor DC/DC. Ya que estamos interesados en el estudio del comportamiento energético de un módulo CDI experimental y su variabilidad respecto a diversos parámetros de tipo constructivo — d y n — y funcional —concentración de la disolución salina, corriente/voltaje de carga— el modelo elegido deberá aplicarse a la simulación de una multitud de supuestos, por lo que es importante que sea computacionalmente ágil en la evaluación (energética) de los ciclos de carga-descarga.

2.4.2 Procedimiento experimental.

Como se ha descrito, cada módulo o celda CDI experimental que se ha construido permite diferentes configuraciones dependiendo del número n de placas-electrodo (de 2 a 5) y de la distancia d entre los mismos (homogénea entre cada dos electrodos empleados y de valores posibles: 0,85/1,35/1,85 mm). Los valores de d se eligieron dentro de este rango debido al método inicial usado para conseguir la separación: antes de fabricar los bloques separadores ranurados anteriormente descritos (Figs. 2.7 y 2.8) la separación entre las placas se definió usando cuatro puntos de separación, uno en cada esquina de cada pareja de placas enfrentadas, cada uno de ellos consistente en recortes de 15x15 mm hechos a una lámina de plástico aislante de 0,5 mm de grosor. Para unir los recortes a las placas o entre sí —para variar la separación— se utilizó cinta adhesiva de doble capa, resultando la distancia mínima posible de alrededor de 0,8 mm. Al realizar los bloques separadores se *normalizan* las distancias, partiendo de 0,85 mm y considerando *pasos* de 0,5 mm para el aumento de la separación.

Respecto del número n de placas-electrodo con los que se experimenta, se restringe el número máximo a 4, considerado suficiente para los objetivos de este trabajo.

Para cada configuración estudiada se realizaron varios *test de carga* a diferente concentración salina del agua empleada en la celda (disoluciones de NaCl de molaridades M : 0,06/0,1/0,3/0,6). También se tomaron algunas medidas con agua destilada como control o contraste con el caso extremo de concentración muy baja o nula, pero el grueso de la caracterización se centra en el rango 0,06-0,6 M. Las disoluciones para cada test se realizaron a partir de disolución 0,6 M de NaCl y agua destilada de gran pureza que fueron provistas por el *INCAR*.

Para realizar los test de carga se utilizó una fuente de alimentación de *corriente máxima ajustable* (G283DVSF de GRELCO). Esto permite que la fuente actúe como fuente de corriente constante durante un lapso de tiempo cuando se aplica a una carga capacitiva. La fuente, que es de tensión variable, se ajusta al valor máximo de tensión que se permite entre las placas-electrodo para evitar llegar al nivel redox que descompondría el agua, como ya se ha citado. Por lo tanto, durante las caracterizaciones el voltaje se limitó a 1V entre cada dos caras de placas-electrodo enfrentadas (1 Voltio para 2 placas, 2 V para 3 placas y 3 V para 4 placas).

En la *Figura 2.23* se muestra un ejemplo de la evolución del voltaje a la entrada de la celda CDI (V_C) durante una carga a *corriente constante*, así como los puntos de interés

con las magnitudes que se miden durante el test. Inicialmente el módulo o celda CDI está descargado ($V_C=0$ o próximo a cero) y en el instante $t=0$ una corriente constante I_{Carga} se aplica a sus terminales (en la Fig. 2.23 $I_{Carga}=1$ A). De este perfil de carga se puede hallar la resistencia serie R_S midiendo el salto de voltaje ΔV_1 que se experimenta justo antes de que el voltaje comience a crecer linealmente respecto al tiempo, en el entorno de $t=0$. El valor de R_S viene dado por la ley de Ohm (2.2).

$$R_S = \frac{I_{CARGA}}{\Delta V_1} \quad (2.2)$$

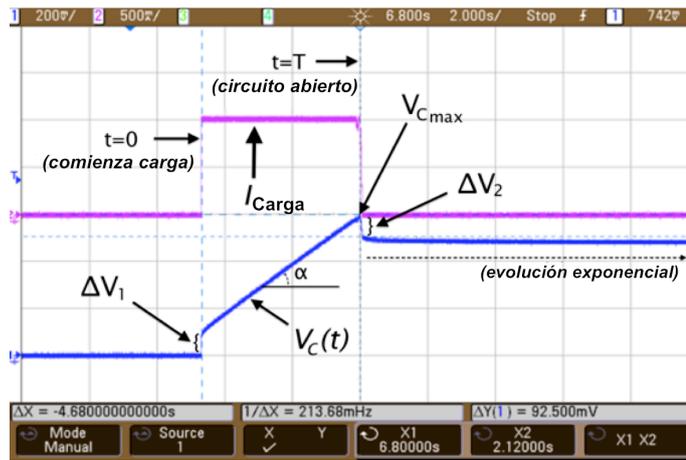


Figura 2.23. Test de carga típico para medir C y R_S con una fuente de corriente constante como se ilustra en la figura 2.22. La traza superior del osciloscopio es la corriente de carga y la inferior el voltaje en los terminales de la celda CDI. La resistencia paralelo o de fuga $-R_P-$ es estimada ajustando la evolución del voltaje a un decaimiento exponencial (poco apreciable en esta imagen) cuando se desconecta la fuente de corriente y el circuito queda abierto.

Del tramo lineal del perfil de carga se obtiene la capacidad equivalente C de la celda CDI. Si se asume que la corriente de carga es mucho mayor que la corriente de fugas, se puede despreciar la resistencia paralelo R_P y entonces la capacidad puede ser calculada usando (2.3).

$$C = \frac{I_{Carga}}{tg[\alpha]} \quad (2.3)$$

Transcurrido un tiempo $t=T$ en el que la celda ha alcanzado el voltaje máximo V_{Cmax} , se desconecta la fuente de alimentación. En ese instante la tensión en el condensador que representa la celda CDI evoluciona con una caída *pseudo*-instantánea de voltaje ΔV_2 , que de nuevo representa la caída de tensión debida a la resistencia serie R_S . A continuación se presenta una evolución *pseudo*-exponencial que puede ser ajustada a una caída exponencial definida por los valores de C y R_P . Así pues, R_P se halla mediante el registro de la curva experimental $V_C(t)$ y el ajuste de su tramo correspondiente a circuito abierto

($t > T$) al modelo dado por la expresión (2.4), en la que $t' = t - T$ (traslación del origen de tiempos al comienzo de la evolución en circuito abierto).

$$V_C(t > T) = V_{Autodescarga}(t') = (V_{Cmax} - \Delta V_2) * e^{-t'/R_P * C} = B * e^{-k * t'} \quad (2.4)$$

Con la fuente de alimentación disponible las curvas de carga/descarga registradas y medidas son diferentes a la mostrada en la *Figura 2.23*, en la que la carga de la celda hasta el voltaje nominal se hace a corriente constante *durante todo el intervalo de carga*. La fuente utilizada es una fuente de alimentación de *voltaje variable con corriente máxima ajustable*, como se ha dicho anteriormente. De esta manera, la corriente de carga no se mantiene al máximo en todo momento —como correspondería a una verdadera fuente de corriente— y decae al acercarse el voltaje de la celda al voltaje fijado en la fuente. Esta situación no invalida la posibilidad de tomar las medidas pertinentes de manera similar a como se ha enunciado en relación a la *Fig. 2.23*, ya que sigue existiendo un tramo sustancial de carga lineal. En las *Figuras 2.24*, *2.25* y *2.26* se muestran las trazas de osciloscopio, señalando las zonas donde se realizan las medidas.



Figura 2.24. Traza de osciloscopio de la curva de carga/descarga típica de un test de caracterización. El voltaje crece linealmente al principio para luego establecerse en el valor máximo. Después la celda se deja evolucionar en circuito abierto.

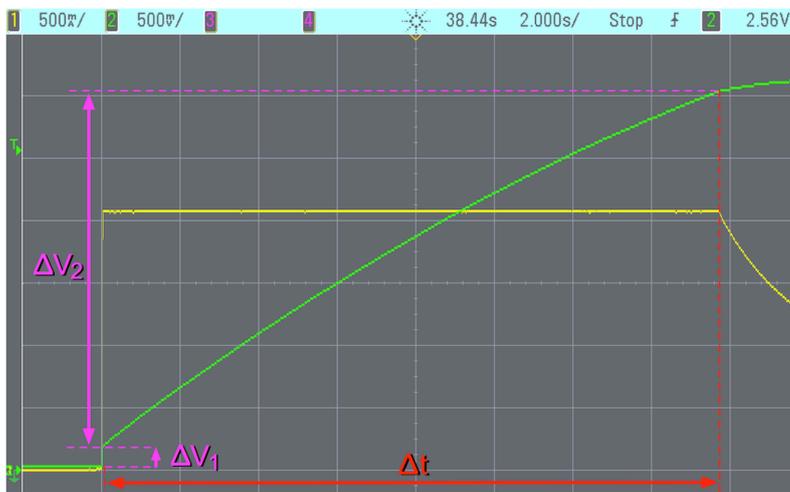


Figura 2.25. Detalle de la zona de carga lineal —durante la que I_{Carga} se mantiene constante— en la que se miden ΔV_1 , ΔV_2 y Δt para el cálculo de la capacidad C y la resistencia serie equivalente R_s .



Figura 2.26. Detalle del instante de desconexión de la alimentación y paso a circuito abierto. En este punto se puede calcular también R_s a partir de I_z y ΔV_3 . I_z puede asumirse como una estimación de la corriente de fuga de la celda.

Para la estimación de R_p a través del ajuste de la curva de descarga en circuito abierto mediante (2.4) se realiza el ajuste con los datos de voltaje registrados durante un tiempo fijo de 180 segundos y provee los parámetros B y k . Como $k = \frac{1}{R_p * C}$ y conocemos C de la medida previa (2.3), R_p puede ser calculado. Este intervalo temporal de ajuste se considera suficiente para caracterizar las fugas en la celda y corresponde a al menos 10 veces el tiempo de carga de la celda con los rangos de experimentación empleados. En las gráficas de las Figuras 2.27-a, 2.28-a y 2.29-a se muestran tres ejemplos de los datos registrados durante cada test y sus ajustes al modelo dado por (2.4). En las Figuras 2.27-b a 2.29-b (cfr. infra) se muestra el error absoluto del ajuste, que en términos generales tiene máximos de entre 10 y 25 mV por cada voltio de celda (error relativo máximo $\epsilon_r = 2,5\%$), permaneciendo el error durante la mayor parte del ajuste por debajo de los 5 mV por voltio de celda ($\epsilon_r < 0,5\%$). Las figuras mostradas son test realizados con distintas configuraciones de la celda, en este caso $n=2, 3$ y 4 placas, mostrando que el ajuste es adecuado (tiene el mismo margen de error), sin que influya la configuración. En la leyenda que acompaña cada gráfica están indicadas las condiciones del test según el código de la Tabla 2.3, así como los parámetros de ajuste B y k de la curva según (2.4).

Código ejemplo:	402-2PD1#61-006M			
Subcódigos:	402	2PD1	#61	006M
Significado:	Id de test (global)	$nPDd$: valores n y d	Id muestra agua	MM molaridad M
Valores posibles	entero	n : 1 a 4; d : 0 a 2*	entero opcional	M : 006/01/03/06**
Aclaraciones:	* $d=0/1/2 \Rightarrow d=0,85/1,35/1,85$ mm		** $M=006/01.../06 \Rightarrow M=0,06/0,1/...0,6$ molar	
Lectura:	Test registrado núm. 402; realizado a 2 placas separadas 1,35 mm, se toma muestra de agua número 61 y la concentración salina con la que se realiza el test es 0,06 molar.			

Tabla 2.3. Lectura del código de identificación de los experimentos de carga-descarga registrados.

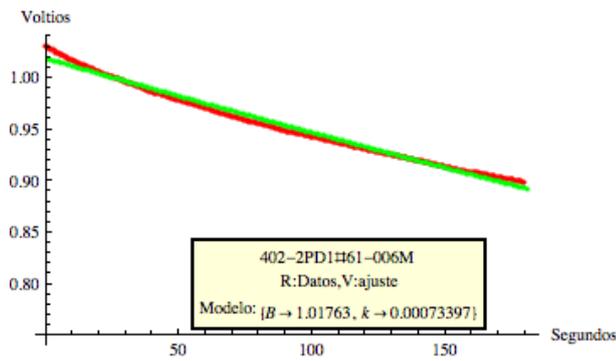


Figura 2.27-a. Ajuste de la curva de descarga en circuito abierto (rojo) al modelo exponencial dado por (2.4) (verde). Test a 2 placas separadas 1,35 mm y concentración salina 0,06 M.

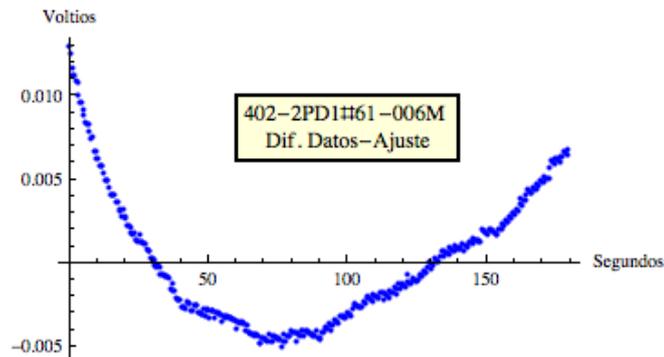


Figura 2.27-b. Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. Dado que el voltaje máximo de la celda es aprox. 1V el error porcentual es <1% (salvo al inicio).

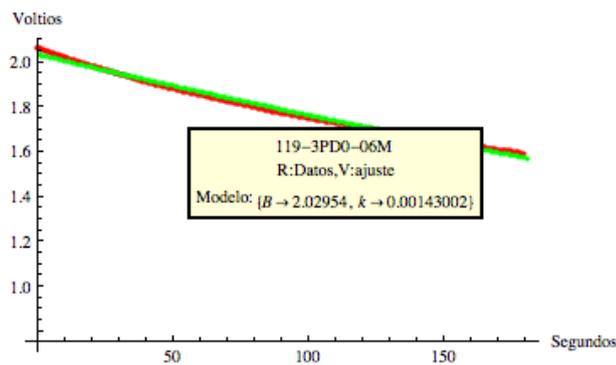


Figura 2.28-a. Ajuste de curva de descarga en c.a. para test realizado con 3 placas a distancia 0,85 mm y concentración salina 0,6 M.

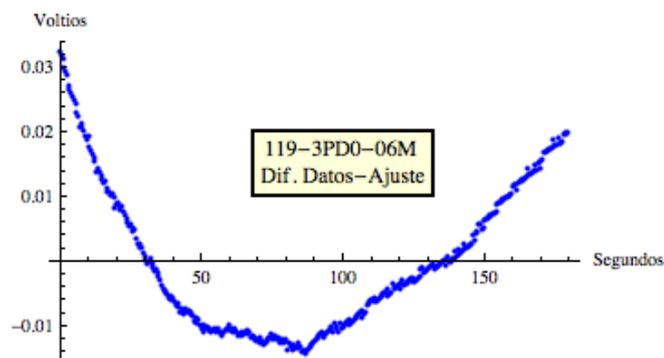


Figura 2.28-b. Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. El error máximo relativo se da al inicio de la descarga, <2%.

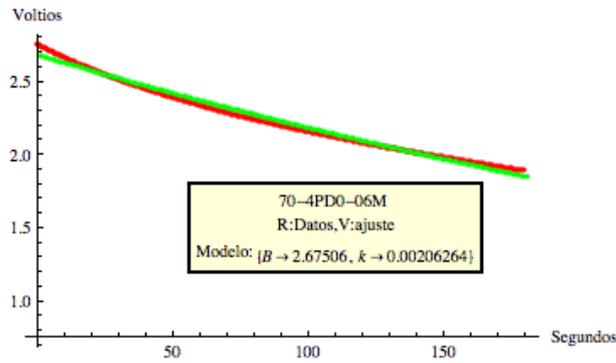


Figura 2.29-a. Ajuste de curva de descarga en c.a. para test realizado con 4 placas a distancia 0,85 mm y concentración salina 0,6 M.

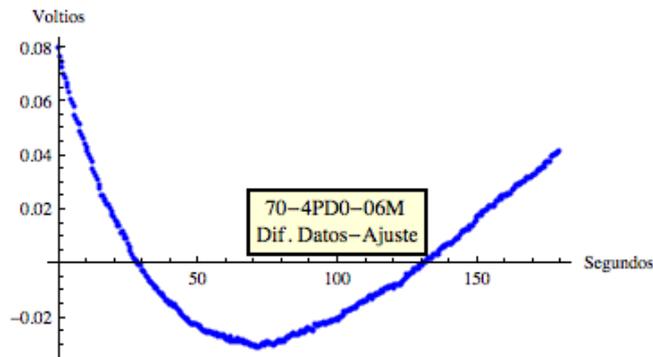


Figura 2.29-b. Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. En este caso, el error relativo máximo, también al comienzo, es <2,9%.

Como se puede observar, el ajuste pierde fidelidad —aumenta el error— conforme el número de placas aumenta, aunque solo lo hace en los segundos iniciales de la descarga, manteniéndose durante el resto del intervalo de ajuste por debajo de la cuarta parte del error máximo en cada caso. En general, durante la mayor parte del intervalo puede redondearse por exceso el error relativo máximo cometido a un 0,5%.

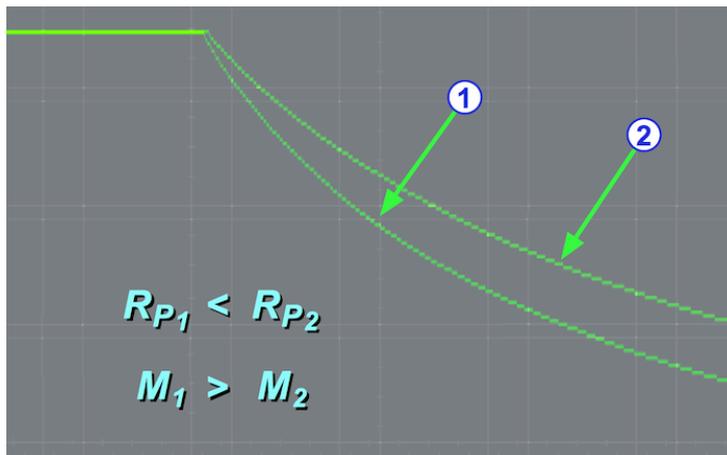


Figura 2.30. Trazas de osciloscopio de dos descargas en circuito abierto a dos concentraciones M_1 y M_2 diferentes. La menor — M_2 — corresponde a una resistencia paralelo — R_p — mayor.

De la manera descrita se obtienen los valores de R_p , R_s y C en función de la concentración molar (M) y de los parámetros geométricos d (distancia entre electrodos) y n (número de electrodos). Estos valores se muestran en la *Tabla 2.4* que sigue.

		2 Electrodos			3 Electrodos			4 Electrodos		
		d[mm]			d[mm]			d[mm]		
		0,85	1,35	1,85	0,85	1,35	1,85	0,85	1,35	1,85
M	Capacidad – [F]									
0,06		33,9	36,4	36,0	15,7	17,7	17,5	12,3	13,1	13,1
0,1		41,6	39,4	37,5	19,2	19,7	19,1	14,1	14,7	14,8
0,3		44,4	43,1	41,8	21,6	21,9	21,5	16,5	16,8	16,1
0,6		46,9	45,1	44,8	22,8	23,1	22,6	18,1	17,8	17,2
M	Resistencia Serie – [Ω]									
0,06		0,047	0,073	0,093	0,099	0,113	0,168	0,121	0,163	0,248
0,1		0,038	0,050	0,079	0,064	0,081	0,114	0,081	0,114	0,171
0,3		0,024	0,029	0,038	0,035	0,047	0,057	0,046	0,052	0,078
0,6		0,019	0,024	0,028	0,028	0,028	0,041	0,030	0,039	0,047
M	Resistencia Paralelo – [Ω]									
0,06		39,6	44,8	47,9	57,4	69,4	82,6	64,4	72,9	81,8
0,1		34,5	43,8	55,6	49,7	59,0	73,8	56,8	72,0	69,7
0,3		31,9	38,7	52,7	42,5	43,9	52,7	45,6	43,5	43,1
0,6		33,0	37,1	44,2	38,5	37,3	39,5	36,9	33,5	36,0

Tabla 2.4. Parámetros eléctricos obtenidos para el módulo o celda CDI en relación a las configuraciones estudiadas.

Con este conjunto de datos la celda CDI prototipo se considera caracterizada eléctricamente. Estos datos nos aportan información importante acerca del comportamiento de la celda cuando varían los parámetros constructivos (geométricos) y funcionales (concentración del agua en proceso). En las Figuras 2.31, 2.33 y 2.34 se muestran los datos de la Tabla 2.4, es decir, los valores obtenidos para C, R_S y R_P en función de la concentración del agua y para las diversas configuraciones geométricas o constructivas estudiadas.

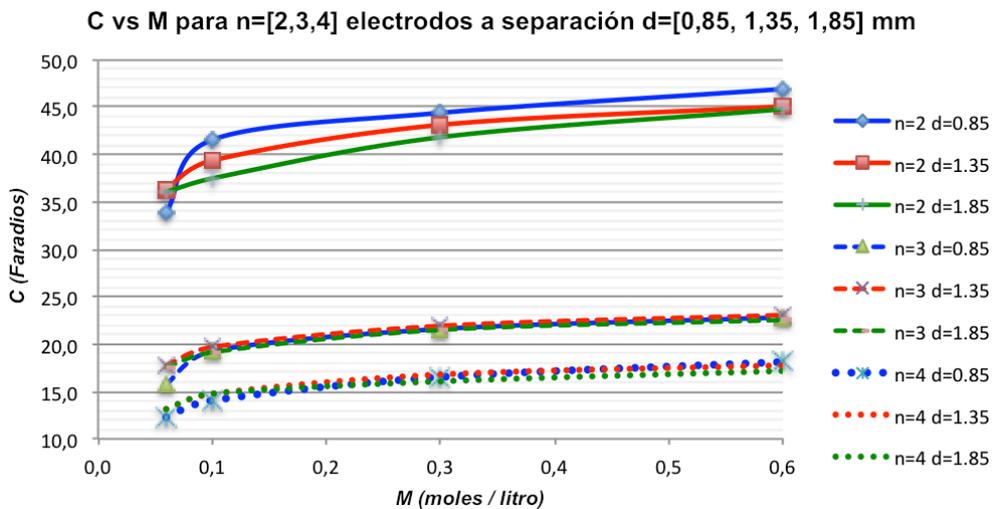


Figura 2.31. Capacidad en función de M (concentración de NaCl) para diferentes configuraciones dependientes de n (número de placas-electrodo) y d (separación).

Respecto a la capacidad, las curvas en la Figura 2.31 muestran lo siguiente:

1. Para un número dado de electrodos n la capacidad C es casi independiente de la separación d entre ellos; tan solo en el caso de $n=2$ se ve una ligera dependencia con la separación, que llega a ser de un 4% como mucho. Este hecho muestra que la capacidad se debe fundamentalmente a la formación de la *doble capa eléctrica*: las dimensiones submicroscópicas de esta son mucho menores que la distancia d que separa las placas-electrodo.
2. Añadir placas-electrodo es equivalente a añadir condensadores en serie. De esta forma C se reduce aproximadamente a la mitad en la configuración con 3 electrodos respecto a la configuración de 2 electrodos; C se reduce a un tercio para la configuración de 4 electrodos respecto a la de 2 electrodos.
3. Para concentraciones altas ($>0.1M$ a $0.6M$) el cambio en C es lineal con muy poca pendiente ($\leq 1\text{Faradio}$ por cada $0.1M$). La doble capa eléctrica está casi totalmente formada para concentraciones alrededor de $0.1M$., no habiendo un aumento sustancial de la capacidad (que se debe a la doble capa) para valores mayores de la concentración.

Es posible conocer hasta qué punto las operaciones de acondicionamiento y preparación de los electrodos —descritas en el apartado 2.2 *Acondicionamiento de los electrodos*— han influido en el valor de la capacidad de los mismos. Siendo los electrodos utilizados en esta tesis de la misma morfología y material que los de tipo “placa” presentados en [107] y cuyos datos más representativos se muestran en la *Tabla 2.2* se puede establecer una comparación.

En este sentido, se puede estimar la *capacidad específica de los electrodos* con los que se ha experimentado en esta tesis a partir de los valores medidos y mostrados en la *Tabla 2.4* para las configuraciones de dos electrodos. Así, los valores de capacidad mostrados en la *Tabla 2.4* corresponden a la capacidad total equivalente de la celda, que en el caso de una configuración de dos electrodos es correspondiente a la combinación serie de dos condensadores, uno por cada electrodo³⁵ (*Figura 2.32*). Así, si la capacidad medida de la celda es C_{celda} y suponemos la misma capacidad para los condensadores de ánodo y cátodo, $C_{ánodo}$ y $C_{cátodo}$, al tratarse de una combinación serie la capacidad de cada electrodo será el doble de la medida para la celda.

$$C_{ánodo} = C_{cátodo} = 2 \cdot C_{celda} \quad (2.5)$$

³⁵ Nótese que en el modelo más simple para la doble capa existe un condensador en la interfase electrodo/electrolito como ya se describió en la introducción y se ilustró en la *Figura 1.30*. En el caso de dos electrodos existen evidentemente dos interfases electrodo/electrolito, lo que equivale a dos condensadores en serie.

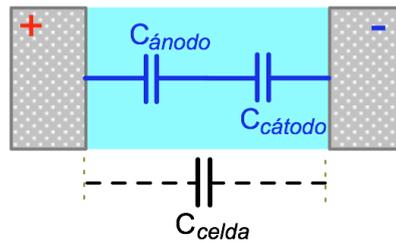


Figura 2.32. La capacidad de la celda en una configuración con dos electrodos equivale a las capacidades de ánodo y cátodo en serie.

Dado que la separación entre los electrodos d no afecta sustancialmente el valor de la capacidad —como se dijo anteriormente—, tomaremos una media de los tres valores obtenidos para cada d a las concentraciones 0,3 M y 0,6 M (para comparar con los valores de la *Tabla 2.2*). Además conocemos la cantidad de recubrimiento activo que tiene cada electrodo, que es de $m_{electrodo} = 2,2$ g aproximadamente. Los resultados se muestran en la *Tabla 2.5*, y como se ve, los valores de C_ϵ no distan mucho de los de la *Tabla 2.2* para los electrodos de tipo “placa”. Hay que remarcar, no obstante, que los resultados de la *Tabla 2.2* se realizaron con una densidad de corriente (de carga) de 1 mA/cm², mientras que nuestros datos corresponden a una densidad mayor: 4,5 A/cm², ya que se ha considerado una superficie activa de 175x250 mm² y una corriente de carga durante los experimentos de 2 A.

	C_{celda} (F)	$C_{electrodo}$ (F)	$m_{electrodo}$ (g)	C_ϵ (F/g)
NaCl 0,3 M	43,1	86,2	2,2	39,1
NaCl 0,6 M	45,6	91,2	2,2	41,4

Tabla 2.5. Capacidad específica C_ϵ estimada a partir de las mediciones hechas en configuraciones de dos placas. La capacidad de la celda es la media de los tres valores correspondientes a cada distancia d entre electrodos para la concentración dada.

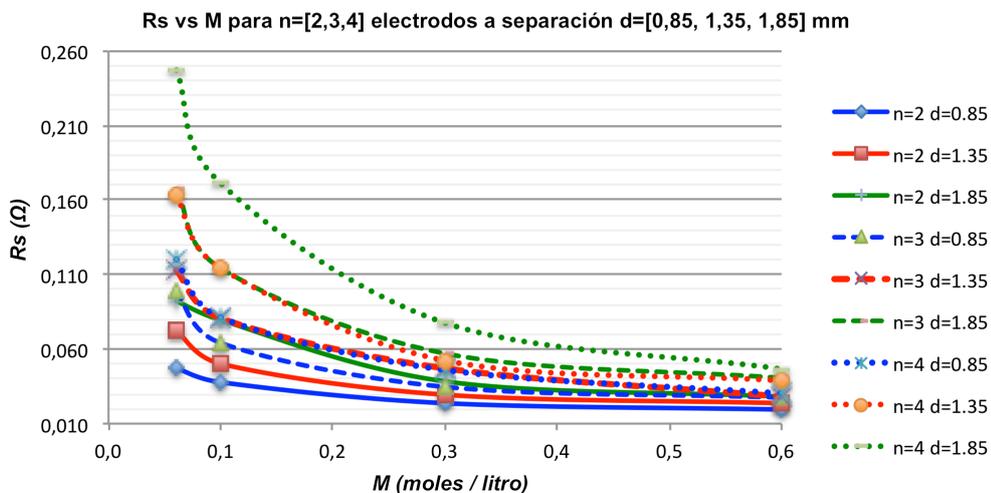


Figura 2.33. R_s frente a M para distintas configuraciones.

Respecto a R_s , la resistencia serie (*Figura 2.33*), puede verse que:

1. Se incrementa mucho a bajas concentraciones y presenta una tendencia lineal con pendiente pequeña o muy pequeña a partir de 0,3M.
2. Entre las configuraciones se pueden elegir aquellas que tienen una mayor ratio entre energía almacenada y resistencia serie. Por ejemplo, la configuración $n=4$ $d=1,35$ frente a la configuración $n=3$ $d=1,85$.

Con referencia a la resistencia paralelo R_p , (Figura 2.34) los datos tomados nos muestran que:

1. R_p para la configuración de dos placas-electrodo ($n=2$) es mucho más sensible a la variación de la distancia entre placas d .
2. Para $n>2$ R_p parece converger en una banda (entre 35 y 45 ohmios) para valores de concentración salina medios-grandes ($>0.3M$).

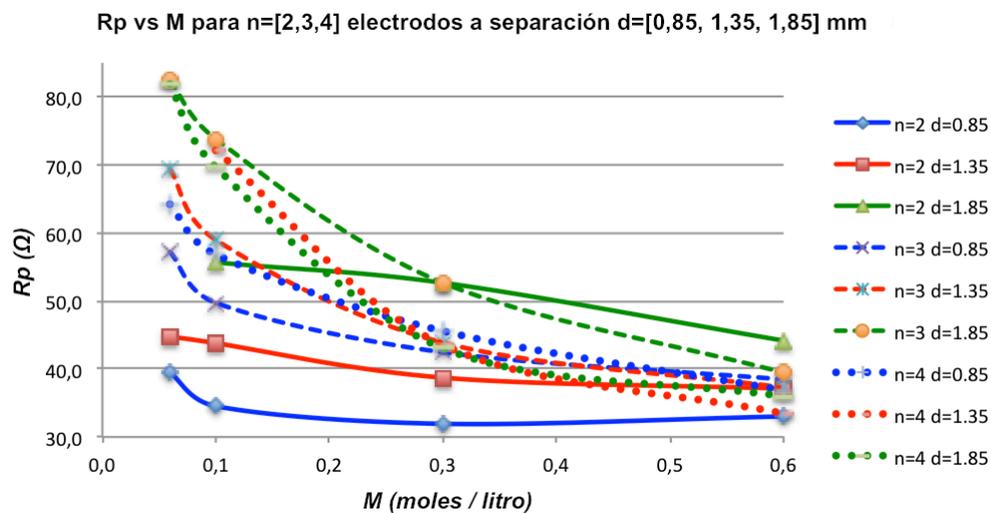


Figura 2.34. R_p frente a M para distintas configuraciones.

2.4.3 Efecto del pasivado y de colectores de corriente mejorados.

Los datos de caracterización de la celda CDI presentados en la Tabla 2.4 corresponden al conjunto de electrodos con colectores de cobre mejorados y recubrimientos pasivantes/aislantes tanto en los propios colectores como en las zonas del grafito inactivas. Como se dijo anteriormente (2.2 Acondicionamiento de los electrodos):

- Los colectores de cobre se mejoran aumentando su superficie de contacto con el grafito, habiendo conseguido mejorar de 40 mΩ a 6 mΩ la resistencia de contacto de cada unión. En la Figura 2.35-a se muestra la disminución de R_s para configuraciones a dos placas y diferentes separaciones, siendo dicha disminución de alrededor de 100 mΩ. En la Figura 2.35-b se presenta la variación porcentual de R_s

de los nuevos y mejorados electrodos respecto del valor de los anteriores, disminuyendo entre un 50 y un 80 %.

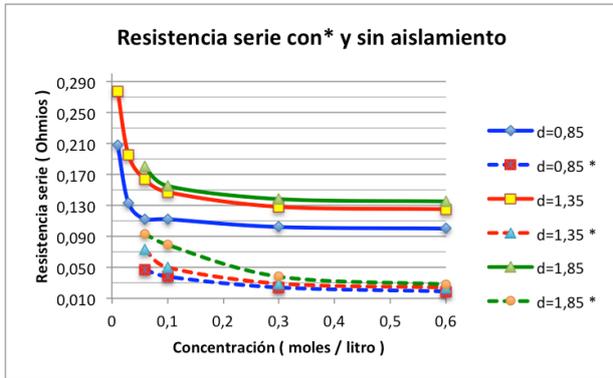


Figura 2.35-a. Mediciones de R_S para configuraciones a dos electrodos mostrando la disminución que representan los nuevos colectores de corriente.

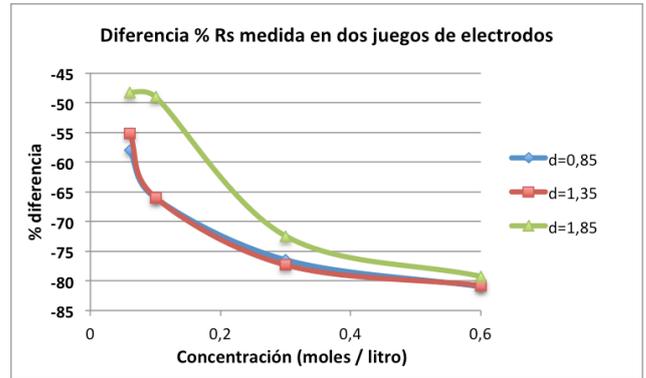


Figura 2.35-b. Diferencia porcentual del valor de R_S . Esta disminuye entre el 50 y el 80 % del valor respecto a los electrodos iniciales.

- El recubrimiento pasivante del grafito limita la exposición del mismo al agua y por tanto también debe tener el efecto de aumentar la resistencia paralelo o de fugas de la celda CDI. Esta situación se muestra en la *Figura 2.36-a*. Salvo un punto fuera de rango (medida considerada errónea), el aumento de R_P es de entre el 40 y el 60 % (*Figura 2.36-b*).

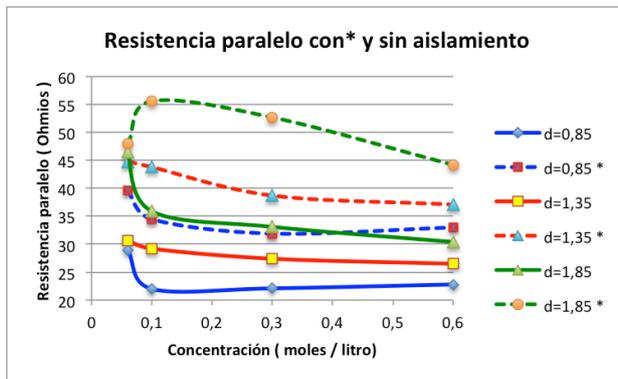


Figura 2.36-a. Estimación de R_P para configuraciones a dos electrodos mostrando un aumento debido al pasivado del grafito no activo.

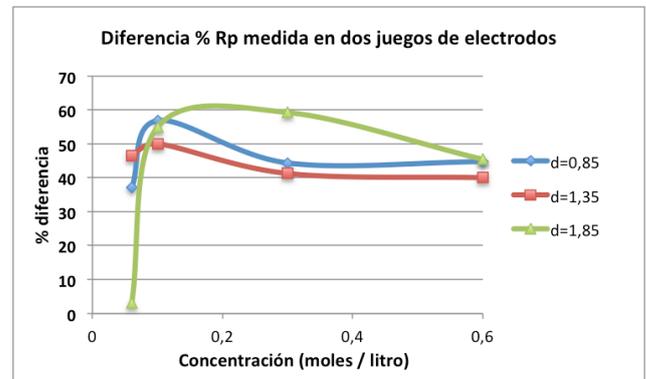


Figura 2.36-b. El aumento de resistencia paralelo en los electrodos pasivados ronda el 50 %.

- La capacidad no se ve afectada por esta mejora de los electrodos, dado que depende fundamentalmente del fenómeno de la doble capa, y por lo tanto de la cantidad de material activo nanoporoso con que se ha dotado a cada electrodo. Como los electrodos tienen aproximadamente la misma cantidad de material activo y los test se realizan en condiciones semejantes, la capacidad no varía, como se muestra en la *Figura 2.37-a*. En la *Figura 2.37-b* se muestra la diferencia porcentual, que, salvo un

punto discordante (-15%) se mantiene dentro de una banda de aproximadamente el $\pm 5\%$ del valor original.

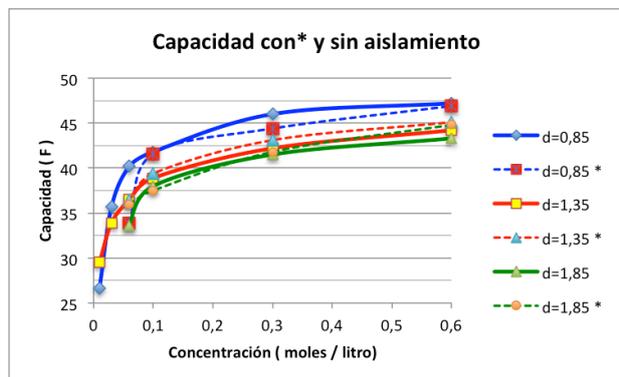


Figura 2.37-a. Capacidad medida para los dos juegos de electrodos.

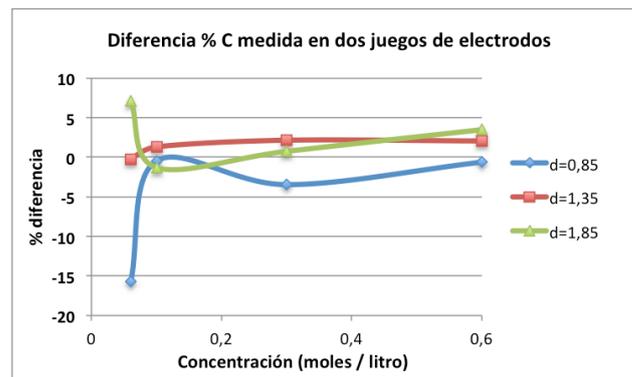


Figura 2.37-b. La diferencia porcentual de capacidad es muy pequeña.

2.4.4 Durabilidad del contacto cobre-grafito.

Los datos registrados a lo largo del período de experimentación de esta tesis muestran un incremento muy notable de la resistencia serie equivalente R_s . Los datos consignados en la *Tabla 2.4* fueron tomados al inicio de la experimentación (Junio 2012) y se mantuvieron estables durante el tiempo que duró el grueso de la experimentación destinada a estimar la retención salina (aproximadamente 3 meses). Poco después (Noviembre 2012) se observa un notable incremento de R_s , de más del 300 %, que lejos de atenuarse o estabilizarse, se vuelve a verificar posteriormente (Febrero 2013) con incrementos relativos a los valores iniciales de entre el 400 y el 900 %. Esta situación se muestra en las *Figuras 2.38* y *2.39*.

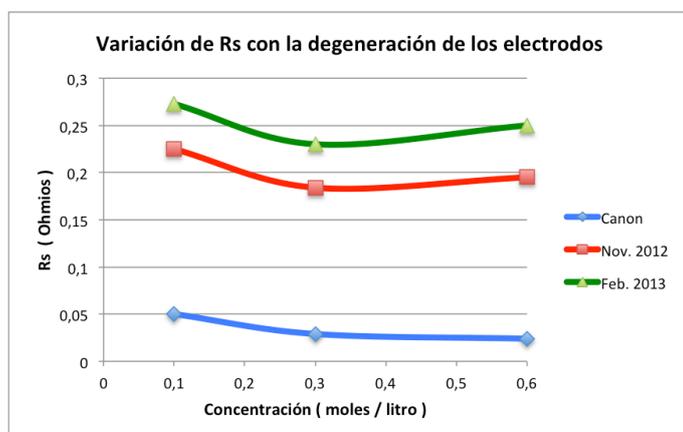


Figura 2.38. Valores de R_s para las concentraciones 0,1-0,3-0,6 M en distintos momentos de la experimentación. Los valores canónicos se registraron en Junio de 2012. El fuerte incremento de R_s se atribuye a una pérdida de la fiabilidad de la unión entre los colectores de corriente de cobre y las placas de grafito.

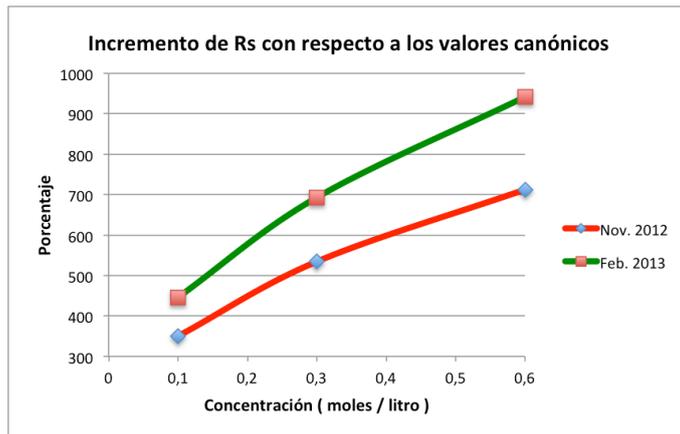


Figura 2.39. Incremento porcentual de la resistencia serie respecto de los valores inicialmente consignados o canónicos. Como se muestra, hay tres meses de lapso entre las dos series y el incremento de R_s se hace mayor con el tiempo, lo que indica una degeneración de los electrodos.

Cabe sospechar que el origen del problema está en la unión entre el colector de cobre y el sustrato de grafito. Como se detalló anteriormente, esta unión se realiza con un adhesivo de alta conductividad con base de plata y aunque toda la unión está aislada externamente puede pensarse que internamente los iones consiguen llegar hasta el material adhesivo, lo que podría desencadenar una degeneración progresiva del mismo. Por otro lado y de forma especulativa, esto indicaría que los iones avanzan *más allá de la zona activa* en la que se les supone retenidos lo que apuntaría a que el propio sustrato de grafito es altamente permeable al electrolito.

2.5 Estimación de la retención salina en los electrodos.

2.5.1 Tipos de experimentos.

Para determinar la capacidad de retención de iones de los electrodos se pueden usar diferentes estrategias según la dinámica que se adopte para el flujo de agua a través de la celda CDI. Así, mientras la celda está siendo cargada eléctricamente —*i.e.*, comienza el semiciclo de desionización—, el agua bajo proceso puede permanecer estática dentro de la celda o puede dotarse al fluido de un caudal determinado. A su vez, si se permite un caudal, este puede ser o no recirculante (circuito cerrado en el que el agua que sale de la celda se vuelve a introducir en la misma). Según esto, podemos definir las siguientes tipologías de experimentos de desalación:

1. Experimento en condiciones *estáticas* o *caudal nulo*. La celda CDI se llena y el agua permanece en la celda, sin fluir, mientras se carga la celda. Tras un tiempo determinado durante el que se ha mantenido la celda a su voltaje máximo de funcionamiento se mide la concentración del agua en proceso.
2. Experimento en condiciones *dinámicas* con *caudal* constante de *un solo paso*. En este caso se usa una cantidad de agua calculada previamente que, desde un depósito, se hace circular a través de la celda a caudal constante durante el tiempo que dura la carga y el mantenimiento del voltaje máximo en la celda. Se mide la concentración del agua a la salida de la celda. Este tipo de experimento es denominado en inglés *single pass mode experiment* o, abreviadamente, *S.P.M.*
3. En condiciones *dinámicas* con *caudal recirculante*. El agua se reintroduce en la celda tras su paso por ella y se mantiene recirculando durante todo el tiempo que dura la carga y el mantenimiento del voltaje máximo en la celda. La medida de la concentración puede realizarse a la entrada o salida de la celda. En la bibliografía este tipo de experimento suele denominarse *batch mode*, o *B.M.* abreviadamente.

El lapso de tiempo durante el que la celda se mantiene a voltaje máximo ha de ser lo *suficientemente* largo como para que se produzca la saturación de los electrodos, es decir, el momento en que estos han llegado a la máxima cantidad de sal que pueden retener. Este lapso es desconocido *a priori*, de la misma manera que es desconocida la propia capacidad desaladora de los electrodos, y el único criterio que hemos seguido es que este tiempo sea mucho mayor que el lapso que dura el establecimiento del voltaje máximo (entre 5 y 10 veces). Se puede saber si el lapso es suficientemente largo observando la evolución de la concentración del agua durante experimentos del tipo

dinámico. Así, en experimentos de tipo *SPM* y *BM* cabe observar una evolución de la concentración como la mostrada en las *Figuras 2.40* y *2.41* respectivamente cuando se observa la misma durante el tiempo suficiente.

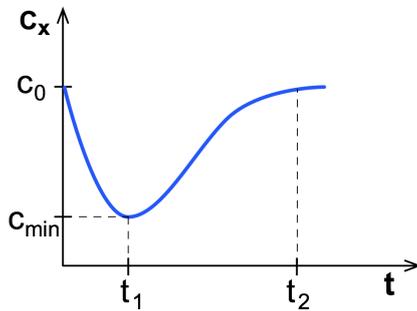


Figura 2.40. En un experimento de tipo *SPM* —caudal de un solo paso— en el que siempre entra agua a concentración inicial c_0 en la celda, la concentración del agua de salida c_x va disminuyendo en el tiempo hasta alcanzarse la saturación de los electrodos (t_1), momento en el que el agua de salida comienza a incrementar su concentración hasta igualarla al del agua de entrada (t_2).

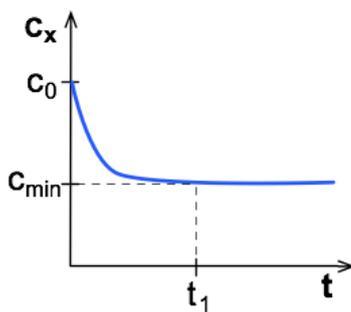


Figura 2.41. En un experimento de tipo *BM* —caudal con recirculación— el agua de salida, parcialmente desalada en su paso previo, se reintroduce en la celda, donde vuelve a desionizarse. La concentración va disminuyendo hasta producirse la saturación de los electrodos (t_1), momento en el que el agua se mantendrá a una concentración mínima c_{min} , menor que la concentración de partida c_0 .

Es decir, tomando suficientes medidas de concentración durante un experimento, se puede hallar el tiempo en el que se produce la saturación de los electrodos. La determinación de este tiempo, señalado en las *Figuras 2.40* y *2.41* como t_1 , es importante ya que, como es evidente, marca el momento en el que los electrodos pierden la capacidad de ejercer su función desaladora y consecuentemente no tiene sentido seguir manteniendo el campo eléctrico en la celda. Por lo tanto, el tiempo de saturación de los electrodos marca, *a priori*, la duración del semiciclo de carga de la celda, o semiciclo de desionización.

Es, pues, patente la importancia que tiene el conocimiento del tiempo de saturación de los electrodos en el diseño *práctico* de un sistema CDI, aunque no es una tarea trivial su determinación cuantitativa en relación al resto de parámetros y/o variables implicadas, principalmente la concentración del agua de aporte y los valores del caudal, la corriente y voltaje de carga, pero también la disposición de la celda CDI en cuanto a número de electrodos (n) y separación entre los mismos (d). Como se explica en el siguiente apartado, la determinación de la concentración de una manera práctica y rápida, pero sobre todo, en tiempo (cuasi)real, de forma que se puedan establecer y medir tendencias similares a las de las *Figuras 2.40* y *2.41* en la variedad de condiciones

geométrico/funcionales que permite la celda CDI prototipo construida es una posibilidad que no está al alcance de los medios disponibles.

2.5.2 Consideraciones sobre la determinación de la concentración.

En la bibliografía experimental consultada en la que los test de laboratorio se realizan con agua de aporte *sintética*³⁶ consistente en una disolución de una sola especie iónica — como en en caso de esta tesis, NaCl— es habitual la determinación de la concentración salina mediante la medida de la conductividad, σ , y el uso de curvas o fórmulas de calibrado y/o relación entre σ y c , la concentración salina. Esto permite la medida y registro continuos —o a intervalos suficientemente cortos— de la concentración de la disolución en agua obteniéndose una representación de la dinámica de la desalación prácticamente en tiempo real. Pueden utilizarse también sensores específicos, como por ejemplo de cloruros para disoluciones de cloruro sódico, una de las especies iónicas más comúnmente empleada en la experimentación en CDI, aunque en este caso no suele ser posible la medida en tiempo real, requiriéndose la toma de muestras durante el experimento para su posterior análisis.

Aun siendo el método más comúnmente utilizado por la práctica inmediatez del registro de conductividad, la medida *indirecta* de la concentración a través de la medida *directa* de la conductividad es un procedimiento que se muestra delicado, pues es dependiente de varios factores que, para la obtención de una medida fiable³⁷, hay que tener bajo control. Principalmente son el pH de la disolución y los gases disueltos que pudieran existir en la misma —como O₂ y CO₂— los factores más influyentes, además de la temperatura. El primero se puede controlar en experimentos de tipo *batch mode* con la adición de sustancias reguladoras —como HCl o NaOH— al depósito que contiene la disolución de test [58] o directamente con un dispositivo controlador de pH [57]. El oxígeno disuelto, que en definitiva altera³⁸ también el pH favoreciendo reacciones de

³⁶ Es decir, que se trata de una disolución preparada a partir de una disolución patrón y agua destilada. Estas disoluciones pueden ser multi-especie y contener distintas sales, lo que precisa de métodos *offline* más *sutiles* para la determinación del comportamiento de cada especie. Por ejemplo en [105], donde se experimenta con disoluciones complejas de origen natural, se citan espectroscopías de plasma óptica y de masas y análisis por inyección de flujo, además de sensores específicos para la medida de la retención de distintas especies.

³⁷ En el sentido de que la conductividad de la disolución esté relacionada *solo* con la presencia de especies iónicas *salinas*.

³⁸ Además de influir en la medida de la conductividad un aumento de pH puede causar *scaling* o acúmulos sólidos en disoluciones de test multiespecie más *realistas*, con presencia de electrolitos como Mg²⁺ y Ca²⁺.

oxidación/reducción³⁹ incluso por debajo del voltaje de hidrólisis [53], se purga de la disolución mediante el burbujeo de gas N₂ a través de la misma dentro del contenedor que la almacena ([58], [57], [109]).

Más aún, los electrodos con recubrimientos con base en polvo de carbones activados son más que *sospechosos* de presentar actividad química debida a *grupos funcionales*⁴⁰ presentes en su superficie y, con ello, alterar el pH y por tanto provocar una medida de conductividad desligada de la concentración de sólidos disueltos. Según se resume en [107], “tanto en la etapa de polarización como en la de despolarización de los electrodos, los carbones activados pueden experimentar cambios en su química superficial, con lo que los valores de conductividad iónica del medio no solo se verían afectados por los iones salinos, sino también por los grupos funcionales ácidos y/o básicos de dichos materiales activos”. En última instancia ocurre la degeneración de los electrodos, sobre todo cuando se detecta pH ácido, probable “consecuencia de la oxidación de los cloruros presentes en la disolución o a la propia oxidación del electrodo” ([107], p. 57 y [53] *cit.* en [107]).

Concluyentemente:

- El cálculo de la concentración a partir de la medida de la conductividad parece un procedimiento simple *a priori* pero prolijo si se desean respetar todas las precauciones que aseguran una relación directa entre conductividad y cantidad *real* de sólidos disueltos.
- Existe una dependencia del pH de la disolución respecto de factores químicos *propios* de los electrodos —los grupos funcionales— capaces de variar *dinámicamente* durante el empleo de los electrodos. El pH puede verse influido también por el nivel de voltaje aplicado dentro del rango de funcionamiento característico de CDI.

Por tanto, todo indica que, al menos con el uso de electrodos basados en carbones activados, es necesaria una regulación o control del pH si se quiere asegurar una *buena* relación entre conductividad de la disolución y concentración del electrolito.

³⁹ Como se documenta en [53] con una celda CDI con electrodo basado en polvo de carbón activado, en la que potenciales menores a 1 V —y tan bajos como 0,8 V— resultan en un incremento del pH del efluente debido a la reducción del oxígeno disuelto en el cátodo. Sin embargo, a potenciales mayores de 1,2 V se producen reacciones de oxidación en el ánodo, mostrándose entonces una reducción del pH. En la referencia citada pueden consultarse las vías de reacción redox que pueden tener lugar.

⁴⁰ Átomo o conjunto de átomos unidos a una cadena carbonada que son responsables de la reactividad y propiedades químicas de los compuestos orgánicos.

Es previsible también que las necesidades de regulación del pH aumenten con la concentración de la disolución. Como se expone en [53] la dinámica de las reacciones redox que pueden darse en los electrodos es compleja, haciéndose su influencia importante cuando se alcanza una determinada concentración del ión-reactivo en el electrodo, concentración que a su vez depende del voltaje de carga en los electrodos y del propio tiempo de carga. De manera especulativa sospechamos que con el empleo de disoluciones concentradas como agua de aporte sería necesaria una gran cantidad de correctores de pH, dado que una concentración inicialmente alta favorecería la activación o intensificación de las citadas reacciones redox. Esta adición de gran cantidad de reguladores de pH podría suponer de nuevo una distorsión de la medida real de la concentración⁴¹ a partir de la conductividad. Aunque esto no es un problema *real* o documentado en las referencias consultadas, dado que supuestamente (no se citan datos de la regulación del pH en cuanto a cantidades de aditivos) se usan en pequeña cantidad.

En la mayor parte de la bibliografía de carácter experimental consultada en la que se han documentado resultados de desalación con electrodos basados en carbono, la experimentación se realiza sobre disoluciones de aporte de muy baja concentración —de algunas decenas a varias centenas de mg/l—, como mucho equivalentes a aguas de calidad *salobre* (en su rango inferior, de 500 a 10.000 mg/l). En la *Tabla 2.6* se reproducen datos pertenecientes a una de las revisiones del estado del arte de CDI más recientes [59] que muestran resultados experimentales de retención iónica usando diversos materiales de carbono en disoluciones sintéticas de NaCl. Como se puede observar en dicha tabla, los experimentos se realizan principalmente con concentraciones de algunas decenas de mg/litro, con casos excepcionales de alrededor de 3.000 y 6.000 mg/L.

Sin embargo, en la experimentación realizada en el presente trabajo se ha utilizado un agua de partida de concentración mucho más alta, correspondiente a aguas de calidad *salina* y *marina* (de 10.000 a 35.000 mg/l). Como se dijo en un capítulo anterior (*1.4.3 Consideraciones energéticas*) CDI, parece ser un proceso competitivo energéticamente solo a determinadas concentraciones del agua de aporte, aunque también se recuerda, se han citado algunas referencias que trabajan con el convencimiento de que es posible la aplicación de (M)CDI también con aguas marinas. En esta tesis, además de suscribir este

⁴¹ Si a una disolución de NaCl cuya concentración hay que medir se añade HCl o NaOH para regular su pH se está evidentemente añadiendo un falseo en la medida final de NaCl. Si se añaden reguladores de pH de especies distintas (en una cantidad alta), igualmente puede verse comprometida la medida de la conductividad al no poder relacionarse completamente con la actividad de los iones de la especie a medir.

punto de vista, también se decide la experimentación con concentraciones altas para así exponer los electrodos a las condiciones más extremas de salinidad que podrían darse, similares a las del agua marina.

Los inconvenientes anteriormente expuestos respecto de la medición de la conductividad como indicador de la concentración de sólidos disueltos, que además son potencialmente de mayor envergadura por el empleo de disoluciones de concentración alta, no aconsejan consecuentemente el empleo de este método, quedando como única vía practicable el empleo de sensores específicos (de cloruros en nuestro caso).

Afortunadamente, y como ya se dijo anteriormente, se cuenta con la colaboración del INCAR⁴². donde se han desarrollado métodos que, usando sensores específicos, consiguen una medida apropiada de la concentración de sólidos disueltos independientemente del pH o la concentración de la disolución bajo análisis. El protocolo empleado para la medida de la concentración es conocido como “adición de muestra – método incremental” y pueden encontrarse los detalles del mismo en [107] y [116]. Desafortunadamente se trata de un método *off-line* que precisa extracción y posterior análisis de muestras de la disolución y por lo tanto no es un método inmediato ni permite obtener tendencias temporales tan *finas* como las que se obtienen con los sensores de conductividad.

Adicionalmente, en los últimos experimentos de desalación realizados en esta tesis se procedió a la medida de la concentración con otro método consistente en la medición de la masa de las muestras una vez eliminado toda el agua por evaporación. El procedimiento se detalla más adelante en un apartado posterior (2.5.4.3, *Test con concentración determinada por evaporación del agua en muestra*).

⁴² El INCAR proveyó los electrodos con el recubrimiento activo, como también se ha señalado, y es entidad participante activa en el tópico, con bibliografía concerniente a la investigación y el análisis detallado de los carbones activos y su comportamiento y aplicabilidad a CDI y otros campos.

First author/journal/ publication year	Carbon material	Experimental conditions				Salt adsorption (mg/g)
		Initial salt concentration (mg/L)	Cell voltage (V)	Carbon content (%)	Operational mode	
J.C. Farmer/J. Electrochem. Soc./1996 [42]	Carbon aerogel	~50	1.2	nd	BM CDI	1.4
M.W. Ryoo/Water Research/2003 [131]	Carbon aerogel	~500	1.2	nd	BM CDI	2.9
K. Dai/Materials Letters/ 2005 [53]	Ti-O activated carbon cloth	~5844	1.0	nd	BM CDI	4.3
X.Z. Wang/Electrochem. Solid-State Lett./2006 [146]	Multi-walled carbon nanotubes	~3000	1.2	nd	BM CDI	1.7
L. Zou/Water Research/ 2008 [22]	Carbon nanotubes- nanofibers	~110	1.2	100	BM CDI	3.3
L. Li/Carbon/2009 [135]	Ordered mesoporous carbon	~25	1.2	78	BM CDI	0.68
H. Li/Journal of Materials Chemistry/2009 [154]	Ordered mesoporous carbon	~50	0.8	78	BM CDI	0.93
Y.J. Kim/Sep. Purif. Techn./ 2010 [155]	Graphene	~25	2.0	100	BM CDI	1.8
R. Zhao/J. Phys. Chem. Lett./ 2010 [59]	Activated carbon	~200	1.5	nd	SP CDI	3.7
H. Li/Env. Sci. & Techn./ 2010 [56]	Activated carbon	~200	1.5	nd	SP 0-MCDI	5.3
H. Li/J. Electroanal. Chem./ 2011 [156]	Commercial activated carbon electrode	~292	1.2	nd	SP CDI	10.9 ^b
P. M. Biesheuvel/J. Colloid Inter. Sci./2011 [12]	Commercial activated carbon electrode	~1170	1.4	nd		13.0 ^b
J. Yang/Desalination/2011 [20]	Graphene-like nanoflakes	~25	2.0	80	BM CDI	1.3
G. Wang/Electrochimica Acta/2012 [109]	Single-walled carbon nanotubes	~23	2.0	70	BM CDI	0.75
B. Jia/Chemical Physics Letters/2012 [157]	Commercial activated carbon electrode	~292	1.2	nd	SP CDI	10.5
D. Zhang/J. Mat. Chemistry/ 2012 [151]		~292	1.2	nd	SP 0-MCDI	12.8
H. Li/Journal of Materials Chemistry/2012 [158]		~292	1.2	nd	SP r-MCDI	14.2
Z. Peng/Journal of Materials Chemistry/2012 [45]		~25	1.2	nd	BM CDI	1.0
M. E. Suss/Energy Environ. Science/2012 [18]	MnO ₂ activated carbon	~95	1.6	100	BM CDI	4.6
Z. Wang/Desalination/2012 [159]	Carbon nanofiber webs	~250	2.0	72	BM CDI	8.6
S. Porada/ACS Applied Materials & Interfaces/ 2012 [62]	Sulphonated graphite nanosheet	~29	2.0	90	BM CDI	1.4
	Graphene-carbon nanotube	~50	1.2	nd	BM CDI	2.9
	Reduced graphene oxide-AC	~46	1.2	80	BM CDI	0.63
	Ordered mesoporous carbon-CNTs	~2922	1.5	100	BM CDI	9.6
	Carbon aerogel monoliths	~65	2.0	80	BM CDI	3.2
	Reduced graphite oxidate-resol	~292	1.2	85	SP CDI	6.9
	Activated carbon (Norit DLC Super 50)	~292	1.4	85		8.4
	Carbide-derived carbon	~292	1.2	85	SP CDI	12.4
	Norit DLC Super 50 (not published)	~292	1.4	85	SP CDI	14.9
		~25	1.4	85	SP CDI	6.1

^a All experiments use NaCl solutions. SP: single-pass; BM: batch model. nd: no data. For SP, the given salinity is the inflow salinity. 0-MCDI: CDI including ion exchange membranes, with ion release at zero cell voltage; r-MCDI: with ion release at reversed voltage.

^b After electrode mass correction by 10.6/8.5 g/g.

Tabla 2.6. Resultados más relevantes de desalación conseguida en disoluciones de NaCl mediante el empleo de CDI con electrodos basados en materiales de carbono (Tomada de [59]). Encuadrado en rojo dos referencias que usan un material como el empleado en este trabajo (Norit DLC Super 50).

Finalmente, conviene recordar que esta tesis centra su objetivo en la caracterización y modelado de la celda CDI a nivel eléctrico con la finalidad de optimizar la transferencia energética entre dos celdas que actúan siguiendo el funcionamiento cíclico de CDI,

mediando un convertidor DC/DC que transfiere la carga de una celda a la otra. No es objetivo ofrecer un estudio de desalación de los electrodos, al menos en el sentido cuantitativo de encontrar relaciones numéricas entre la cantidad de sal retenida y los parámetros que determinan el ámbito funcional (corriente/voltaje de carga, tiempo de carga, caudal y concentración inicial del agua...) o geométrico/constructivo (número y separación de electrodos). Por lo tanto, los datos obtenidos y analizados en esta tesis en cuanto a desalación han de entenderse como un *estudio cualitativo* en todo caso, con el que se pretenden obtener *observaciones* o *tendencias* de la fenomenología desaladora, pero renunciando *a priori* a la obtención de *métricas* que permitan predecirla. Tan solo hacer un estudio de desalación cualitativo que comprendiese todas las combinaciones *geométricas* que se han considerado durante el estudio de la caracterización eléctrica de la celda implicaría un alto número de muestras⁴³ que procesar siguiendo la metodología aquí empleada, lo que sin duda queda fuera del alcance y posibilidades de los recursos a nuestra disposición.

2.5.3 Procedimiento experimental.

Con la finalidad de comprobar la capacidad de los electrodos empleados en este trabajo para retener iones, se realizan numerosos *ciclos* de carga/descarga de la celda CDI, durante cada uno de los cuales se toman varias muestras del agua a las que se mide posteriormente su contenido salino (*Figura 2.42*).

Durante un test *estático*, correspondiente a un *ciclo* de carga-descarga, se toman al menos tres muestras, que denominaremos M_0 , M_1 y M_2 y que corresponden a:

- M_0 : muestra de agua con el que se va a hacer el test. Referencia.
- M_1 : muestra tomada en el momento de máxima carga en la celda CDI. Esta muestra ha de mostrar la retención que se ha producido en el tiempo que ha durado y se ha mantenido la carga en la celda CDI.
- M_2 : tras la toma de la muestra M_1 se descarga la celda mediante el cortocircuitado de sus terminales de conexión. Tras un tiempo durante el que se mantiene el corto, se

⁴³ Durante la experimentación relativa a los test de desalación en esta tesis se han procesado alrededor de 450 muestras de agua y tan solo se probaron determinadas configuraciones de la celda según el número de electrodos y su distancia. Aún para la misma configuración geométrica, un estudio cuantitativo debe tener en cuenta variaciones del caudal de agua, lo que multiplica varias veces la cantidad de muestras a analizar, ya que se han de repetir los experimentos con distintos caudales. La no disposición de una técnica *on-line* fiable para la determinación de concentraciones altas es un inconveniente *definitivo* para la consecución de un estudio de desalación *cuantitativo* según los términos que aquí se sugieren.

toma la muestra M_2 . Esta muestra debería mostrar un aumento de la concentración respecto de M_1 producida por la devolución de la sal retenida a la disolución en el interior de la celda CDI.



Figura 2.42. Conjunto de muestras de agua correspondientes a tres test estáticos. Los test dinámicos requieren un número mucho mayor de muestras por test, directamente proporcional a la definición temporal que se desee tener de la evolución de la concentración durante el ensayo. El volumen necesario de agua en cada muestra es de 20 ml.

Para todos los test se mantuvieron unos niveles de voltaje de carga para la celda similares a los usados en su caracterización eléctrica, esto es, un voltio por cada condensador equivalente en serie a que corresponde el conjunto de electrodos. La corriente de carga se mantuvo también al mismo valor utilizado durante la caracterización eléctrica (2 A), si bien también se hicieron algunos experimentos variando esta cifra para observar las posibles consecuencias.

Respecto a la temporización de los ciclos de carga-descarga, se sigue un esquema que se ha comentado anteriormente. Según este esquema, el tiempo que dura la carga de la celda es al menos 7 veces el tiempo que dura la zona de carga lineal —conocido de los ensayos de caracterización eléctrica— y para la descarga, que se realiza con un corto de los terminales, se mantiene al menos dos veces ese tiempo (t_1 y t_2 , respectivamente, en la *Figura 2.43*). A efectos prácticos, dentro de los rangos de valores eléctricos experimentados, los tiempos que se han empleado para cada ciclo de carga-descarga entran dentro de los rangos mostrados en la *Tabla 2.7*.

Duración de un ciclo de carga-descarga de la celda CDI experimental	
t_1 : Tiempo de CARGA	t_2 : tiempo de DESCARGA
150 a 200 segundos	50 a 70 segundos

Tabla 2.7. Temporización de los ciclos de carga-descarga realizados sobre la celda CDI experimental y aplicados en los test de desalación estáticos.

En el caso de un test *dinámico* se toman más muestras, dependiendo del intervalo temporal que se desea entre puntos de medida y de la duración total del ensayo. Para este tipo de test —en los que en la celda entra agua a concentración nominal

continuamente— se ha permitido una mayor duración del ensayo, tomando varias muestras durante la carga, más muestras en situación de circuito abierto tras las correspondientes a la carga y finalmente una o varias muestras correspondientes a la situación de descarga o corto. En la *Tabla 2.8* se muestran los datos procedentes del análisis de muestras correspondientes a un par de test de tipo dinámico.

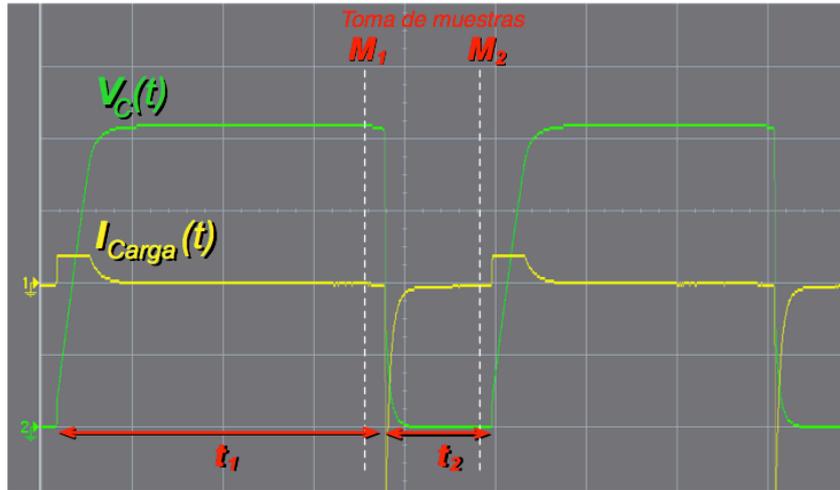


Figura 2.43. Captura de osciloscopio de dos ciclos de carga-descarga. Se señalan los tiempos de carga y descarga como t_1 y t_2 , así como los instantes aproximados de toma de muestras M_1 y M_2 (ver texto).

Test ID	Tiempo minutos	Muestra ID	pH	Conductividad mS/cm	Concentración mol/L	Tipo muestra, notas y comentarios
CDC9-28#1	0	107	5,88	29,2	0,286	AGUA TEST
	1	108	5,87	28,8	0,28	Carga 1'
	2	109	10,76	29	0,281	Carga 2'
	3	110	10,5	29,2	0,28	Carga 3'
	5	111	6,83	29,2	0,286	Circuito abierto 2'
	7	113	6,02	29	0,278	Corto 2'
	-	112	9,87	29,2	0,284	Global circulado 1 (M*1)
	-	114	6,7	29,3	0,284	Global circulado 2 (M*2)
	-	115	6,85	3,77	-	7' limpieza destil. (M*3)
CDC10-5#1	0	125	5,99	16,04	0,154	AGUA TEST
	1	126	4,74	16,14	0,153	Carga 1'
	2	127	6,3	16,01	0,152	Carga 2'
	3	128	7,29	15,99	0,151	Carga 3'
	5	129	5,94	16,06	0,151	Circuito abierto 2'
	7	131	4,41	16,03	0,156	Corto 2'
	-	130	6,81	16,1	0,155	(M*1)
	-	132	4,62	16,06	0,154	(M*2)
	-	133	6,01	2,11	0,021	7' limpieza destil. (M*3)

Tabla 2.8. Ejemplo de los datos que se obtienen de los análisis de muestras, en este caso, de dos test de tipo continuo de 7 minutos de duración cada uno. Como se puede observar, para cada test se toman y analizan 3 muestras durante la carga —a intervalos de un minuto— tras lo cual se deja la celda en circuito abierto durante dos minutos y se toma otra muestra, para finalmente hacer corto durante otros dos minutos y recoger una nueva muestra. Adicionalmente se recogen muestras del total que se ha hecho circular y una del agua de limpieza.

Como se puede observar, los análisis realizados por el INCAR nos ofrecen también los valores del pH y de la conductividad, aunque el dato principal es la concentración de cloruros, a partir del cual se hacen los cálculos de retención. De esta manera, la retención porcentual se calcula teniendo en cuenta el diferencial de la concentración de cada

muestra, Δc_i , respecto a la concentración de la muestra de referencia, c_0 . Es decir, cada muestra de concentración c_i representa una variación de concentración porcentual, que denominaremos $\Delta c_i(\%)$, dada por la expresión:

$$\Delta c_i(\%) = \frac{\Delta c_i}{c_0} \cdot 100 = \frac{c_i - c_0}{c_0} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Después de cada test realizado, se limpia el conjunto de electrodos por inmersión de los mismos en agua destilada con sus terminales de conexión eléctrica cortocircuitados. Este periodo de *descanso* pretende dejar los electrodos en las mismas condiciones iniciales tras cada ensayo, y su duración depende de la concentración utilizada en el experimento previo, siendo como máximo de 24 horas. Por otra parte, con la construcción de la segunda urna se habilita una limpieza más rápida de los electrodos al usar para ello una *recirculación de agua destilada* dentro de la propia urna. Además de ser más rápido el proceso por hacer circular agua entre los electrodos también se evita la extracción del conjunto de electrodos de la urna para su limpieza. El tiempo de limpieza se ajustó inicialmente en 15 minutos, pero más tarde se comprobó⁴⁴ que *podría* ser suficiente con entre 6 y 9 minutos.

Los resultados obtenidos y las observaciones realizadas se presentan bajo los dos siguientes apartados.

2.5.4 Test estáticos (caudal cero).

Se realizaron este tipo de ensayos con las celdas CDI conformadas con las dos urnas construidas y los dos juegos de electrodos habilitados (ver los apartados anteriores 2.2 *Acondicionamiento de los electrodos* y 2.3 *Construcción de la celda CDI*). La experimentación con la urna inicial resulta un poco más farragosa dado que el agua para las muestras se extrae con una jeringuilla dotada de una larga y fina aguja no conductora. Además, tras la toma de cada muestra hay que reponer el volumen de agua dentro de la urna con agua a la concentración inicial del test en la misma cantidad que la extraída en la muestra. Sin embargo, la segunda urna (*Figura 2.6*) tiene habilitados un sumidero y un grifo para la toma de muestras, haciendo el procedimiento mucho más rápido y limpio. Adicionalmente, como está diseñada para permitir el flujo del agua, al tomar una muestra

⁴⁴ Se comprobó realizando varios test en los que se hizo una limpieza en dos fases de igual duración, mostrando el análisis de las muestras de cada fase ser prácticamente iguales. Dado que esto se comprobó en pocos ensayos, se utiliza la expresión “*podría* ser suficiente” en el sentido de ser una tendencia observada, mas para nada exhaustivamente verificada en pro de la economía en la generación de muestras.

el volumen desalojado se rellena automáticamente desde el depósito contenedor de la disolución de test (*Figura 2.14*).

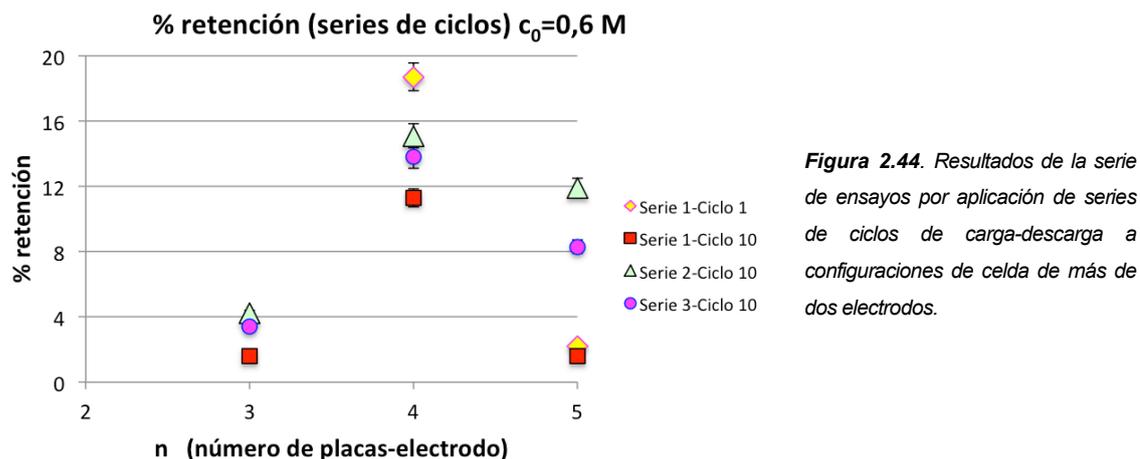
2.5.4.1 Series de ciclos de carga/descarga.

Los primeros test que se realizan a caudal cero consisten en *series* de ciclos de carga/descarga de la celda CDI con disolución a la máxima concentración contemplada (0,6 M) siguiendo el esquema de temporización definido anteriormente (*Tabla 2.7*) y para configuraciones de 3, 4 y 5 electrodos separados entre sí 0,65 mm. Dos de estos ciclos pertenecientes a una de tales series se muestran en la *Figura 2.43*, imagen correspondiente a una captura de osciloscopio durante uno de estos ensayos. El objetivo de estas series iniciales es *envejecer* los electrodos tras su fabricación y estabilizar sus propiedades de retención salina⁴⁵.

Cada serie consta de 10 ciclos de carga-descarga y se hacen 3 series por cada configuración ensayada. Se toman muestras de tipo M_1 en el ciclo inicial de la serie primera y en el ciclo final de todas las series y muestras de tipo M_2 en un ciclo de dos series. Los ensayos comienzan aplicando las tres series a la configuración de 5 electrodos, luego a la de 4 electrodos y finalmente a la de 3 electrodos, de manera que los electrodos con los colectores de corriente reciben el mayor número de ciclos de test a lo largo de todas las series (3 series de 10 ciclos por 3 configuraciones = 90 ciclos).

Antes de empezar un ensayo con cada configuración se dejan los electrodos cortocircuitados y sumergidos en una bandeja con agua destilada durante varias horas, removiendo de vez en cuando para favorecer la limpieza. Este proceso se repite al final de cada serie de 10 ciclos. En la *Figura 2.44* se muestra la retención relativa en porcentaje dada por la aplicación de la expresión (2.6) para los valores de concentración hallados para las muestras M_1 y M_0 de cada ensayo. En la *Figura 2.45* se muestran los resultados aplicados de la misma forma a los valores de concentración M_2 —concentración *después* de descargar la celda con un corto— y M_0 y se comparan con los valores obtenidos para las muestras M_1 con la intención de comprobar la liberación de la sal retenida durante la carga tras la descarga de la celda. (**NOTA:** al aplicar la expresión (2.6) se ha cambiado el signo del numerador de la misma; de esta manera valores positivos de la expresión (cambiada de signo) —tal y como están representados en las figuras— corresponden a retención de sal y valores negativos a devolución de sal).

⁴⁵ Este *envejecimiento* inicial somete los electrodos a una suerte de *rodaje* que estabiliza su química superficial, que como ya se ha señalado anteriormente, tiene una gran influencia sobre el pH y la potencial ocurrencia de reacciones redox no deseadas.



Destaca en la *Figura. 2.44* que presenta valores muy altos de retención teniendo en cuenta que la concentración inicial es 0,6 M y que, como cabía esperar, hay una variación evidente a lo largo de las series, tendiendo a estabilizarse *aparentemente* la cifra conforme se avanza en el número de serie (alrededor de 4%,14% y 8% para 3, 4 y 5 placas respectivamente). Existe una mayor dispersión de valores para el mayor número de placas, $n=5$, lo cual puede ser debido a que:

1. La configuración $n=5$ es la que primero se ensayó y por lo tanto los electrodos están menos estabilizados en su química superficial.
2. Un mayor número de placas-electrodo implica mayor posibilidad de una mala ecuilibración del voltaje, esto es, el voltaje no se reparte por igual entre los condensadores en serie a que equivale la celda. Esto puede causar niveles de voltaje que favorecen las reacciones redox que alteran finalmente la concentración (aunque no se comprobó en cada ensayo, sí se registraron durante la ejecución de varios ciclos a $n=5$ diferencias de voltaje *entre cada par de electrodos* de una o dos decenas de milivoltios, suficiente para acumular 1,2 V o más entre uno de los pares).

Por último, cabe señalar cómo la configuración de menos electrodos, $n=3$, presenta la menor retención a pesar de tratarse de la de mayor capacidad eléctrica. De nuevo cabe achacarlo a que, la retención mostrada en los casos $n=4$ y $n=5$ es demasiado grande y dispersa debido a fenómenos de tipo redox, y en el caso $n=3$ los electrodos están ya estabilizados, mostrando valores de retención más razonables y repetibles. Abundamos en esto con el análisis de las muestras M_2 , como se ve a continuación.

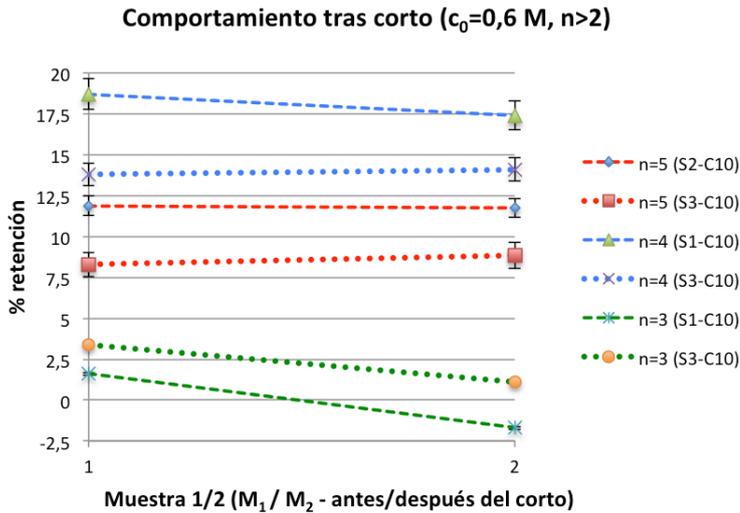


Figura 2.45. No se aprecia un aumento de concentración tras el cortocircuitado de la celda, excepto en los casos de 3 electrodos. Esto parece indicar que para $n>3$ el tiempo durante el que se mantiene el corto no es suficiente para la liberación de la sal, al menos a esta c_0 (0,6 M).

Respecto a la *Figura 2.45*, podemos decir que el corto no parece afectar la retención, al menos durante el tiempo que se ha mantenido, salvo para los casos $n=3$. Reiteramos que estos electrodos son los más ensayados, pues la configuración de tres electrodos se ensayó en último lugar, habiendo los electrodos estado expuestos previamente a los test $n=4$ y $n=5$. Esta situación podría indicar que los electrodos han llegado o están próximos a retener sal de forma reversible, estando el valor de la *retención reversible* entre 1,6 y 4% (para $c_0=0,6 M$).

En los siguientes ensayos se pretende averiguar un poco más experimentando con configuraciones de dos electrodos a diferentes concentraciones iniciales c_0 . Esta configuración es la de mayor capacidad eléctrica, y por tanto de la que más retención cabría esperar.

2.5.4.2 Test a dos electrodos vs. concentración inicial.

Se ejecuta un ciclo de carga/descarga para cada configuración ensayada y con variación de la concentración inicial c_0 del agua de ensayo. Se probaron varias configuraciones a dos electrodos variando la separación entre los mismos, d . Las condiciones eléctricas para la carga de la celda se mantienen a 1 V-2 A en todos los ensayos. El tiempo que se mantiene la carga en la celda se aumenta a 250 segundos y después de ese lapso, al final del cual se toma la muestra de agua M_1 , se deja la celda en circuito abierto durante otros 240 segundos y se toma otra muestra, que denominaremos M_1' , que pretende comprobar la influencia de la situación de circuito abierto en la retención. Las muestras M_1' se toman durante los test realizados con los electrodos separados $d=1,35$ mm. No se toman muestras en corto, por lo que tras la toma de la muestra M_1' (o de la toma de M_1 si en el test no se registra M_1') se procede a la

descarga de la celda y su limpieza siguiendo el procedimiento de reposo en agua destilada indicado anteriormente. (**NOTA:** recordemos que tras la toma de una muestra la celda se rellena con el mismo volumen de agua a concentración inicial c_0).

Los resultados se muestran en las Figuras 2.46 y 2.47, en las que se ha aplicado la expresión (2.6) —recordamos que cambiada de signo— para el cálculo de las retenciones relativas mostradas.

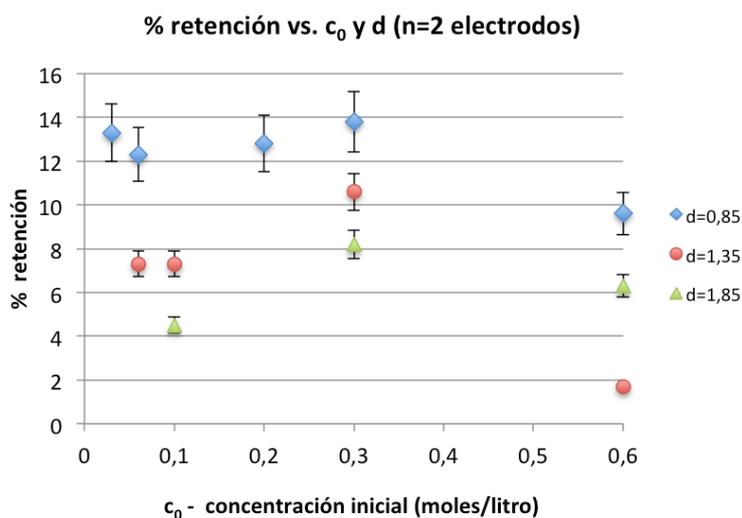


Figura 2.46. Retención relativa estimada para configuraciones de celda de dos electrodos a diferentes separaciones (d) y para distintas concentraciones iniciales (c_0). Experimentos realizados con el primer juego de electrodos (sin pasivar y con colectores de cobre en lomo, ver Fig.2.3-a).

Respecto a la retención tras la carga (Figura 2.46), puede observarse cómo hay una influencia de la separación d en la retención, mostrando que hay mayor retención a menor separación, con la excepción del ensayo [0,6 M $d=1,85$], que parece arrojar mejor retención que el [0,6 M $d=1,35$]: menos del 2% a la separación d menor frente al 6% a separación mayor. Dado que de los ensayos del apartado anterior mostraron una retención para 3 electrodos con $c_0=0,6$ M tendente a un valor cercano al 4% (Figura 2.44) pensamos que un 2% para dos electrodos a la misma concentración inicial es una cifra muy baja, dado que la capacidad eléctrica con dos electrodos es el doble que con tres (Figura 2.31), por tanto suponemos esta cifra como errónea, o al menos, no representativa de la tendencia observada del efecto de d en la retención. De hecho, como se verá a continuación, el valor de la retención aumentará para esta configuración del 2 al 4 % cuatro minutos más tarde mientras la celda se deja en circuito abierto (Figura 2.47).

Dado que la capacidad se mostró prácticamente invariable (a igual concentración inicial) dentro del rango de separaciones experimentadas (Figura 2.31), no parecía lógico pensar, al menos *a priori*, que d tuviese influencia en la retención. Sin embargo, como también se ha mostrado, d influye en la resistencia serie que presenta la celda, sobre todo a concentraciones por debajo de 0,3 M (Figura 2.33), lo que presumiblemente

resulta en una disminución del voltaje efectivo en la doble-capa eléctrica y como resultado una menor retención iónica.

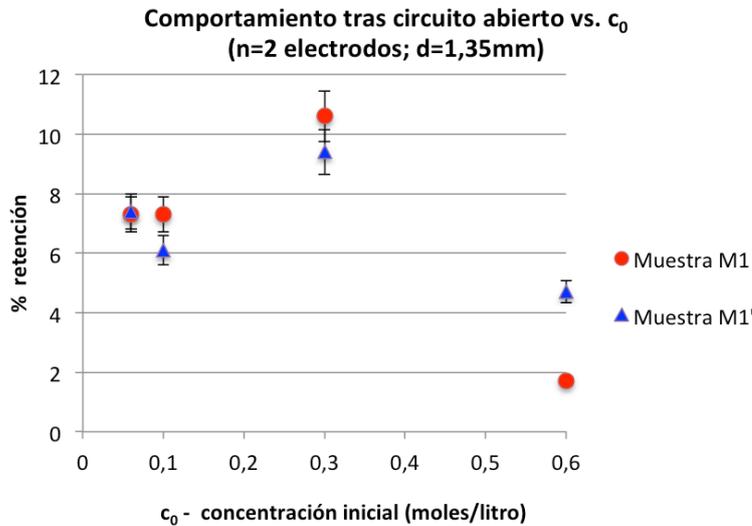


Figura 2.47. Comparación de retención entre muestras M_1 tomadas en carga (250 s) y muestras M_1' tomadas tras 240 s en circuito abierto (tras la carga). A bajas concentraciones la retención se mantiene o baja ligeramente. Sin embargo, a 0,6 M parece que los electrodos siguen reteniendo aun cuando la celda está en circuito abierto.

En la *Figura 2.47* puede observarse que tras 4 minutos en circuito abierto hay un mantenimiento o ligera bajada de la retención, excepto a la mayor concentración, donde parece que aumenta considerablemente. Esto es doblemente llamativo por el hecho de que, tras extraer la muestra M_1 la celda se rellena con agua a concentración inicial: si tras la carga de la celda no hubiese más actividad de ningún tipo, parece evidente que la muestra M_1' tendría, al menos, la concentración de partida parcialmente diluida por el resto de agua sobrante⁴⁶ tras la toma de M_1 , por lo que *la concentración de M_1' sería mayor que la de M_1* . El hecho de que sea menor indica que hay actividad de retención aún cuando la celda se deja en circuito abierto, al menos a concentraciones altas. Una movilidad limitada de los iones a estas altas concentraciones podría estar entre las razones de este comportamiento y debería experimentarse con distintos valores de la corriente de carga, haciéndola menor para favorecer una circulación más ordenada y progresiva de los iones del electrolito.

Para finalizar con estos test, se hizo una estimación de los miligramos de sal retenidos a los que correspondió cada test, teniendo en cuenta el volumen de agua en la zona activa entre los electrodos y asumiendo que toda ella muestra la misma concentración que la medida en la muestra M_1 . Como sabemos también la capacidad eléctrica de la celda en cada configuración y la masa del recubrimiento activo en los electrodos, se puede estimar un rendimiento de carga y una retención relativa a masa de los electrodos. Los datos se muestran en la *Tabla 2.9*, en la que se han calculado teniendo en cuenta que:

⁴⁶ A dos placas y separación 1,35 mm el volumen activo en la celda es de aproximadamente 40 ml, de los cuales se cogen 20 en la muestra M_1 .

- La cantidad de masa de $NaCl$, en moles, se calcula multiplicando el volumen efectivo (en ml) por la concentración inicial medida ($moles/litro$) y por el porcentaje de retención (en porcentaje normalizado a 100), con la correspondiente conversión de unidades. Se representa este cálculo en la expresión (2.7).
- Se usa la masa molar del $NaCl$ (58.443 mg/mol) para convertir moles a mg.
- Se usa la *constante de Faraday* ($96485,3\text{ C/mol}$) para convertir la cantidad de carga en la celda en moles (de electrones). La cantidad de carga en *Culombios* coincide numéricamente con la capacidad en *Faradios*, puesto que el voltaje de la celda es 1 V .
- Se aplica una minoración del volumen de agua disponible en la zona activa que forma el espacio entre los electrodos de aproximadamente un 30% respecto del volumen geométrico-teórico (comprobado empíricamente). La celda muestra un poco de pandeo en la zona central de los electrodos y además no se llena por completo la celda durante los experimentos para dejar una banda “seca” de seguridad en la parte superior de los electrodos, donde están adheridos los colectores de corriente (estos experimentos se realizaron con los electrodos no pasivados).
- La masa de recubrimiento para los dos electrodos empleados es de $m_{electrodos}=5,9\text{ g}$ y la superficie efectiva de los mismos $S_{electrodos}=380\text{ cm}^2$.
- La eficiencia de carga es la relación entre moles de electrones *cargados* en la celda y moles de sal retenida (2.8).
- Las retenciones relativas a electrodo corresponden a la cantidad de masa de $NaCl$ por unidad de masa de recubrimiento y de superficie de los electrodos, expresiones, es decir, $Ret_m = \frac{m_{NaCl}}{m_{electrodos}}$ y $Ret_s = \frac{m_{NaCl}}{S_{electrodos}}$.

$$mol_{NaCl} = vol_{ef}(ml) \cdot c_0\left(\frac{mol}{l}\right) \cdot Ret(\%) \cdot \frac{1}{10^5} \quad (2.7)$$

$$Eff_{e^-} = \frac{mole^-}{mol_{NaCl}} \quad (2.8)$$

vol_{ef}	c_0		Ret	mol_{NaCl}	m_{NaCl}	C	mol_{e-}	Eff_{e-}	Ret_m	Ret_s
Volumen efectivo	Conc. inicial		Retención	Cantidad NaCl		Capacidad y carga eléctrica de la celda	Efic. de carga	Retención relativa al electrodo		
	nominal	medida	Dif. con c_0	masa				mg/g	mg/m ²	
ml	mol/L		%	mol	mg	F	mol	e-/ión		
22	0,6	0,5641	9,6	1,19E-03	69,6	46,7	4,84E-04	0,4	11,80	1832
	0,3	0,309	13,8	9,38E-04	54,8	43,0	4,46E-04	0,5	9,29	1443
	0,2	0,1982	12,8	5,58E-04	32,6	41,0	4,25E-04	0,8	5,53	858
	0,06	0,0748	12,3	2,02E-04	11,8	36,0	3,73E-04	1,8	2,00	311
	0,03	0,0377	13,3	1,10E-04	6,4	33,5	3,47E-04	3,1	1,09	170
38	0,6	0,5819	1,7	3,76E-04	22,0	41,7	4,32E-04	1,1	3,72	578
	0,3	0,2994	10,6	1,21E-03	70,5	40,1	4,16E-04	0,3	11,95	1855
	0,1	0,1064	7,3	2,95E-04	17,2	32,9	3,41E-04	1,2	2,92	454
	0,06	0,0658	7,3	1,83E-04	10,7	30,8	3,19E-04	1,7	1,81	281
53	0,6	0,5819	6,3	1,94E-03	113,6	40,9	4,24E-04	0,2	19,25	2988
	0,3	0,2897	8,2	1,26E-03	73,6	39,8	4,12E-04	0,3	12,47	1936
	0,1	0,1061	4,5	2,53E-04	14,8	33,2	3,44E-04	1,4	2,51	389

Tabla 2.9. Estimación de la eficiencia electrónica y la retención relativa a la masa y superficie del electrodo. En rojo se han marcado resultados de test que parecen indicar que hay otros fenómenos implicados en la desalación además de la carga eléctrica en la celda. Valores de la eficiencia de carga eléctrica menores que uno significan que un electrón ha podido retener a más de un ión, situación imposible. En el caso ideal la eficiencia es 1, y en realidad siempre es mayor o mucho mayor que 1.

Como se muestra en los resultados de la *Tabla 2.9*, la mitad de los experimentos arroja valores de *eficiencia de carga menores que uno*, que significarían el improbable hecho de que la carga de cada electrón estuviese reteniendo una carga iónica mayor en valor absoluto. Ni qué decir tiene que esto es imposible, puesto que rompería, entre otros principios, el de *conservación de la carga*. La sospecha inicial acerca de los valores tan altos de retención obtenidos se ve confirmada, y todo parece apuntar que hay reacciones redox que tienen que estar influyendo en el proceso. Apoyando esta hipótesis, además de las figuras presentadas en la *Tabla 2.9* debemos recordar que, durante la ejecución de los test sobre estos electrodos (no pasivados), se registró corrosión en el ánodo (ver *Figura 2.3-b*), uno de los tipos de reacciones redox que, junto con la propia oxidación de los cloruros, están documentados en la bibliografía, como ya se mencionó en un apartado anterior (*2.5.2 Consideraciones sobre la determinación de la concentración*).

Finalmente, respecto a la parte de los resultados *que podría considerarse aceptable*, todos corresponden a concentraciones iniciales iguales o inferiores a *0,1 M*, salvo para un caso, experimentado con $c_0=0,6 M$ (mostrando un 1,7% de retención). Se resumen estos casos en la tabla siguiente (*Tabla 2.10*), entre cuyos datos puede verse que hay bastante buena coincidencia entre experimentos a misma c_0 incluso a distinto valor de d .

d	c₀		Ret	m_{NaCl}	Eff_e	Ret_m	Rets
mm		mol/litro	%	mg	-	mg/g	mg/m ²
d=0,85	0,06	0,0748	12,3	11,8	1,8	2,00	311
d=0,85	0,03	0,0377	13,3	6,4	3,1	1,09	170
d=1,35	0,6	0,5819	1,7	22,0	1,1	3,72	578
d=1,35	0,1	0,1064	7,3	17,2	1,2	2,92	454
d=1,35	0,06	0,0658	7,3	10,7	1,7	1,81	281
d=1,85	0,1	0,1061	4,5	14,8	1,4	2,51	389

Tabla 2.10. Extracto de la Tabla 2.9, de la que se han seleccionado los resultados que muestran eficiencia electrónica mayor que uno. Nótese que los resultados de experimentos a la misma concentración inicial c_0 , aún a separaciones distintas d , arrojan resultados muy similares (se han resaltado en la tabla con color)

Podemos entonces tomar los datos aceptables como referencias de desalación en estos experimentos, y usar medias de los valores que tenemos a igual concentración inicial, de manera que podríamos sugerir los datos de la *Tabla 2.11* como indicadores del desempeño desalador de los electrodos.

c₀	Eff_e	Ret_m	Rets
mol/l	-	mg/g	mg/m ²
0,03	3,1	1,09	170
0,06	1,75	1,91	296
0,1	1,3	2,72	422
0,6	1,1	3,72	578

Tabla 2.11. Estimación de la capacidad desionizadora de los electrodos. Para distintas concentraciones dentro del rango estudiado, en la tabla se muestran la eficiencia electrónica de carga (electrones/ión), la retención respecto a la masa del electrodo (la cantidad recubrimiento activo) y la retención relativa a la superficie del electrodo (en miligramos de sal retenidos por gramo y metro cuadrado respectivamente).

Si representamos estos datos frente a la concentración, podemos comprobar cómo son susceptibles de un ajuste logarítmico en todo el rango (*Figura 2.48-a* y *Figura 2.49-a*), y de un ajuste lineal para concentraciones bajas (*Figura 2.48-b* y *Figura 2.49-b*), ambos ajustes bastante buenos ($R^2 > 0,94$).

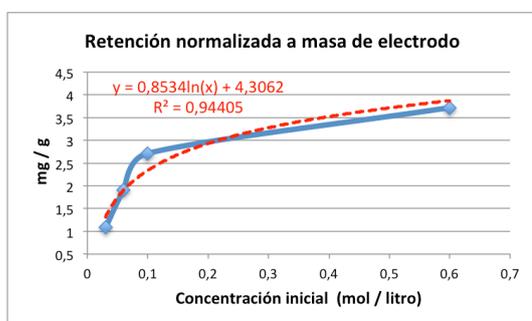


Figura 2.48-a. Ajuste logarítmico de la retención normalizada a la masa del electrodo frente a la concentración inicial para los datos de la Tabla 2.11.

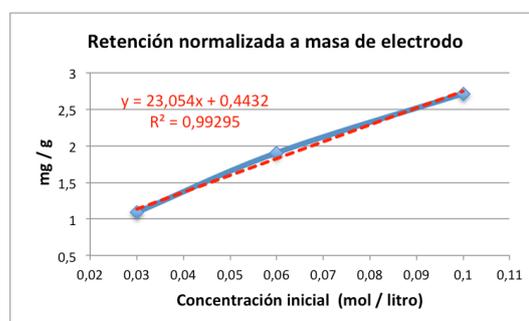


Figura 2.48-b. Ajuste lineal de retención normalizada a la masa del electrodo frente a concentración inicial a concentraciones bajas (Tabla 2.11)

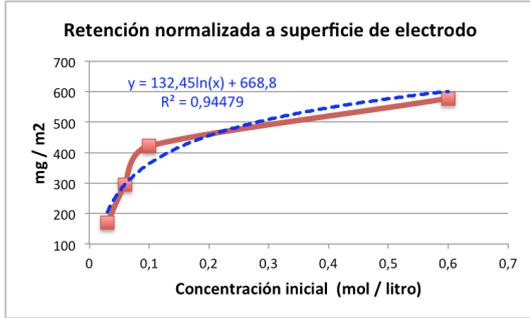


Figura 2.49-a. Ajuste logarítmico de la retención normalizada a la superficie de electrodo frente a la concentración inicial para los datos de la Tabla 2.11.

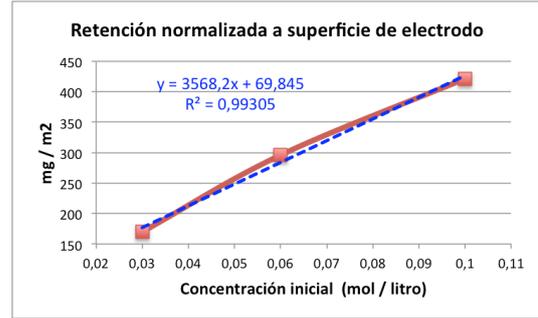


Figura 2.49-b. Ajuste lineal de la retención normalizada a la superficie de electrodo frente a concentración inicial para concentraciones bajas (Tabla 2.11).

Cabe comparar estos resultados, como hicimos con los eléctricos, con los que se presentan en la referencia [107] que, como se ha dicho, emplea el mismo tipo de electrodos. En dicha referencia se presentan análisis teórico/experimentales y los ensayos son realizados con disoluciones de NaCl 0,3 M y 0,6 M con resultados de desalación relativos a masa de electrodo que se muestran la *Tabla 2.12*. Como puede apreciarse, las cifras obtenidas en [107] son mucho mayores que las que hemos obtenido hasta el momento: en el caso directamente comparable ($c_0=0,6 M$) nosotros obtenemos una **Ret_m=3,72 mg/g** (*Tabla 2.11*) frente a los **22 mg/g** de los que se informa en la referencia citada (*Tabla 2.12*).

	$c_0=0,3M$	$c_0=0,6M$	
Ret _m (experimental)	24	22	mg/g
Ret _m (teórica)	25	24	

Tabla 2.12. Valores de retención informados en la referencia [107] para electrodos del mismo tipo que los empleados en este trabajo. Estos valores son mucho mayores de los obtenidos que los obtenidos en los experimentos de este trabajo.

Sin embargo, comparando nuestros resultados con otros en la bibliografía, por ejemplo, con los mostrados en la *Tabla 2.6*⁴⁷, no se aprecia una diferencia tan abultada, estando de hecho dentro de valores razonables, sobre todo teniendo en cuenta que nosotros hemos empleado disoluciones mucho más concentradas. Concretamente, los dos resultados *encuadrados en rojo* en la *Tabla 2.6* (*cf. supra*, esquina inferior derecha de la tabla) que documentan retenciones de 6,9 y 8,4 mg/g en disoluciones de 292 mg/l

⁴⁷ Recordamos que los resultados de la *Tabla 2.6* son *significativos* porque: *i)* emplean *materiales de carbono* en la constitución de los electrodos, especialmente dos casos con el mismo que el experimentado en esta tesis; *ii)* usan *disoluciones sintéticas mono especie de NaCl*, también como las empleadas en el presente trabajo; *iii)* aunque en general las concentraciones son menores o mucho menores, *existen algunos casos comparables* con las concentraciones que nosotros hemos experimentado, aunque sea a niveles de voltaje o material distintos. En todo caso, los resultados de esta tabla *representan un resumen de los hitos experimentales del estado del arte reciente*.

de NaCl utilizan el mismo tipo de material que nuestros electrodos (*Norit DLC*). Nótese que el voltaje de carga utilizado allí es de 1,2/1,4 V y que la disolución de test es mucho más diluida (292 mg/l NaCl \approx 0,005 M = 5 *milimolar*). También dentro de esta tabla vemos que otros materiales, a concentraciones similares a las más bajas empleadas aquí, consiguen desempeños no muy diferentes en mg/g. Resumimos la comparación de nuestros resultados con los casos seleccionados de la *Tabla 2.6* en la *Tabla 2.13*, en la que los resultados propios se han resaltado con fondo verde y se han ordenado las filas por concentración inicial empleada, de menor a mayor.

c_0		Ret_m	Vc	Material
mol/l	mg/L	mg/g	V	
0,005	292	6,9	1,2	Carbón activado Norit DLC
		8,4	1,4	
0,02	1170	13	1,4	Carbón activado comercial
0,03	1753	1,09	1	Carbón activado Norit DLC
0,05	3000	1,7	1,2	<i>Nano-tubos de carbono.</i>
0,05	2922	3,72	1,5	<i>Aerogel de carbono</i>
0,06	3506	1,91	1	Carbón activado Norit DLC
0,1	5844	2,72	1	Carbón activado Norit DLC
0,1	5844	4,3	1	<i>Fibras de carbono activado</i>
0,6	35065	3,72	1	Carbón activado Norit DLC

Tabla 2.13. Comparación de los resultados de desalación obtenidos preliminarmente en esta tesis (fondo verde) con un conjunto de los más significativos que se encuentran en la bibliografía especializada (ver *Tabla 2.6*).

2.5.4.3 Test con concentración determinada por evaporación del agua en muestra.

Además de la metodología de análisis de muestras mediante sensor de cloruros, análisis —reiteramos— facilitados por el *INCAR*, durante esta tesis se ensayó otro método experimental para la estimación de la cantidad de sal en las muestras, sobre todo con el objetivo de probar la viabilidad de un método alternativo e independiente. Este consiste en la pesada del residuo seco de la muestras de agua según el siguiente procedimiento:

- Durante el experimento se toma(n) la(s) muestra(s) de la forma habitual, excepto que para cada una se toma un volumen mayor que permita la realización de varias pesadas. Típicamente, una muestra tiene 60 cc lo que permite dividirla en un número determinado de volúmenes controlados, por ejemplo 6 volúmenes de 10 cc.
- El volumen de cada partición de la muestra tomada se mide con una pipeta de laboratorio y se introduce en un vaso de precipitados de 25 cc. El volumen de cada partición puede hacerse dependiente del rango de concentración de la muestra,

aumentándolo a menor concentración para aumentar el diferencial *masa incógnita* frente a la *masa de la tara*. No obstante, durante los experimentos de evaluación del método, se ha comprobado que la toma de 4-5 particiones de 10 ml por muestra es suficiente para conseguir un error aceptable, de entre el 0,5 y el 0,7 % para concentraciones en los rangos 0,3-0,6M y 0,2-0,1M respectivamente (ver *Apéndice 7.2 Dispersión de las mediciones de concentración mediante pesadas*).

- El conjunto de vasos conteniendo las particiones de cada muestra se introducen en un horno a 60-70 °C durante 12 horas, habiéndose comprobado que, tras ese tiempo, las muestras están totalmente⁴⁸ secas (*Figura 2.50*).
- Tras dejar enfriar los contenedores lentamente dentro del horno hasta temperatura ambiente, se recogen en una caja para aislarlas del aire ambiental⁴⁹ y se pesan inmediatamente por separado en una balanza analítica. Previamente se hicieron series de pesadas de los vasos contenedores para establecer la tara, y de hecho, varios tuvieron que ser desechados por presentar irregularidades *repetidas* en las pesadas de evaluación. La cantidad de sal resulta de restar al peso del contenedor con la partición de la muestra seca el peso del propio contenedor. La medida resulta de hacer la media de todas las particiones de cada muestra. Como se muestra en el *Apéndice 7.1 Errores en medidas de masa, volumen y concentración*, la desviación estándar de las medidas así realizadas oscila entre el 0,5 y el 0,7%.
- Una vez realizadas las medidas, los vasos se lavan y se secan con aire durante unos minutos y vuelven a estar listos para su uso⁵⁰.

De esta manera se hicieron diversos test de desalación en los que se tantearon variaciones sobre la corriente y el voltaje de carga. Dado que el mayor problema de este método de medida de concentración es que necesita un volumen sustancial de cada muestra para estos test se configuró la nueva celda CDI con $n=2$ electrodos a separación $d=1,35$ mm. Con esta configuración el volumen total efectivo de agua en la celda es de 64 cc, suficiente para la toma de una muestra de 60 cc.

⁴⁸ En los tests de evaluación se comprobó que no hay diferencia de peso entre las muestras si se hornean 12 o 24 horas para eliminar el agua de la muestra.

⁴⁹ Aislarlas mínimamente y pesarlas inmediatamente responde a evitar, en lo posible, la formación de carbonatos u otras sales, o una rehidratación que, tras el secado del residuo puede darse por exposición al aire ambiental, mucho más húmedo —y potencialmente cargado de *agentes reactivos*— que el entorno del horno del que salen las muestras.

⁵⁰ También se realizaron pesadas de las taras de los vasos después de usarlos y limpiarlos, comparando su valor con las pesadas iniciales, anteriores a cualquier uso. De esta manera se comprobó que el proceso de limpieza no afectará al peso del vaso en el siguiente experimento.



Figura 2.50. Vasos de precipitados con residuo seco de NaCl tras la evaporación del agua de la muestra en un horno a 60-70 °C. Cada muestra de un experimento se evalúa con cuatro o cinco pesadas del residuo seco, cada una correspondiente a 10 cc del agua de la muestra.

En la mayoría de los casos se realizaron los test tomando una sola muestra a un tiempo determinado, dependiente de la corriente de carga, pero también se hicieron unos pocos test de comprobación de saturación de electrodos a diferentes corrientes de carga (*Figura 2.51*). En estos test, durante los que se mantiene la carga en la celda en todo momento, se recoge una muestra cada cierto tiempo, y el volumen que se desaloja se rellena automáticamente desde el depósito de agua de aporte. Los datos obtenidos sugieren unos resultados de saturación repetibles y de apariencia coherente (*Figura 2.51*), si bien, como se ilustra en la *Tabla 2.14* (*cfr. infra*) —en la que se resumen todos los test realizados por este procedimiento y que son analizados según los criterios que ya se han explicado en el apartado anterior— dichos resultados no son necesariamente atribuibles al fenómeno de la doble capa. Los cálculos presentados en la *Tabla 2.14* tienen en cuenta los siguientes factores que son diferentes respecto a los valores con los que se confeccionó la *Tabla 2.9*, puesto que corresponden al segundo juego de electrodos/urna experimentados:

- La masa de los electrodos (recubrimiento activo) en este caso es de $m_{\text{electrodos}}=4,4 \text{ g}$.
- La superficie activa de los electrodos en este caso es de $250 \times 190 \text{ mm}^2$ ya que con la nueva urna y los nuevos electrodos pasivados el agua cubre por completo la superficie activa.
- El volumen efectivo de agua en la celda para la configuración que se ha utilizado ($n=2$, $d=1,35$) es de 64 cc correspondientes a la superficie activa definida en el punto anterior por la separación .

En dicha *Tabla 2.14*, al igual que en el caso anterior, se marcan en rojo los resultados que claramente evidencian una desalación no debida exclusivamente a la carga eléctrica

en la celda. Incluso se señala un caso (0,3M-2A) en el que parece que, a pesar de que Eff_e es ligeramente superior a la unidad (1,04), la capacidad eléctrica medida es mucho mayor que la canónicamente reconocida (68 F frente a alrededor de 40 F), lo que indicaría también una presencia de reacciones redox. En cualquier caso se pueden dar como datos *indicativos* alrededor de un 4% de retención en concentraciones iniciales del rango de 0,3M y de *entre el 3,5 y el 7%* para concentraciones iniciales de 0,1M (Tabla 2.15).

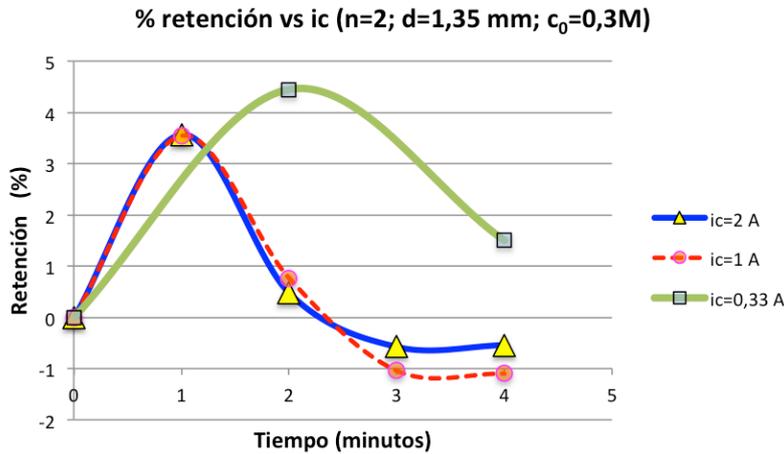


Figura 2.51. Saturación de los electrodos al cabo de 1 minuto (1 y 2 A) y de 2 minutos (0,33 A). Curiosamente no parece haber diferencia entre los test realizados a 1 y 2 A de corriente de carga. Sin embargo, a 0,33 A el tiempo claramente se duplica, y la retención es ligeramente superior (aproximadamente la misma teniendo en cuenta el error de la medida).

V_c	i_c	c_0		Ret.	Masa NaCl		Capacidad / carga celda			Eff_e	Ret _m	Ret _s
		nominal	medida				C	Q	mol _e			
V	A	mol/L		%	mol	mg	Faradios	Culombios	mol	e-ión	mg/g	mg/m ²
1	0,33	0,6	0,6043	6,8	2,63E-03	154	50,8	50,8	5,27E-04	0,20	34,9	3236
1	2	0,3	0,2944	3,6	6,78E-04	40	68	68	7,05E-04	1,04	9,0	835
1	1		0,2879	3,5	6,45E-04	38	28	28	2,90E-04	0,45	8,6	793
1	0,33		0,2968	4,4	8,36E-04	49	45	45	4,66E-04	0,56	11,1	1028
1			0,2988	9	1,72E-03	101	37,6	37,6	3,90E-04	0,23	22,9	2118
1,2			0,2908	4	7,44E-04	44	63,6	76,32	7,91E-04	1,06	9,9	916
1			0,0988	7	4,43E-04	26	40	40	4,15E-04	0,94	5,9	545
1	0,1	0,0988	3,4	2,15E-04	13	38,6	38,6	4,00E-04	1,86	2,9	265	
1		0,0989	6,9	4,37E-04	26	43,5	43,5	4,51E-04	1,03	5,8	537	
1		0,0989	2,9	1,84E-04	11	38,4	38,4	3,98E-04	2,17	2,4	226	

Tabla 2.14. Experimentos cuyas muestras se procesaron por el método de secado y pesado de volúmenes precisos del agua. Se probaron variaciones sobre la corriente de carga (i_c) y el voltaje de la celda (V_c). En rojo, resultados imposibles de explicar sin la intervención de mecanismos paralelos a CDI (reacciones redox).

c_0	V_c	i_c	Ret_m	Ret_s
mol/l	V	A	mg/g	mg/m ²
0,3	1	2	9	835
	1,2	0,33	9,9	916
0,1	1	0,33	2,4 a 5,8	226 a 537

Tabla 2.15. Resumen de indicadores de desalación aceptables de los experimentos de la Tabla 2.14.

2.5.5 Test dinámicos (caudal constante no nulo).

Con la confección de la nueva urna estanca (Figura 2.6) y el segundo juego de electrodos —con pasivado y colectores de corriente mayores y aislados (Figura 2.4)— se realizaron principalmente ensayos de tipo dinámico, dada la posibilidad de sumergir completamente los electrodos y hacer circular agua a través de la celda. Idealmente, un ensayo o test definido por un protocolo determinado —según los valores de V_c , i_c , c_0 , configuración de la celda (n,d), caudal y temporización del ciclo de carga/descarga— debería repetirse posteriormente tratando de verificar la repetibilidad de sus resultados. Dada la metodología que tenemos para el análisis de muestras y la variabilidad posible de las condiciones de test esta tarea resulta ingente por el elevado número de muestras que habría que procesar. Por otro lado, reiteramos que no es el objetivo de esta tesis y por tanto, los resultados que se reproducen a continuación, al igual que los mostrados en el apartado anterior, han de tomarse como *indicativos* del comportamiento de la celda.

Se realizaron algunos test con recirculación del agua (*batch mode*) para observar la saturación de los electrodos. En la Figura 2.52 pueden verse dos test que presentaron resultados significativos a dos concentraciones en los extremos del rango experimentado. Como puede apreciarse, los resultados de ambos experimentos son bastante homogéneos, presentando un aumento de retención durante los 2-3 primeros minutos de carga y mostrando saturación a partir del minuto 3-4. En el tiempo que se deja la celda en circuito abierto hay una clara bajada de la capacidad de retención debida a la saturación en ambos experimentos, sin embargo, tras el corto solo el experimento a $c_0=0,06 M$ muestra una devolución de sal, mientras que, en el caso $c_0=0,6 M$ parece que hay un repunte, o al menos mantenimiento de la adsorción. Este comportamiento se ha encontrado en una buena parte de los ensayos a concentraciones altas (0,3/0,6 M).

El grueso de la experimentación en condiciones dinámicas se realizó con ensayos a caudal constante de un solo paso. En la Figura 2.53 se muestran dos test, el que se hace a $c_0=0,3M$ presenta de nuevo un comportamiento coherente con lo que se espera observar en CDI, mientras que el caso a $c_0=0,6M$ muestra de nuevo un incremento de la adsorción

tras el corto. En cualquier caso, como se vio con anterioridad, los porcentajes de retención mostrados para el caso $c_0=0,6M$ se muestran demasiado altos, sugiriendo de nuevo una actividad redox en la celda. Sin embargo, el caso $c_0=0,3M$ parece dentro de los márgenes ya comprobados durante los experimentos estáticos (4% de retención).

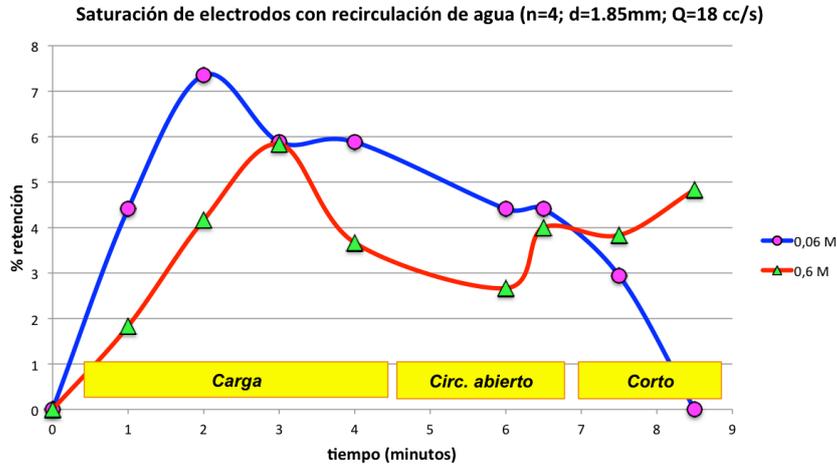


Figura 2.52. Test con recirculación del agua de aporte (batch mode). El comportamiento del caso $c_0=0,06M$ es casi modélico del comportamiento CDI. Sin embargo, a $c_0=0,6M$ existe paradójicamente un aumento de retención tras el corto.

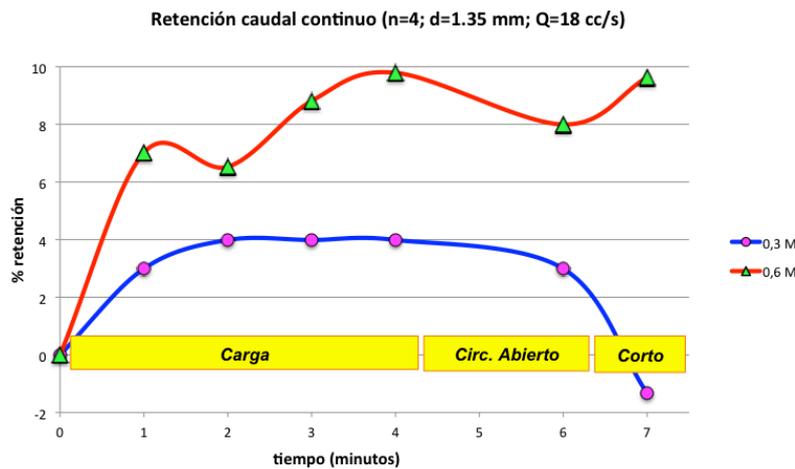


Figura 2.53. Test a caudal constante de un solo paso ($Q=18$ cc/s). El caso 0,3M muestra una curva coherente con lo que cabe observar en CDI. El caso 0,6M muestra retenciones muy altas y vuelve a indicar adsorción de sal incluso tras el corto.

Otro par de ensayos significativos se muestran en la *Figura 2.54*, ambos realizados a $c_0=0,1M$ pero con variación sobre la corriente de carga. Se compara el caso de $i_c=2$ A — que es el valor por defecto con el que se realizan todos los ensayos— con $i_c=1$ A. En este caso se bajó el caudal a $Q=1,5$ cc/s y los resultados de los dos test muestran un perfil muy similar, destacando el hecho de que la corriente de carga menor provoca una mayor retención. Este hecho sugiere que el valor de la corriente de carga influye sobre la movilidad de los iones del electrolito, de manera que, una corriente demasiado alta puede ser contraproducente produciendo *embotellamiento iónico* en el seno del electrolito. Corrientes más bajas podrían resultar en una circulación más *ordenada y progresiva* de los iones, mejorando, pues, su movilidad y afectando positivamente a la captura iónica.

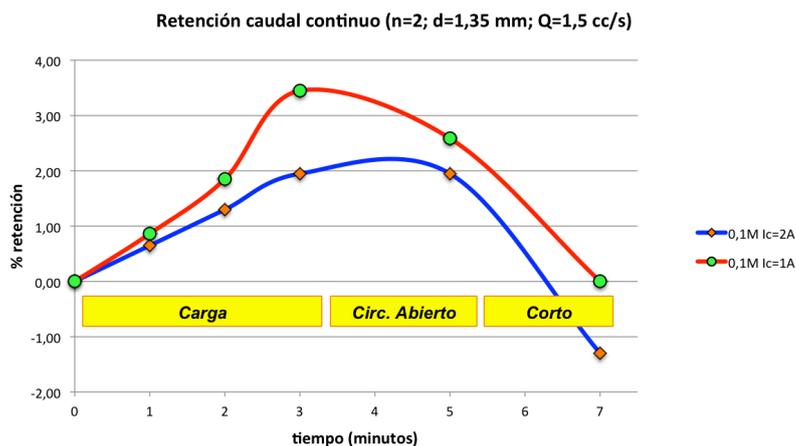


Figura 2.54. Test a caudal constante de un solo paso a diferente corriente de carga mostrando que no necesariamente se consiguen mejores retenciones a mayor corriente de carga.

2.5.6 Comportamiento del pH y la conductividad durante la experimentación

Para finalizar, queremos ilustrar el comportamiento de la *conductividad eléctrica* y el *pH* durante la ejecución de los test dado que es información que nos es provista en los análisis realizados por el *INCAR*. Así, en la *Figura 2.55* mostramos la evolución de estas dos magnitudes para dos casos a $c_0=0,3M$ y diferente corriente de carga. En ella puede verse de nuevo que la corriente de carga menor (1 A) produce la mayor bajada de conductividad al mismo tiempo que la menor variación de pH durante el experimento. En cualquier caso, nótese cómo el pH varía en gran medida a lo largo de los test, con una *tendencia cualitativa muy similar*: al principio de la carga tiende a bajar un poco o mantenerse, para a continuación subir durante el proceso de carga. Durante el circuito abierto continúa bajando, tendencia que se mantiene en el corto. Como puede apreciarse, en estos dos test el pH se ha movido entre los extremos (4,5-8) para $i_c=1$ A y (5,5-11) para $i_c=2$ A. Estas variaciones de pH, como se dijo con anterioridad, están relacionadas con la reactividad superficial de los electrodos y no pueden desdarse, puesto que los resultados mostrados de conductividad habrían de corregirse con estas desviaciones de pH para poder relacionar correctamente conductividad y concentración (independientemente de que esta provenga exclusivamente del mecanismo de CDI o además tenga una proporción debida a mecanismos redox o de otro tipo).

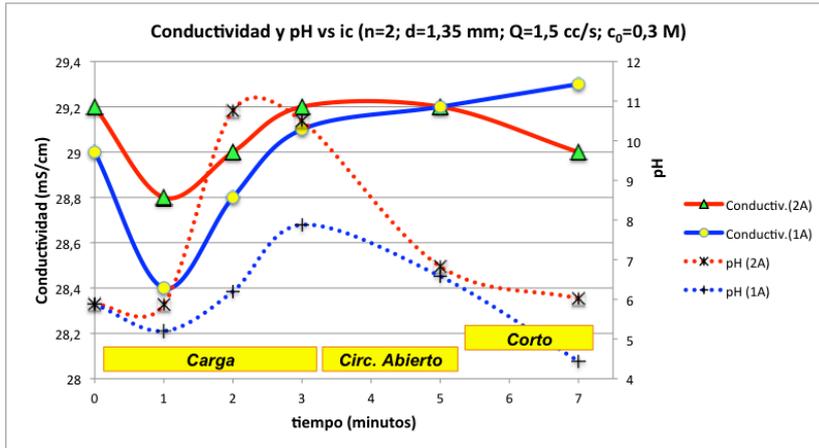


Figura 2.55. Dos ensayos mostrando la evolución de la conductividad y del pH. Nótese que a mayor corriente la variación del pH es mucho más acusada. Las curvas de conductividad son similares a la de la Fig. 2.40 aunque no muestran retorno de sal durante el cortocircuito.

Para concluir este capítulo mostramos la tendencia de variación de pH para distintas concentraciones, voltajes de celda y corrientes de carga. En la *Figura 2.56* se dan los resultados para una variedad de test realizados, diferenciados en las *Figuras 2.57* y *2.58* según concentración para una mejor visualización.

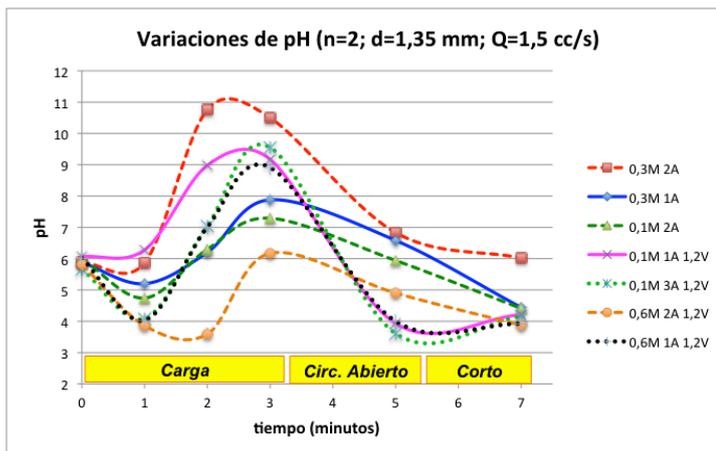


Figura 2.56. Variaciones del pH a lo largo de los experimentos a caudal continuo de un solo paso. Esta figura se desdobra en las dos siguientes, Figuras 2.57 y 2.58.

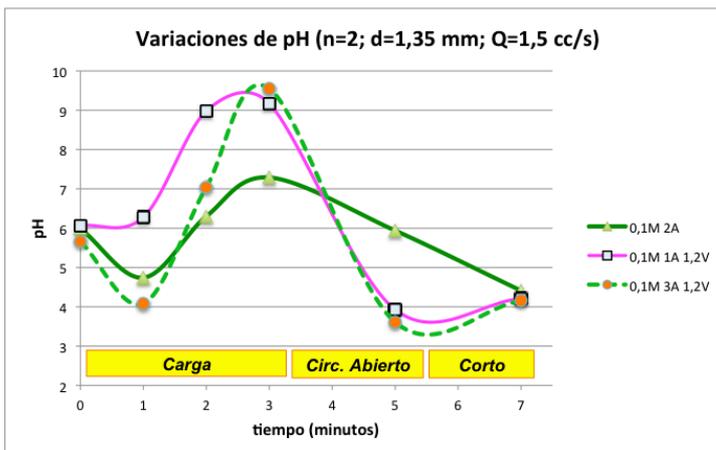


Figura 2.57. Variación del pH en experimentos de caudal constante de un solo paso a c₀=0,1M. Mayor voltaje de celda provoca mayor cambio en el pH.

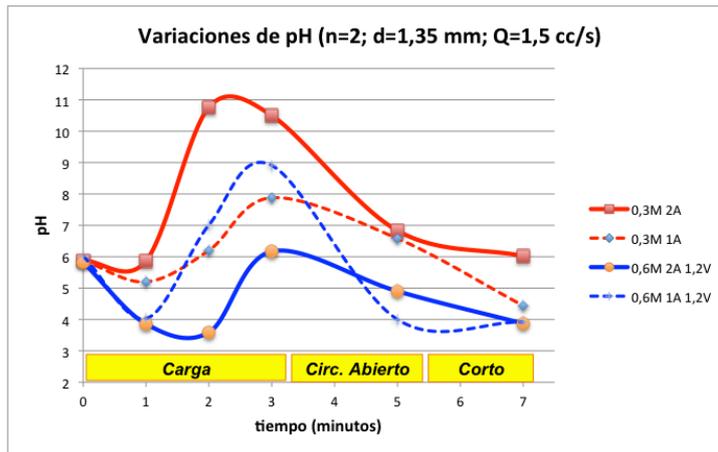


Figura 2.58. Variación del pH en experimentos de caudal constante a $c_0=0,3M$ y $c_0=0,6M$. La tendencia general, como en los casos anteriores, es de subir durante la carga y bajar durante el circuito abierto y el corto.

Los datos mostrados confirman la gran variabilidad que experimenta el pH a lo largo de cada ensayo y por tanto los inconvenientes ya citados en un apartado anterior (2.5.2, *Consideraciones sobre la determinación de la concentración*) acerca de la estimación de la concentración indirectamente a través de la medida directa de la conductividad. Sería necesaria la realización de más test a concentraciones más bajas —en el rango $0,01-0,1 M$ — y con diferentes y menores corrientes de carga para dilucidar si este comportamiento se produce en condiciones de poco contenido iónico y baja corriente. En el caso de que no se detectaran tan altas variaciones de pH se podría acudir a la conductividad como herramienta para la determinación de la concentración, habilitando una metodología mucho más ágil para la medida de la capacidad desionizadora de los electrodos.

3

Convertidor DC/DC y circuito electrónico de control

3 Convertidor DC/DC y circuito electrónico de control.

3.1 Planteamiento general.

Como ya se ha dicho, uno de los aspectos más interesantes de CDI es la posibilidad de reutilizar la energía almacenada en las celdas o módulos capacitivos una vez transcurrida la *fase de desionización*. Tras esta fase comienza la *fase de limpieza* de los módulos que se verifica mediante la descarga de la energía eléctrica almacenada en los mismos, realizada dicha descarga tradicionalmente (en la literatura) mediante el cortocircuitado de los terminales eléctricos con la consiguiente pérdida o disipación de la energía contenida. El uso regenerativo consiste en, lejos de perder esa energía, utilizarla para la carga de otros módulos que comienzan su fase de desionización. En otras palabras, la utilización de módulos *en pareja* con sus fases de funcionamiento alternadas, de manera que uno (en fase de limpieza o descarga eléctrica) surta de energía al otro (en fase de desionización o carga eléctrica).

En la *Figura 3.1* se muestra un ejemplo de aplicación de este principio regenerativo a un sistema compuesto por cuatro módulos CDI, aunque el principio es aplicable a cualquier número de módulos que se añada a la cadena, y de hecho, una aplicación industrial requeriría un gran número de módulos. Así, un cálculo rápido basado en los resultados de desalación obtenidos con los módulos experimentales construidos en esta tesis —y descritos en el capítulo anterior— podría especular de manera conservadora con un 2% de desionización a partir de una disolución de aporte de concentración inicial $c_0=0,3M$ (17.500 ppm aprox.), porcentaje que, de mantenerse continuamente (según la concentración del agua en proceso va disminuyendo), supondría que son necesarias $100/2=50$ etapas o módulos en cadena para desionizar completamente el agua aportada.

Podemos atenernos a otro cálculo basado en la cantidad de sal (iones) de un litro de disolución de $NaCl$ de concentración $0,06M$ (3.500 ppm aprox.) y calcular su equivalente electrónico en moles eléctricos (usando la constante de Faraday y asumiendo una correspondencia 1:1, es decir, una *eficiencia de carga* unitaria) para a continuación considerar la capacidad a que equivalen respecto a la capacidad medida a los módulos experimentales realizados (32 F para $0,06M$). Considerando que estos módulos se cargarían a 1,2 V como máximo el cálculo presentado arroja que resultarían necesarios 146 de ellos para desionizar totalmente el agua de aporte (1 litro, recordemos). Ambos casos nos recuerdan lo importante que es la escalabilidad del sistema según las

necesidades y que, en cualquier caso, es necesario un número de módulos más o menos alto para satisfacerlas.

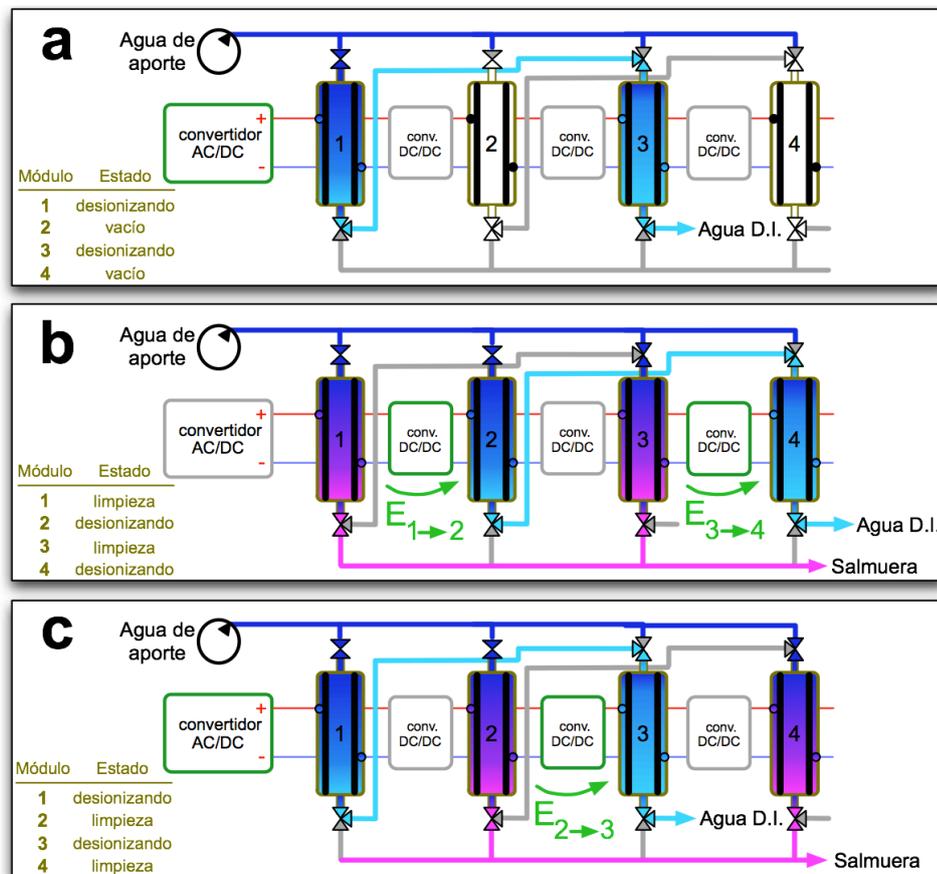


Figura 3.1. Fases de funcionamiento de un sistema regenerativo de 4 módulos o celdas CDI. Ver texto para detalles.

De esta manera, el esquema presentado en la *Figura 3.1* muestra un posible funcionamiento de un sistema de desalación CDI con regeneración energética sobre un número arbitrario de módulos *encadenados* (4 en la figura) y que permite el proceso del agua de una manera continua. En esta figura se muestran tres fases de funcionamiento desde que se inicia el proceso:

1. En *Fig.3.1-a* el sistema arranca y se cargan eléctricamente desde la fuente primaria los módulos 1 y 3 (vía el convertidor *AC/DC*) que comienzan su fase de desionización. El agua de aporte se provee al módulo 1 (desde la bomba de circulación a través de la válvula de entrada del módulo) estando el 3 en cadena con el 1 y recibiendo el agua ya parcialmente desionizada por lo tanto. En un sistema real habría más módulos en cadena siguiendo el mismo patrón, recibiendo el agua parcialmente desionizada por el módulo previo de esta cadena. Los módulos 2 y 4 están vacíos y desconectados (se suponen inicialmente limpios).

2. (Fig.3.1-b) Una vez que termina la fase mostrada en (a) de la Fig.3.1 los módulos 1 y 3 que han estado desionizando comienzan su fase de limpieza y transfieren su energía según se van descargando a los módulos 2 y 4 ($E_{1\rightarrow 2}$ y $E_{3\rightarrow 4}$ en la figura), que comienzan su fase de desionización y están en carga y encadenados de la misma manera que están 1 y 3, por lo que el agua se aporta al módulo 2. Nótese que la limpieza en 1 y 3 se realiza con la misma agua de aporte.
3. (Fig.3.1-c) Una vez los módulos 2 y 4 han terminado su fase de desionización entran en fase de limpieza. Asimismo los módulos 1 y 3 estarán limpios y podrán comenzar una nueva fase de desionización. El módulo 1 aceptará energía de la fuente primaria y el 3 recibirá en este caso la energía del 2 ($E_{2\rightarrow 3}$ en la figura). En un caso real, el módulo 4 cedería su energía al siguiente en una cadena más larga. A partir de aquí el sistema funciona alternando el estado anterior (punto 2) con este (punto 3).

Con esta lógica de funcionamiento, la fuente primaria solo provee energía a los módulos que inicialmente lo precisen y también compensa las pérdidas de energía en la transferencia entre módulos, asegurando la completa carga de cada uno hasta el voltaje máximo nominal una vez que la transferencia desde el módulo anterior en la cadena se ha agotado. También sirve energía al módulo inicial de la cadena cuando precisa ser cargado, como se indica en la Fig.3.1-c, aunque también sería posible redirigir a este módulo inicial la energía del último módulo en la cadena.

En esta operativa sugerida es evidente la necesidad de un sistema de control para la gestión de todos los elementos implicados en el sistema: actuación de válvulas hidráulicas de doble y triple vía, acción de la bomba impulsora y control del caudal, secuenciación del funcionamiento de los convertidores DC/DC, seguimiento de las variables monitorizables (como conductividad, pH, temperatura...) y temporización de todos los elementos sensores/actuadores fundamentalmente. De manera gráfica se sugiere en la Fig.1.27 este sistema de control (*Control de Proceso*) pero no hemos querido incluirlo en la Fig. 3.1 por economía visual y por no ser esa la finalidad de dicha figura.

Un solo dispositivo microcontrolador podría hacerse cargo de toda la *orquestración* del sistema, pero lo que parece más importante —en cuanto a costes— es que el número de convertidores DC/DC que se encargan de la transferencia energética entre unos módulos y otros puede llegar a ser alto, por lo que es imperativo que el diseño de este

elemento esté regido por los principios de sencillez y economía, además, claro está, de cumplir con las necesidades que esta aplicación específica requiere, que son:

- Un buen rendimiento en un rango de voltajes de funcionamiento de entre 1 voltio y algunas decenas de voltios. Como recordamos de capítulos anteriores, el módulo o celda CDI puede estar compuesto por el agrupamiento de varias placas/electrodos lo que resulta en que el voltaje funcional límite del módulo sea mayor cuanto mayor es el número de placas. En [117] se presenta un límite de 25 a 30 placas antes de que los problemas de equalización del voltaje en el módulo se hagan patentes, por lo que asumimos de 25 a 30 voltios para el extremo superior del rango de voltajes de funcionamiento del convertidor.
- La corriente que maneje el convertidor ha de ser limitada puesto que la necesidad de bajos voltajes hace aumentar las pérdidas con la corriente en las etapas de potencia. Es decir, la potencia que ha de manejar el convertidor es baja.
- Capaz de operar con voltajes de entrada y salida variables. Recordemos que la entrada del convertidor *verá* un voltaje decreciente (el del módulo que actúa como fuente de energía) y el convertidor producirá un voltaje creciente a su salida (superior al del módulo que está cargando y actúa como receptor de energía).

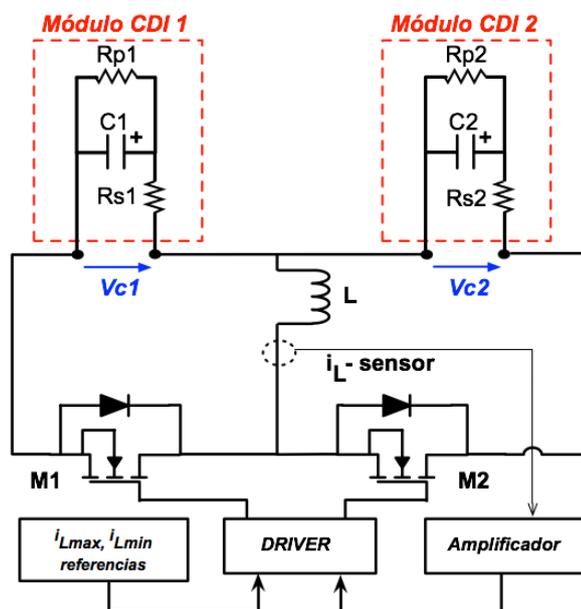


Figura 3.2. Esquema del convertidor reductor/elevador(buck/boost) utilizado en este trabajo como medio para transferir la energía entre dos módulos CDI. El control por histéresis limita la corriente por la bobina comparando el valor del sensor con las referencias de corrientes máxima/mínima permitidas y actuando sobre el estado de los transistores convenientemente.

Para la tesis que aquí presentamos se ha elegido una topología para el convertidor DC/DC como la presentada en [118] que corresponde a un reductor/ elevador con control por histéresis de corriente (*Figura 3.2*). En dicho trabajo se documentan y acreditan los argumentos de selección de este tipo de convertidor DC/DC para la transferencia

energética entre dos módulos CDI. Esta tipología o diseño de convertidor, además de cumplir con las necesidades recién mencionadas también es destacable porque:

- Es económico en componentes, pues el convertidor requiere solo dos transistores y una bobina. Esto aporta además sencillez en el control del convertidor (control por medio del estado de solo dos transistores).
- Provee control sobre la corriente en la bobina en todo momento comparando la señal de un sensor con los valores de referencia que son los que se permiten como mínimo y máximo en la bobina.

Se describe a continuación este elemento y el modo de operación de su control.

3.2 Convertidor DC/DC con control por histéresis de corriente.

Podemos definir la versión más reducida de sistema *CDI* con recuperación energética como aquella que tiene dos módulos *CDI* interconectados a través del convertidor *DC/DC* presentado en el apartado anterior, como se muestra en la *Fig. 3.2* o en la *Figura 3.3*, donde se ha simplificado la representación y se han añadido las corrientes que operan en uno u otro momento en el circuito.

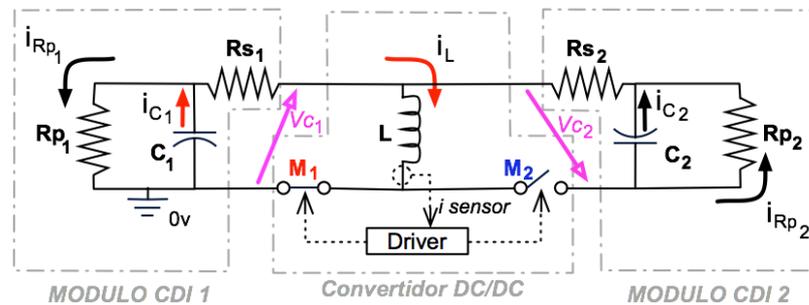


Figura 3.3. Circuito equivalente simplificado para el convertidor DC/DC con dos módulos CDI. Este es el sistema mínimo de desionización capacitiva con recuperación energética (dos módulos y un convertidor).

La topología del convertidor, como se ha dicho, corresponde a un reductor/elevador (*buck-boost* en inglés) que funciona a frecuencia variable, y que utiliza dos *MOSFET* (*MOSFETs* M_1 y M_2 en *Figs. 3.2* y *3.3*) y una bobina (L) con un sistema de control (*driver*) que produce la conmutación en función del valor de la corriente en la bobina. Dicha corriente es limitada entre dos valores, uno inferior y uno superior (i_{Lmin} , i_{Lmax}), cada uno de los cuales determina un estado de la conmutación de los *MOSFET*, siendo el estado de ambos siempre complementario. Los valores (i_{Lmin} , i_{Lmax}) condicionan de manera fundamental la eficiencia del sistema ya que son fuente de pérdidas de conducción y conmutación como se verá más adelante. La forma de la corriente por la

bobina para un ciclo de funcionamiento del convertidor se muestra en la *Figura 3.4*, donde se señala en distinto color la que atraviesa cada transistor, correspondiendo el color rojo a M_1 y el azul a M_2 . En las siguientes *Figuras 3.5* y *3.6* se muestra la corriente que ve cada transistor y en el recuadro de cada figura la forma de onda de corriente correspondiente a varios ciclos de funcionamiento.

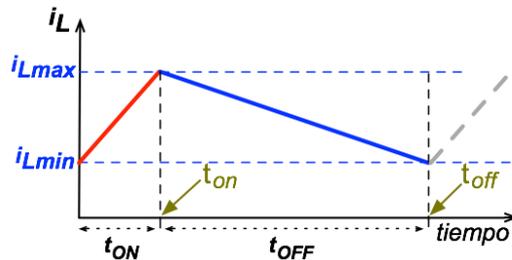


Figura 3.4. La corriente por la bobina está limitada por los valores máximo y mínimo. Un comparador activa el cambio de estado de conducción de los transistores del convertidor cuando se alcanzan dichos valores límite.

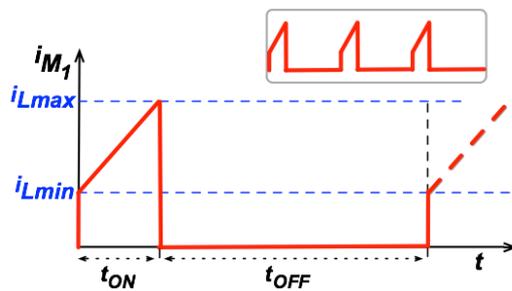


Figura 3.5. Corriente en el transistor M_1 y en el recuadro forma de onda para varios ciclos. Como se puede observar, t_{ON} se define como el tiempo durante el que M_1 está conduciendo.

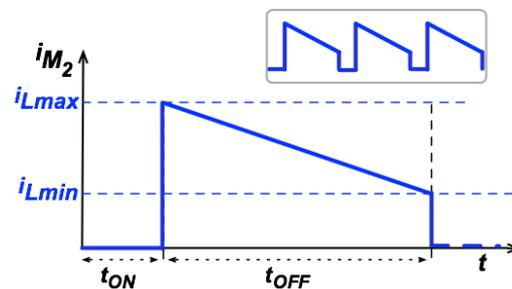


Figura 3.6. Corriente en el transistor M_2 y en el recuadro forma de onda para varios ciclos. Como se puede observar, t_{OFF} se define como el tiempo durante el que M_1 NO está conduciendo pero sí lo hace M_2 .

Por tanto, el convertidor intermedia entre dos módulos *CDI*, uno de los cuales (módulo 1) actúa como *fuentes* u *origen* (de carga o de energía) y el otro (módulo 2) como *sumidero* o *destino*. A los módulos también se les puede denominar sencilla y convencionalmente como módulo de *entrada* al módulo 1, y módulo de *salida* al módulo 2. El convertidor toma el voltaje de *entrada* del módulo 1 (V_{c1} en *Figura 3.7*) lo que produce su descarga y genera un voltaje de *salida* en el módulo 2 (V_{c2} *Figura 3.8*) que produce su carga. Dado que V_{c1} y V_{c2} cambian continuamente *no existe un punto de funcionamiento estacionario* para este convertidor, y por tanto no trabajará a frecuencia constante. Durante la transferencia energética del módulo 1 al módulo 2 las pérdidas globales son dependientes de los parámetros eléctricos de los módulos (R_S , R_P , C) y de la

corriente que maneja el convertidor, que está limitada por los valores de histéresis definidos por (i_{Lmin} , i_{Lmax}).

3.2.1 Funcionamiento del convertidor DC/DC.

Asumiendo que inicialmente C_1 está cargado y C_2 descargado, el MOSFET M_1 es conmutado a *ON* y entra en estado de conducción mientras M_2 es mantenido a *OFF* (estado de conmutación que muestra la *Figura 3.7*). Entonces la corriente crece en la bobina L hasta que se alcanza el límite superior marcado por i_{Lmax} lo que hace que M_1 cambie de estado, pasando a no-conducción u *OFF*. Se define de esta manera el tiempo t_{ON} para M_1 . Durante t_{ON} el condensador C_1 está descargando sobre la bobina L o *simétricamente* puede decirse también que L está siendo cargado por C_1 .

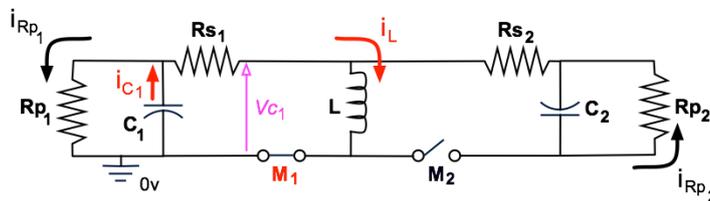


Figura 3.7. Primer estado de conmutación del convertidor (M_1 :*ON* y M_2 :*OFF*). C_1 carga L .

Como decíamos, en cuanto el límite de corriente i_{Lmax} se alcanza, el driver cambia el estado de conmutación de los MOSFET, cambiando M_1 a *OFF* y M_2 a *ON*. Esto permite que la bobina L descargue sobre el condensador C_2 (es decir, que C_2 se cargue desde L , como en la *Figura 3.8*) hasta que se alcance el límite inferior de corriente permitida por la bobina, i_{Lmin} . Cuando esto ocurre, el driver cambia de nuevo el estado de los MOSFET, volviendo al estado de partida, M_1 a *ON* y M_2 a *OFF*. El tiempo durante el cual M_1 ha estado *OFF* lo denominamos t_{OFF} . Este ciclo *se repite* hasta que el condensador C_1 es descargado (o llega a un nivel de carga mínimo especificado por una referencia) y en cada ciclo los valores de t_{ON} y t_{OFF} serán distintos dado que dependen del nivel de voltaje en los condensadores que es cambiante a lo largo de todo el proceso de transferencia.

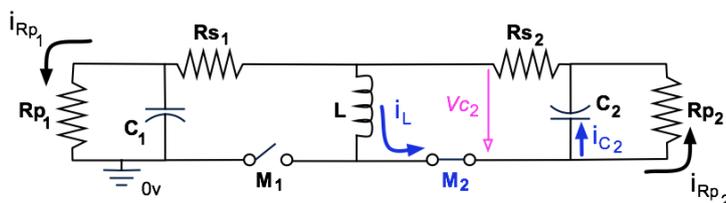


Figura 3.8. Segundo estado de conmutación del convertidor (M_1 :*OFF* y M_2 :*ON*). C_2 es cargado por L .

Nótese que siempre habrá corrientes de fugas en C_1 y C_2 (i_{Rp1} , i_{Rp2} en las *Figs. 3.3, 3.7* y *3.8*) independientemente del estado de conmutación, y estas fugas o pérdidas por *autodescarga* se contemplan en los modelos realizados en este trabajo. Como se verá

más adelante, son cantidades a tener muy en cuenta ya que pueden representar una parte sustancial de las pérdidas totales del sistema, obviamente mayores cuanto menor sea la resistencia paralelo R_p de C_1 y C_2 .

En la *Figura 3.4* se muestra la corriente en la bobina para un ciclo completo del convertidor, con definición de los intervalos t_{ON} y t_{OFF} que corresponden a los intervalos de tiempo que M_1 permanece en *ON/OFF* respectivamente. Como se ha señalado, para M_2 los tiempos de conmutación son los mismos pero en estado complementario, i.e. $t_{ON}(M_2)=t_{OFF}(M_1)$ and $t_{OFF}(M_2)=t_{ON}(M_1)$, lo que hace innecesaria una notación específica para cada MOSFET.

Las corrientes mostradas en las *Figuras 3.7* y *3.8* son el origen de pérdidas de energía en conducción, por fugas y por conmutación y el próximo capítulo se describen matemáticamente todas estas pérdidas con el objetivo de reducirlas lo máximo posible mediante la variación de los parámetros y variables en juego, esto es, la corriente de carga permitida por la bobina y los diferentes valores eléctricos encontrados durante la caracterización de las diferentes configuraciones posibles de los módulos CDI experimentales.

3.2.2 Detalles de la implementación del convertidor DC/DC y su control.

El esquema eléctrico del convertidor implementado puede verse en *Apéndice 7.5* y remitimos a él para una vista de conjunto del circuito. En este apartado queremos repasar brevemente y a nivel de bloques las partes que componen el dispositivo electrónico finalmente construido cuya imagen se muestra en la *Figura 3.9*.



Figura 3.9. Convertidor DC/DC con control por histéresis de corriente que se ha construido para esta tesis.

Podemos dividir el circuito en los siguientes bloques constituyentes:

- i. El convertidor DC/DC propiamente dicho, compuesto por dos *MOSFET* y la bobina. Los MOSFET son HEXFET de potencia *IRLU3636PBF* con una resistencia R_{DS} típica de 5,4 m Ω y 50 A de corriente máxima. En paralelo con cada MOSFET se encuentra un conector para poder instalar un condensador *snubber* que procura una conmutación más *suave*. Este bloque se muestra en la *Figura 3.10*.

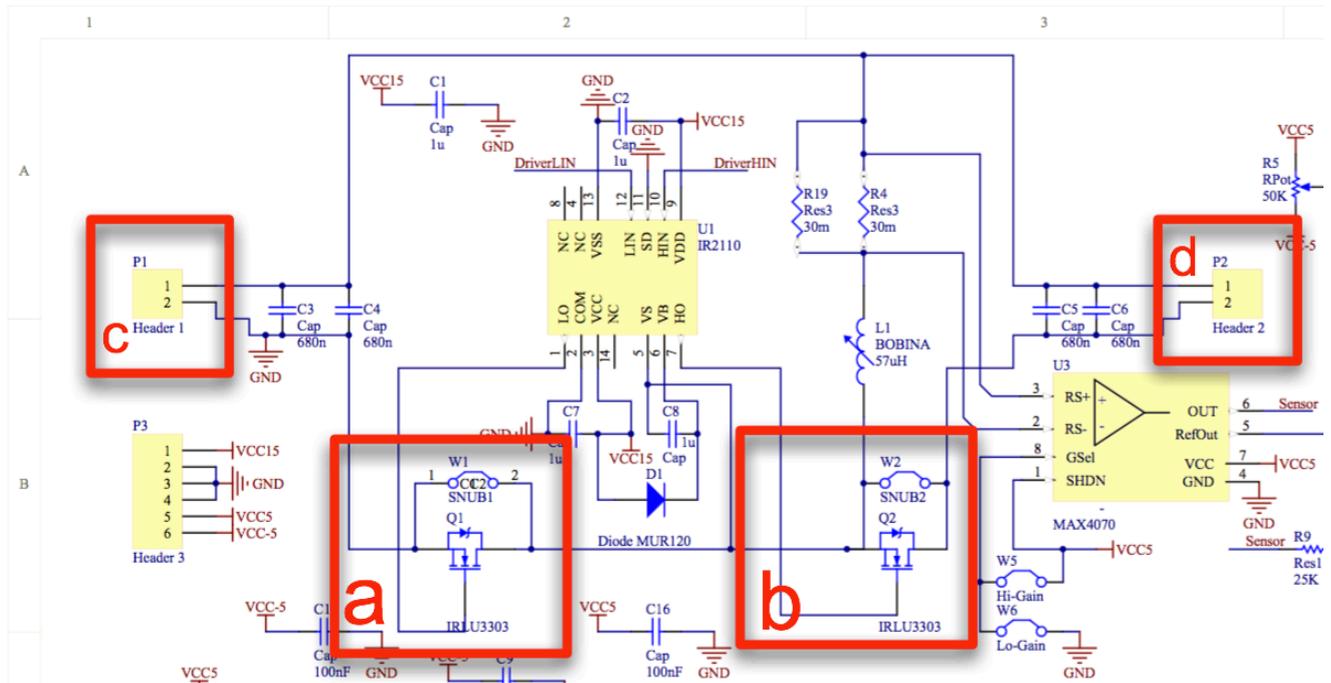


Figura 3.10. Transistores MOSFET (a y b) y bornas de conexión de los módulos CDI de entrada (c) y salida (d). Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5).

- ii. El sistema de sensado de la corriente de bobina, que es en definitiva la variable de control. La señal que se toma es la caída de tensión entre los extremos de una resistencia en serie con la bobina de 15 m Ω (dos resistencias de 30 m Ω en paralelo, mostradas como (e) en *Figura 3.11*). Esta señal es acondicionada y amplificada por un amplificador específico *MAX4377* que permite la entrada a señales bipolares, tiene un gran ancho de banda (2 MHz) y una buena precisión ($\pm 0,5\%$). Tras esto, un operacional *TL082* suma un *offset* para centrar la señal para la siguiente etapa. En la *Figura 3.11* se señala con (f) el conjunto *amplificador de señal* y sumador de *offset* descritos.

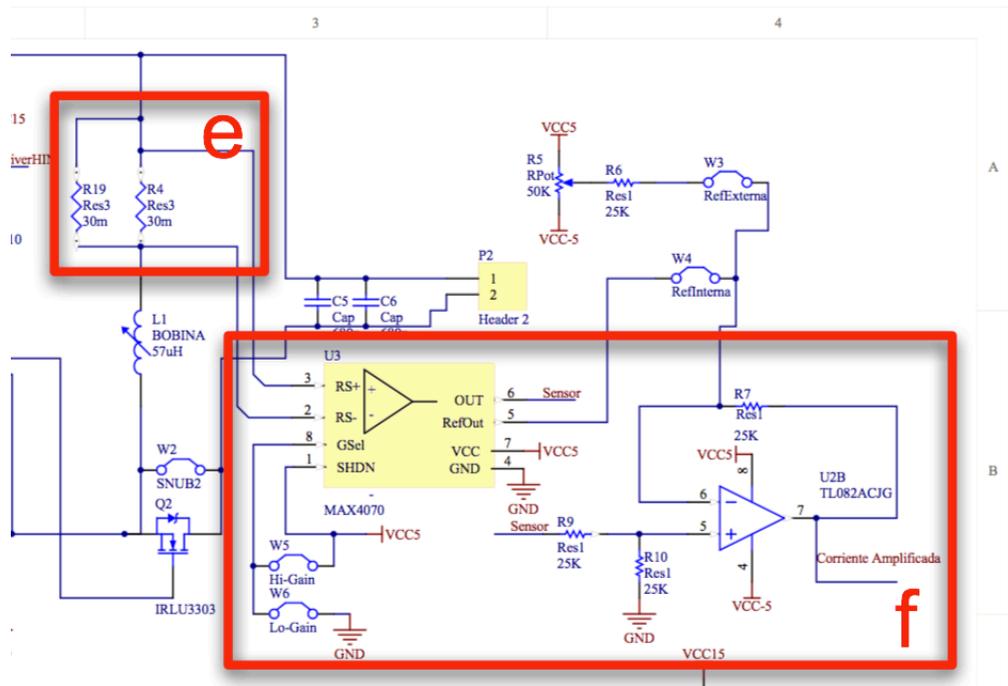


Figura 3.11. Bloque de sensado de corriente de bobina. El sensor lo componen dos resistencias que equivalen a 15 mΩ (e) en las que se produce una caída de potencial que se amplifica y acondiciona (f) antes de la siguiente etapa, que es el comparador. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)

- iii. El bloque comparador que compara el valor de la corriente con las referencias de valor máximo y mínimo. Lo forman dos comparadores rápidos *TL3016* (señalados como *LM311* en los esquemas), uno para la comparación de la señal amplificada del sensor con cada referencia (*Figura 3.12*). Mientras la referencia de valor mínimo se realiza con un ajuste potenciométrico, la referencia de valor máximo es externa y se ha de conectar a la borna correspondiente (P4 en *Fig. 3.12*), habilitando de esta manera el uso de un generador de onda externo para la definición de los valores máximos de i_L .

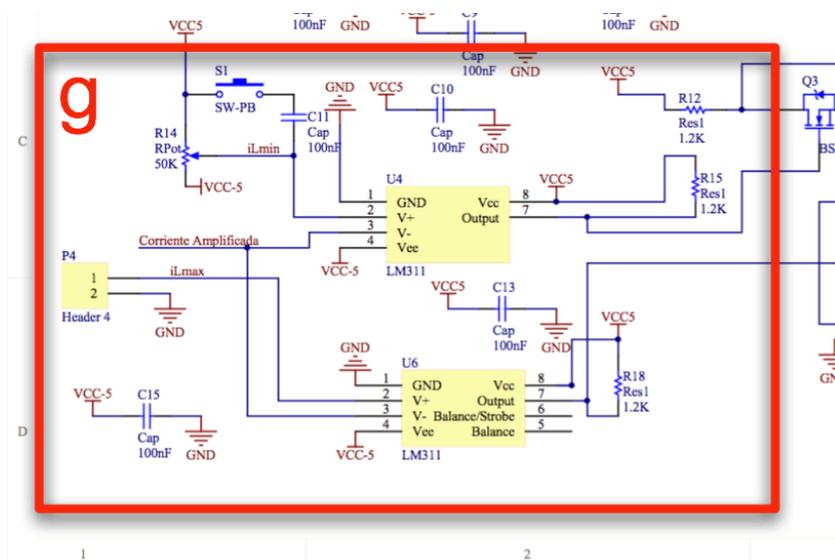


Figura 3.12. Bloque comparador que compara la señal amplificada del sensor de corriente con las referencias para los límites de valor máximo y mínimo. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)

- iv. El bloque *driver* o actuador que conmuta el estado de los *MOSFET* (Figura 3.13). Las señales de los comparadores anteriormente citados actúan sobre las entradas de *precarga* y *borrado* de un biestable 7472. Las salidas de este, siempre en estado complementario y tras una adaptación de voltajes mediante transistores y una red de retardo ajustable (Fig. 3.13 (h)), se aplican a las entradas de un integrado *driver específico IR2110* cuyas salidas conmutarán los *MOSFET* (Fig. 3.13 (i)).

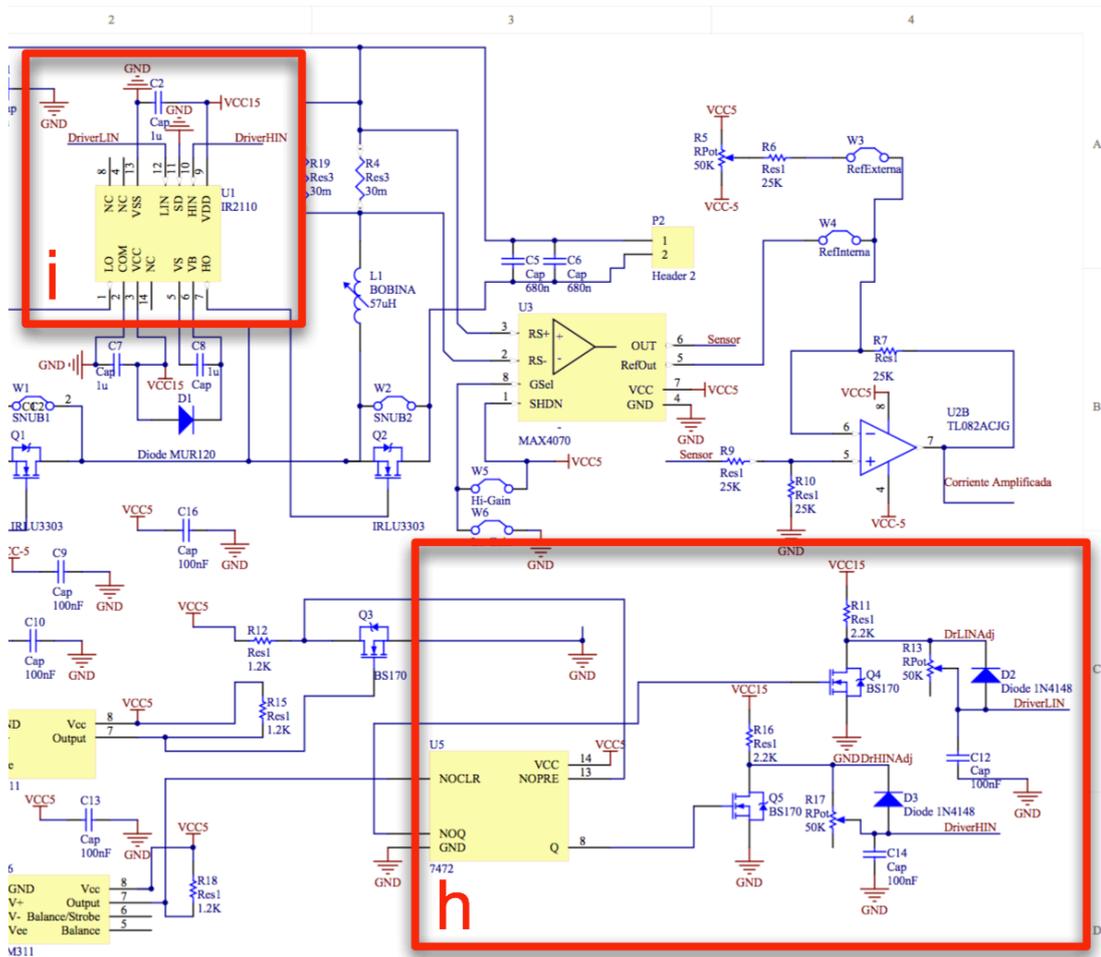


Figura 3.13. Bloque driver. Los comparadores actúan sobre un biestable (h) cuyas salidas son adaptadas a las entradas de un driver IR2110 (i), que se encarga de la conmutación de los MOSFET. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)

Como se verá a continuación, este convertidor mostró durante los test de caracterización rendimientos de entre el 86 y el 90%.

3.2.3 Rendimiento del convertidor en test con carga resistiva.

El convertidor construido (Fig. 3.9) se sometió a una sucesión de test para la caracterización de su rendimiento en potencia. Para ello se emplea una fuente de alimentación *Agilent N6705B* dotada de watímetro que surte la entrada del convertidor con un voltaje fijado. El watímetro de la fuente registra la potencia de entrada al

convertidor. A la salida del mismo se instala una carga resistiva variable (1 a 25 Ω) y un watímetro WT210 con el que se medirá la potencia de salida. Fijando voltajes en la entrada y variando la carga en la salida hasta que se obtiene el voltaje deseado a la salida se logra registrar la curva de rendimiento que resulta de la relación entre la potencia de salida y la potencia de entrada indicada por los watímetros. De esta forma se obtienen las curvas que se muestran en la *Figura 3.14*, en la que se han barrido voltajes de salida de entre 0,5 y 8 V para voltajes de entrada de 2, 4, 6 y 8 V. En estos test el convertidor no presenta condensadores snubber y la bobina utilizada es de 50 μH .

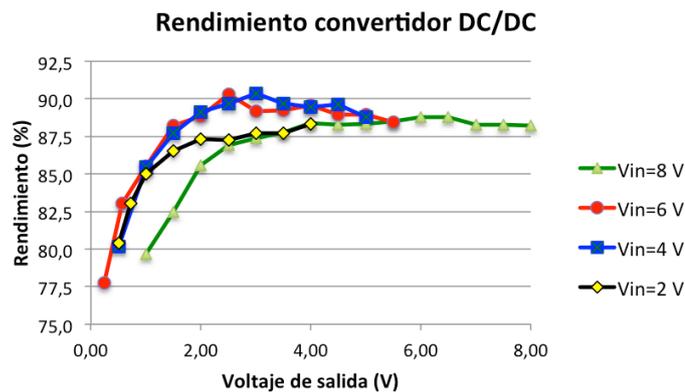


Figura 3.14. Medición del rendimiento del convertidor para varios voltajes de entrada y salida. En esta caracterización el convertidor no tiene instalados los condensadores snubber, por lo que el rendimiento puede ser aún mejorable (ver *Figura 3.17*).

Como se puede apreciar (*Fig. 3.14*), el convertidor muestra rendimientos de más del 80% en general y de entre el 86 y el 90% en una buena parte del rango de funcionamiento experimentado, rango conveniente para el propósito de nuestra aplicación.

Como se ha dicho, estas mediciones se realizaron sin experimentar con los *ajustes finos* para *conmutación suave* que incorpora el convertidor. Este ajuste se basa en la posibilidad de *retrasar* las señales de conmutación de los *MOSFET* para, en combinación con condensadores snubber, obtener una conmutación más suave de los transistores. Con esto quiere decirse que el rendimiento del convertidor podría ser algo mayor a lo mostrado en la *Fig. 3.14* mediante el empleo de este ajuste fino. Como muestra, en la *Figura 3.15* mostramos una captura de osciloscopio del convertidor funcionando sin ninguna medida de suavizado de las conmutaciones y en la que puede verse el ringing que se produce durante las mismas. Como contraste, en la *Figura 3.16* se muestra el fenómeno corregido en buena medida con la incorporación de condensadores snubber de 8 nF al convertidor. Las conmutaciones en este caso son claramente más suaves, lo que conlleva, evidentemente, unas menores pérdidas de energía.

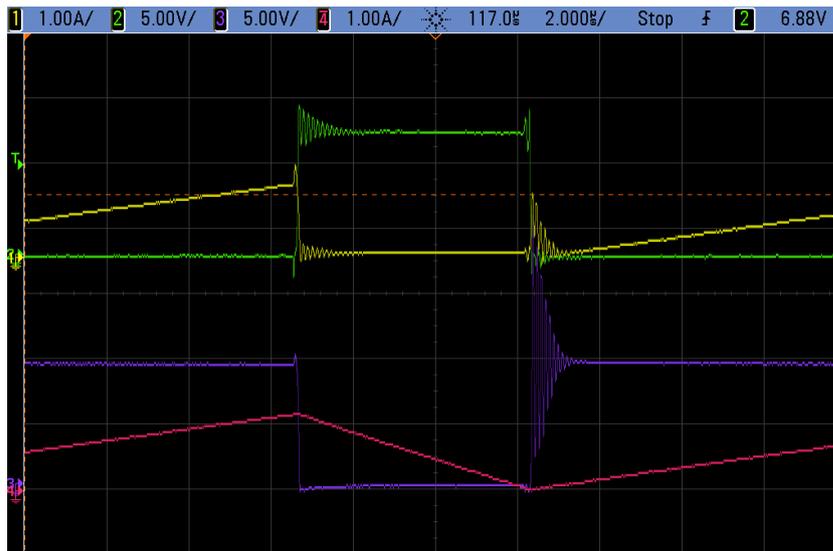


Figura 3.15. Captura de osciloscopio de un test del convertidor sin snubbers. Las conmutaciones no se producen a voltaje cero (ZVS) y aparece el fenómeno del ringing en el voltaje drenador-fuente que conlleva pérdidas adicionales.

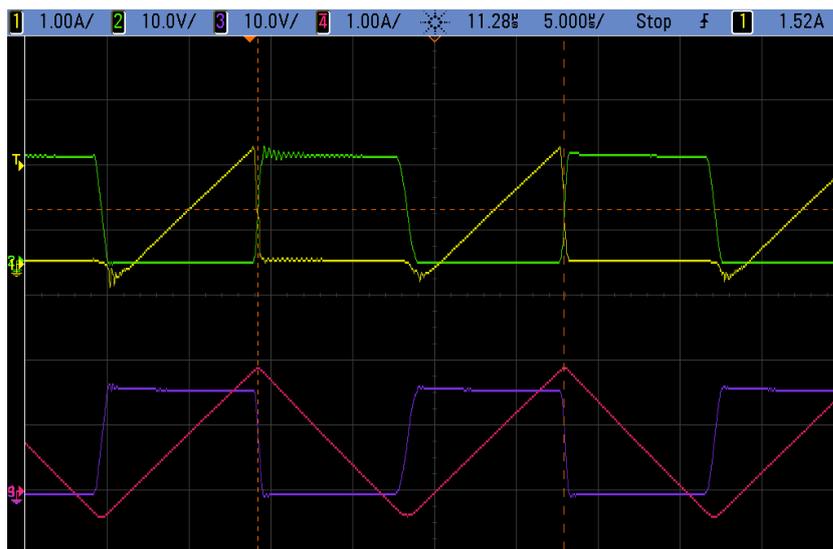


Figura 3.16. Captura de osciloscopio de un test del convertidor con un condensador snubbers de 8 nF instalado en cada MOSFET. Nótese cómo las conmutaciones son más limpias y se produce mucho menos ringing.

La mejora del rendimiento que puede significar la “sintonía fina” del convertidor mediante snubbers (y/o retardo de las señales de disparo de los MOSFET) queda presente en la *Figura 3.17*, en la que se muestran test de caracterización con snubbers de 8 nF instalados en los MOSFET. En esta figura puede observarse cómo la mejora oscila entre el 1 y el 5 % dependiendo de la tensión de entrada.

Mejora rendimiento con ZVS (snubbers)

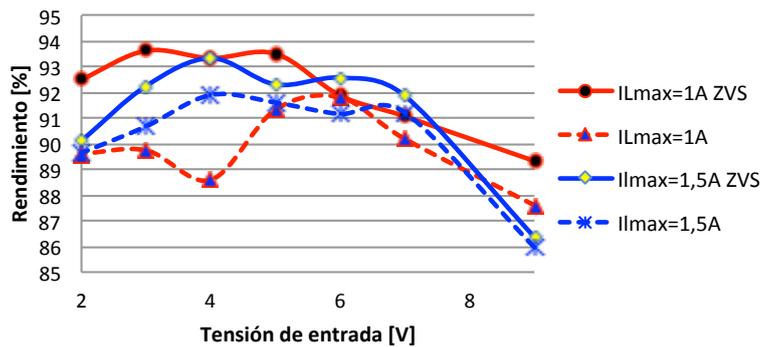


Figura 3.17. Mejora del rendimiento del convertidor DC/DC cuando se utilizan snubbers de 8 nF para conseguir conmutaciones más suaves.

Finalmente, mostramos en la *Figura 3.18* una captura de osciloscopio de un test de transferencia energética entre dos supercondensadores C_1 y C_2 usando el convertidor con una referencia constante (2 A) para la corriente máxima en la bobina y cero para la referencia de corriente mínima. El rendimiento energético de este test —realizado con supercondensadores de valores $C = 12\text{ F}$, $R_S = 0.121\ \Omega$ y $R_P = 64.4\ \Omega$ — fue del 64%. Nos preguntamos si esta cifra es mejorable y de qué manera pueden minimizarse las pérdidas mediante la manipulación del elemento de control de que disponemos, esto es, los valores mínimo y máximo de la corriente permitida en la bobina. Trataremos de hallar respuesta en los siguientes capítulos.

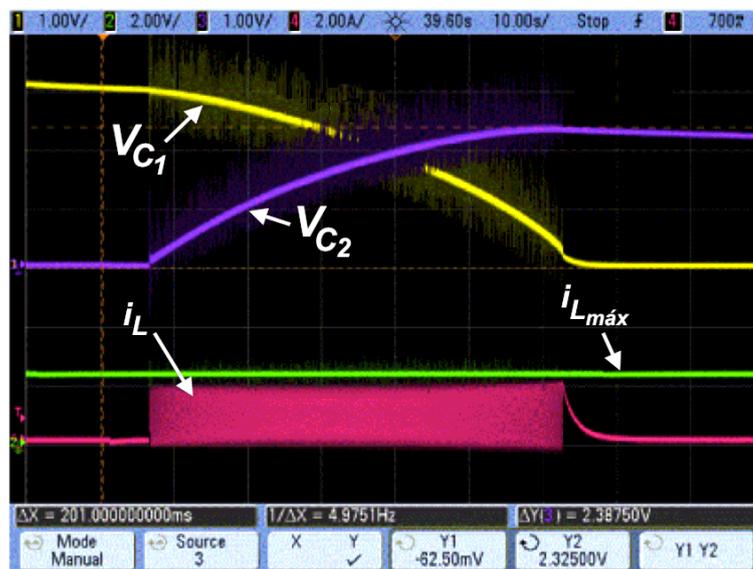


Figura 3.18. Curvas de evolución de los voltajes durante una transferencia energética real entre los condensadores C_1 y C_2 con el uso del convertidor DC/DC desarrollado. Se muestra también la corriente de bobina i_L y la referencia del valor máximo para la misma, $i_{L\text{máx}}$, fijado para toda la transferencia de este test a 2 A. Resultados como éste y otros acerca del comportamiento del convertidor han sido publicados en [122], [124], [125] y [126].

4

Modelado de la transferencia y análisis de las pérdidas

4 Modelado de la transferencia y análisis de las pérdidas.

En este capítulo se modelan matemáticamente y se cuantifican las pérdidas en las que incurre el sistema con el fin de encontrar un punto o puntos de funcionamiento óptimo, es decir, aquellos en los que dichas pérdidas son mínimas, siendo por lo tanto máximo el rendimiento.

Como punto de partida trabajamos sobre un modelo matemático [71] que llamaremos modelo *discreto* o simplemente modelo *uno*. Este modelo, sirviéndose de ciertas hipótesis simplificadoras *ab initio*, da una descripción del comportamiento de los voltajes en los condensadores de entrada y salida calculando *aproximadamente* dichos valores *en los instantes aproximados* de la conmutación. Los instantes de conmutación, a partir de los que se realizan el resto de cálculos, se determinan usando las hipótesis simplificadoras iniciales. En definitiva, un conjunto de valores discretos definen los voltajes globalmente por simple interpolación lineal, es decir, los voltajes de los condensadores son la envolvente que genera cada conjunto de puntos discretos para C_1 y C_2 calculados en los momentos de la conmutación. Los conjuntos de valores-voltajes discretos calculados se recalculan corrigiéndose a valores más reales teniendo en cuenta las pérdidas de conducción y conmutación.

En el presente trabajo se ha tomado este modelo, que a continuación se detalla, y se le han añadido algunas mejoras con el fin de maximizar su precisión en el cálculo de las pérdidas. Este modelo *discreto corregido* nos sirve como referencia/contraste para el modelo que posteriormente se describe, que está basado en la definición continua de las magnitudes eléctricas —corriente en la bobina y voltaje en los condensadores— por medio de la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales que regula el sistema. Este nuevo *modelo continuo* es una herramienta que el presente trabajo desarrolla como aportación para el estudio del punto de funcionamiento óptimo del sistema de reciclado energético de una etapa CDI.

4.1 Modelo matemático *discreto*.

En el capítulo anterior se describió el funcionamiento del convertidor DC/DC que realiza la transferencia de energía de C_1 a C_2 . Asumiendo que los componentes son

ideales⁵¹, cuando el *MOSFET* M_1 conmuta a *ON* —por lo tanto M_2 conmuta a *OFF*, ya que los estados de conmutación de M_1 y M_2 son complementarios— el condensador C_1 descargará sobre la bobina L . La corriente por la bobina L es entonces:

$$i_L = i_{L_{min}} + \frac{1}{L} \cdot \int V_{C1}(t) dt \quad (4.1)$$

donde recordamos que $i_{L_{min}}$ es la corriente mínima que circula por L según los límites establecidos por la histéresis de corriente en función de la cual opera el convertidor, tal y como se describió en el capítulo 3. $V_{C1}(t)$ representa la evolución temporal del voltaje de C_1 . Podemos suponer, sin pérdida de generalidad, que estamos en la primera conmutación del sistema, es decir, la transferencia comienza en este momento y podemos, por lo tanto, definir los voltajes iniciales de los condensadores como $V_{C1}(0)$ para C_1 y $V_{C2}(0)$ para C_2 . Ya que el tiempo t_{ON} que permanecerá a *ON* el *MOSFET* M_1 es *muy pequeño* podemos asumir que el voltaje en C_1 — $V_{C1}(t)$ — apenas varía, esto es, podemos suponerlo⁵² constante durante t_{ON} . Este razonamiento nos permite estimar el intervalo de tiempo t_{ON} , que es el necesario para que la corriente por la bobina llegue a su valor máximo definido por la histéresis de corriente:

$$i_{L_{max}} = i_{L_{min}} + \frac{1}{L} \cdot V_{C1}(0) \cdot t_{on} \Rightarrow t_{ON} = \frac{(i_{L_{max}} - i_{L_{min}}) \cdot L}{V_{C1}(0)} \quad (4.2)$$

(recordamos que $t_{on/off}$ representan instantes y $t_{ON/OFF}$ intervalos temporales, ver *Fig. 3.4*).

Obviamente hay una transferencia de energía de C_1 a L durante t_{ON} y, por lo tanto, C_1 sufrirá una descarga al cabo de t_{ON} que puede ser calculada asumiendo que la corriente en la bobina durante este lapso es de evolución lineal (ver *Apéndice 7.3, Figs. 7.3.2-c y 7.3.3-c*) de forma que C_1 puede considerarse que es descargado durante t_{ON} por una fuente de corriente constante de valor *promedio* dado por los límites de la histéresis de corriente. El valor del voltaje de C_1 al cabo de t_{ON} será entonces:

$$V_{C1}(t_{on}) = V_{C1}(0) - \frac{i_{L_{max}} + i_{L_{min}}}{2C} \cdot t_{ON} \quad (4.3)$$

Se puede seguir un razonamiento similar para C_2 cuando M_1 conmuta a *OFF* y M_2 conmuta a *ON*. En esta situación, C_2 está siendo cargado durante un tiempo t_{OFF} cuyo valor puede ser aproximado por:

⁵¹ Esta es la primera hipótesis simplificadora: inicialmente en el cálculo se supone que los condensadores NO tienen resistencias internas. De igual manera, la resistencia interna R_{DS} de los *MOSFET* y la de la propia bobina se suponen nulas.

⁵² Esta es la segunda hipótesis simplificadora que permite tener una estimación de los tiempos de conmutación.

$$t_{OFF} = \frac{(i_{Lmax} - i_{Lmin}) \cdot L}{V_{C2}(0)} \quad (4.4)$$

siendo $V_{C2}(0)$ el voltaje inicial en C_2 . Análogamente, el voltaje en C_2 habrá aumentado durante ese lapso por acción de la corriente promedio:

$$V_{C2}(t_{off}) = V_{C2}(0) + \frac{i_{Lmax} + i_{Lmin}}{2C} \cdot t_{OFF} \quad (4.5)$$

Los cálculos representados por (4.2) a (4.5) son válidos para cada ciclo de conmutación a lo largo de toda la transferencia de C_1 a C_2 . De esta manera se pueden generalizar las expresiones para cualquier ciclo, ciclo que indexaremos por i :

$$t_{ONi} = \frac{(i_{Lmax} - i_{Lmin}) \cdot L}{V_{C1i}} \quad (4.6)$$

$$V_{C1i} = V_{C1i-1} - \frac{i_{Lmax} + i_{Lmin}}{2C} \cdot t_{ONi-1} \quad (4.7)$$

$$t_{OFFi} = \frac{(i_{Lmax} - i_{Lmin}) \cdot L}{V_{C2i}} \quad (4.8)$$

$$V_{C2i} = V_{C2i-1} + \frac{i_{Lmax} + i_{Lmin}}{2C} \cdot t_{OFFi-1} \quad (4.9)$$

Nótese que $V_{C1}(0)$ y $V_{C2}(0)$ en (4.2 ... 4.5) representan los valores iniciales de voltaje de C_1 y C_2 al comienzo del ciclo y, por lo tanto, para un ciclo cualquiera son los valores finales del ciclo anterior, hecho reflejado en la notación usada en (4.6 ... 4.9). También se ha simplificado la notación utilizando $V_{C1}(t_{oni}) = V_{C1i}$ y $V_{C2}(t_{offi}) = V_{C2i}$, sobreentendiéndose que los valores de los voltajes en cada ciclo para cada condensador son los calculados al final del lapso temporal que dura cada parte del ciclo, t_{ON} y t_{OFF} para C_1 y C_2 respectivamente.

Hasta aquí tenemos unas expresiones (4.6 ... 4.9) que constituyen una representación *discreta* (i.e., una sucesión de valores a intervalos temporales predeterminados) de una primera aproximación de la evolución de los voltajes en los condensadores C_1 y C_2 . Esta sucesión de valores de voltajes se corrige a continuación para tener en cuenta las pérdidas de conducción y de conmutación. La forma de contabilizar dichas pérdidas difiere en este trabajo respecto de la manera en que se realiza en la referencia [71] que, como se ha dicho, se ha tomado como base para el desarrollo de este modelo discreto. Las diferencias en la forma de cálculo consisten en los siguientes aspectos:

1. En el modelo presentado en [71] se calculan las pérdidas de conducción utilizando la *corriente RMS* durante el ciclo completo para ambos condensadores, es decir,

asumiendo que la corriente *RMS* equivalente del ciclo completo atraviesa una resistencia serie equivalente a la resistencia serie de uno de los condensadores — dado que nunca los dos están conectados a la vez la resistencia “efectiva” que ve la corriente es siempre R_S — más la resistencia de la bobina más la que corresponda a R_{DS} de uno de los *MOSFET*. En el modelo discreto que aquí se presenta se separa la corriente en dos componentes, una para cada condensador, correspondiente a la corriente que ve cada condensador. De esta forma se pueden distinguir las pérdidas en conducción de cada condensador, lo que redundará en una mejor visibilidad de los resultados para el posterior análisis.

2. En el modelo de referencia las pérdidas en conmutación, que son dependientes de los niveles de voltaje de los condensadores y de las corrientes por la bobina en los instantes de la conmutación, se calculan sobre los voltajes determinados por las expresiones (4.7) y (4.9). Es decir, los voltajes con los que se calculan las pérdidas en conmutación no tienen en cuenta las pérdidas de conducción que ya se habrán producido cuando las conmutaciones tengan lugar. En el modelo discreto que aquí presentamos se calculan las pérdidas de conmutación sobre una corrección de los voltajes de C_1 y C_2 que ya tiene en cuenta las pérdidas en conducción durante el ciclo.
3. En el modelo de referencia no se tienen en cuenta las pérdidas por fugas debidas a las resistencias paralelo R_P de los condensadores. Este hecho es justificable dado que el prototipo que allí se analiza presenta una R_P mucho mayor que los aquí estudiados, teniendo, pues, una importancia menor las pérdidas por fugas o *autodescarga* en los condensadores. En el modelo discreto aquí presentado se tienen en cuenta dichas pérdidas que, como se mostrará más adelante, pueden representar una parte sustancial de las pérdidas totales.

Una vez señalados los puntos en los que se fundamenta este modelo discreto, procedemos a detallarlo. El punto de partida, como se ha dicho, son los valores calculados en primera aproximación para los voltajes de C_1 y C_2 , representados por V_{C1_i} y V_{C2_i} , que dependen de los tiempos de conmutación y de las corrientes máxima y mínima definidas por la histéresis $[i_{L_{min}}, i_{L_{max}}]$, además de los parámetros eléctricos C y L , la capacidad⁵³ de los condensadores y la inductancia de la bobina, a través de las

⁵³ En este trabajo suponemos idéntica capacidad para C_1 y C_2 , así que la capacidad de ambos se representa sin subíndice. Igualmente se les supone a ambos condensadores valores idénticos de R_S

expresiones (4.6 ... 4.9). Dichas expresiones generan una sucesión discreta de valores indexados por el índice de ciclo según la cual cada valor se calcula a partir del anterior, partiendo en el instante inicial de los valores iniciales absolutos presentes en los condensadores justo antes de que la transferencia de energía comience (V_{C1_0} y V_{C2_0}). Estos valores de voltaje calculados en primera instancia, V_{C1_i} y V_{C2_i} , no tienen en cuenta pérdidas de ningún tipo, correspondiendo, pues, a una transferencia ideal que ocurriría con componentes ideales, esto es, los condensadores tienen $R_S=0$ y $R_P=\infty$, la bobina tiene resistencia cero $R_L=0$, y para los *MOSFET* su $R_{DS}=0$. No obstante, el balance energético en cada condensador en cada ciclo, esto es, la energía que gana o pierde en cada ciclo es función de los voltajes calculados V_{C1_i} y V_{C2_i} según:

$$\Delta E_i^{C1} = \frac{C}{2} (V_{C1_{i+1}}^2 - V_{C1_i}^2) \quad (4.10)$$

$$\Delta E_i^{C2} = \frac{C}{2} (V_{C2_{i+1}}^2 - V_{C2_i}^2) \quad (4.11)$$

Nótese que $\Delta E_i^{C1} < 0$ ya que $V_{C1_{i+1}} < V_{C1_i}$ y $\Delta E_i^{C2} > 0$ ya que $V_{C2_{i+1}} > V_{C2_i}$, indicando todo ello el sentido de la transferencia (C_1 cede energía y C_2 la gana). Dado que no existen pérdidas la transferencia tiene un 100% de rendimiento y por tanto $|\Delta E_i^{C1}| = \Delta E_i^{C2}$.

Para calcular las pérdidas de conducción se recurre a la integral de la potencia eléctrica instantánea teniendo en cuenta la forma de la corriente por la bobina $i_L(t)$. Se separa la corriente en dos componentes que denominaremos $i_{L1}(t)$ e $i_{L2}(t)$, cada una de las cuales corresponde a cada semiciclo que comprende un ciclo completo, es decir, y empleando la notación t_{on} y t_{off} (*subíndices en minúsculas*) para los instantes que determinan el final de cada semiciclo (*Fig. 3.4* que aquí repetimos en la *Figura 4.1*):

$$i_L(t) = \begin{cases} i_{L1}(t) & \forall t \in (0, t_{on}) \\ i_{L2}(t) & \forall t \in (t_{on}, t_{off}) \end{cases} \quad (4.12)$$

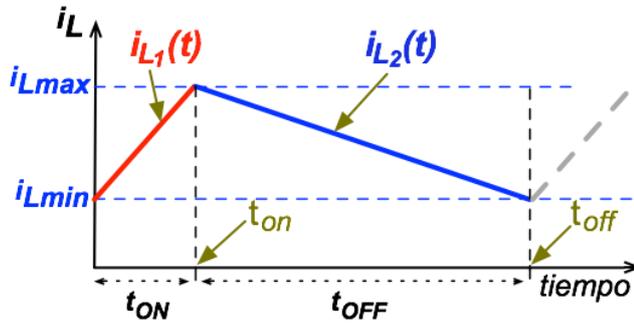


Figura 4.1. La corriente por la bobina está limitada por los valores máximo y mínimo. La evolución de $i_L(t)$ es lineal en cada semiciclo. Nótese que t_{on} y t_{off} denotan instantes mientras que t_{ON} y t_{OFF} son intervalos temporales (esto es, $t_{OFF} = t_{off} - t_{on}$).

Tanto $i_{L1}(t)$ e $i_{L2}(t)$ pueden considerarse lineales para los tiempos implicados en la conmutación, hipótesis mantenida anteriormente, y la integración de la potencia instantánea durante el tiempo que dura cada semiciclo nos da la energía de pérdidas en conducción achacables a cada condensador. Estas pérdidas serán⁵⁴ para el condensador de entrada o C_1 :

$$E_{R_S}^{C_1} = R_S \int_{t=0}^{t=t_{on}} i_{L1}^2(t) dt = \frac{R_S}{3} (i_{Lmax}^2 + i_{Lmin}^2 + i_{Lmax} \cdot i_{Lmin}) t_{ON} \quad (4.13)$$

Para el condensador de salida, o C_2 , la corriente $i_{L2}(t)$ se integra reubicando el comienzo de integración en $t=t_{on}$, que es el momento a partir del cual comienza $i_{L2}(t)$:

$$E_{R_S}^{C_2} = R_S \int_{t=t_{on}}^{t=t_{off}} i_{L2}^2(t) dt = \frac{R_S}{3} (i_{Lmax}^2 + i_{Lmin}^2 + i_{Lmax} \cdot i_{Lmin}) t_{OFF} \quad (4.14)$$

En general, para cualquier ciclo de conmutación i , recordando que los valores de histéresis de corriente en L pueden ser distintos para cada ciclo:

$$E_{R_{S_i}}^{C_1} = \frac{R_S}{3} (i_{Lmax_i}^2 + i_{Lmin_i}^2 + i_{Lmax_i} \cdot i_{Lmin_i}) t_{ON_i} \quad (4.15)$$

$$E_{R_{S_i}}^{C_2} = \frac{R_S}{3} (i_{Lmax_i}^2 + i_{Lmin_i}^2 + i_{Lmax_i} \cdot i_{Lmin_i}) t_{OFF_i} \quad (4.16)$$

Respecto a las pérdidas debidas a las fugas por la resistencia paralelo de los condensadores R_p , se *simplifican* estas asumiendo que el voltaje permanece constante durante el ciclo para cada condensador. En realidad habría que tener en cuenta los dos estados⁵⁵ por los que pasa cada condensador —*conectado* y *desconectado*— pero se realiza el cálculo como si cada condensador estuviese siempre desconectado. De esta forma, las pérdidas por fugas en los condensadores para cada ciclo i se calculan aproximadamente (por exceso) mediante (4.17) y (4.18):

$$E_{R_{P_i}}^{C_1} = \frac{1}{R_P} \int_0^t V_{C1_i}^2(t) dt \approx \frac{1}{R_P} V_{C1_i}^2 \cdot (t_{ON_i} + t_{OFF_i}) \quad (4.17)$$

⁵⁴ El detalle de cómo se llega a las expresiones (4.13) y (4.14) puede verse en el Apéndice 7.4.

⁵⁵ Esta situación se tiene en cuenta en el modelo que se presenta más adelante, denominado *modelo continuo*.

$$E_{R_{P_i}}^{C_2} = \frac{1}{R_P} \int_0^t V_{C_2_i}^2(t) dt \approx \frac{1}{R_P} V_{C_2_i}^2 \cdot (t_{ON_i} + t_{OFF_i}) \quad (4.18)$$

Con las expresiones (4.15 ... 4.18) se obtienen las pérdidas totales para cada condensador debidas a sus resistencias parásitas R_P y R_S , recordando que a R_S se añaden las resistencias presentes en el camino de la corriente i_L , a saber, la resistencia de la bobina (R_L), la del sensor de corriente utilizado en el circuito de control (R_{SENSOR}) y la resistencia R_{DS} del MOSFET que da paso a la corriente⁵⁶. De esta manera, las pérdidas totales en las que incurre cada condensador en el ciclo de conmutación i son:

$$E_{Tot_i}^{C_1} = E_{R_{S_i}}^{C_1} + E_{R_{P_i}}^{C_1} \quad (4.19)$$

$$E_{Tot_i}^{C_2} = E_{R_{S_i}}^{C_2} + E_{R_{P_i}}^{C_2} \quad (4.20)$$

Las pérdidas dadas por (4.19) y (4.20) sirven para calcular nuevos valores de voltaje en los condensadores a partir de los que se hallaron inicialmente con (4.7) y (4.9). El balance de energía para cada condensador en cada ciclo, calculado idealmente con (4.10) y (4.11), se corrige para definir un nuevo balance que ya tendrá en cuenta estas pérdidas y que es dado por:

$$\Delta E_{Corregido_i}^{C_1} = \Delta E_i^{C_1} - E_{Tot_i}^{C_1} \quad (4.21)$$

$$\Delta E_{Corregido_i}^{C_2} = \Delta E_i^{C_2} - E_{Tot_i}^{C_2} \quad (4.22)$$

Con este nuevo balance, los voltajes corregidos que incluyen las pérdidas de conducción y fugas se calculan con:

$$V_{C_{1i+1}}^* = \sqrt{\frac{2 \cdot \left(\Delta E_{Corregido_i}^{C_1} + \frac{C \cdot V_{C_{1i}}^{*2}}{2} \right)}{C}} \quad (4.23)$$

$$V_{C_{2i+1}}^* = \sqrt{\frac{2 \cdot \left(\Delta E_{Corregido_i}^{C_2} + \frac{C \cdot V_{C_{2i}}^{*2}}{2} \right)}{C}} \quad (4.24)$$

Así, los nuevos voltajes corregidos $V_{CX_i}^*$ se hallan en función de los valores corregidos del ciclo anterior, siendo los primeros de todos ellos — $V_{C_{1_0}}^*$ y $V_{C_{2_0}}^*$ — los voltajes iniciales absolutos en los condensadores (equivalentes a los anteriormente denominados $V_{C_{1_0}}$ y $V_{C_{2_0}}$).

⁵⁶ Estas resistencias son más pequeñas que la R_S del condensador. Los valores menores de R_S registrados en los tests de caracterización de los supercondensadores están entorno a 20-25 mΩ, siendo habituales varias decenas, mientras que R_{DS} está entre 3 y 6 mΩ para los MOSFET utilizados, $R_{SENSOR} \leq 15$ mΩ y $R_L = 40$ mΩ.

Sobre estos valores corregidos de los voltajes $V_{CX_i}^*$ se calculan a continuación las pérdidas debidas a la conmutación. En general, las pérdidas de un *MOSFET* en conmutación se calculan [119] con el voltaje e intensidad que ve el *MOSFET* en el momento de la conmutación y con los tiempos de subida y bajada específicos⁵⁷ del *MOSFET* (tiempos de conmutación del dispositivo, t_{rise} y t_{fall}). La expresión general de la energía de pérdidas en conmutación o *switching* para un *MOSFET* viene dada por (4.25):

$$E_K = 0.5 \cdot V_{Switch} \cdot i_{Switch} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.25)$$

donde en V_{Switch} se usarán los voltajes $V_{CX_i}^*$ y en i_{Switch} las corrientes máxima y mínima por la bobina definidas por la histéresis permitida. Para esto se tiene en cuenta que:

- Para el *MOSFET* 1, asociado al condensador de entrada C_1 , la conmutación a *ON* sucede al inicio de cada ciclo, cuando $i_L = i_{Lmin}$. Dado que conmutan a la vez a estados complementarios, el *MOSFET* 2, asociado al condensador de salida C_2 , conmutará a *OFF* también al inicio de cada ciclo, con $i_L = i_{Lmin}$. Nótese que esta parte de las pérdidas de conmutación, al inicio de cada ciclo, pueden hacerse cero fijando el límite inferior de la histéresis de corriente a cero, es decir, haciendo $i_{Lmin} = 0$.
- Al comienzo de la segunda parte del ciclo, cuando $i_L = i_{Lmax}$, el *MOSFET* 1 conmutará a *OFF* y el *MOSFET* 2 lo hará a *ON*.

De esta forma, la energía perdida en cada conmutación por cada *MOSFET* viene dada por:

$$E_{K_i}^{M1\ ON} = 0.5 \cdot V_{C1_i}^* \cdot i_{Lmin} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.26)$$

$$E_{K_i}^{M1\ OFF} = 0.5 \cdot V_{C1_{i+1}}^* \cdot i_{Lmax} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.27)$$

$$E_{K_i}^{M2\ ON} = 0.5 \cdot V_{C2_i}^* \cdot i_{Lmax} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.28)$$

$$E_{K_i}^{M2\ OFF} = 0.5 \cdot V_{C2_{i+1}}^* \cdot i_{Lmin} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.29)$$

Las pérdidas para cada *MOSFET* en cada ciclo serán la suma de las dos conmutaciones (a *ON* y a *OFF*), y nos servimos de ellas para realizar un nuevo balance energético para cada condensador, que llamaremos *final*, del cual se obtienen los voltajes

⁵⁷ Para los HEXFET utilizados estos valores son $t_{rise} = 216\ ns$ y $t_{fall} = 69\ ns$.

que se consideran definitivos o más próximos al comportamiento *real* según este modelo. En este balance, las pérdidas de cada *MOSFET* se cargan sobre el condensador al que está asociado.

$$E_{K_i}^{M1\ Total} = E_{K_i}^{M1\ ON} + E_{K_i}^{M1\ OFF} \quad (4.30)$$

$$E_{K_i}^{M2\ Total} = E_{K_i}^{M2\ ON} + E_{K_i}^{M2\ OFF} \quad (4.31)$$

$$\Delta E_{Final_i}^{C_1} = \Delta E_{Corregido_i}^{C_1} - E_{K_i}^{M1\ Total} \quad (4.32)$$

$$\Delta E_{Final_i}^{C_2} = \Delta E_{Corregido_i}^{C_2} - E_{K_i}^{M2\ Total} \quad (4.33)$$

$$V_{C_{1i+1}}^{**} = \sqrt{\frac{2 \cdot \left(\Delta E_{Final_i}^{C_1} + \frac{C \cdot V_{C_{1i}}^{*2}}{2} \right)}{C}} \quad (4.34)$$

$$V_{C_{2i+1}}^{**} = \sqrt{\frac{2 \cdot \left(\Delta E_{Final_i}^{C_2} + \frac{C \cdot V_{C_{2i}}^{*2}}{2} \right)}{C}} \quad (4.35)$$

Las expresiones (4.34) y (4.35) de nuevo calculan los valores de voltaje en función de los valores del ciclo anterior, insistiendo de nuevo en que los valores iniciales — $V_{C_{1_0}}^{**}$ y $V_{C_{2_0}}^{**}$ — son los voltajes iniciales absolutos en los condensadores ($V_{C_{1_0}}$ y $V_{C_{2_0}}$).

En la *Figura 4.2* se muestra la representación gráfica de la evolución de los valores de voltaje en los condensadores en una transferencia realizada con los parámetros de la *Tabla 4.1*, aunque se han exagerado las pérdidas en conmutación para una mejor visualización de la influencia de las mismas. En dicha figura se señalan los tres voltajes calculados para cada condensador, en trazo azul para el de entrada C_1 y en trazo rojo para el de salida C_2 :

- El voltaje que corresponde al comportamiento de componentes ideales —expresiones (4.7) y (4.9)— en trazos discontinuos (V_{C_1} y V_{C_2} *ideal*).
- El voltaje correspondiente al comportamiento teniendo en cuenta las pérdidas en conducción y fugas en los condensadores —expresiones (4.23) y (4.24)— en trazos punteados (+*pérd. CD*).
- El debido al comportamiento más realista, que tiene en cuenta también las pérdidas en conmutación en los *MOSFET* —expresiones (4.34) y (4.35)— en trazos continuos (+*pérd. CD+CM*).

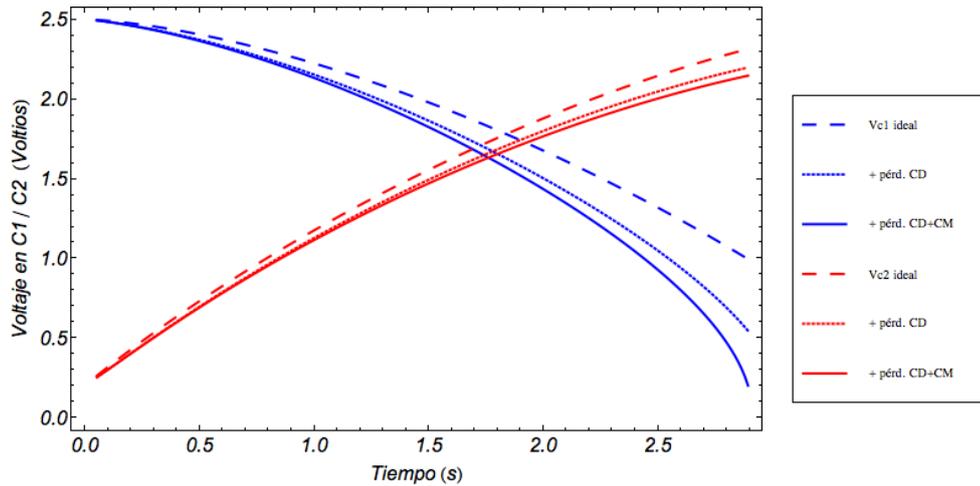


Figura. 4.2. Gráfica de evolución de los voltajes en C_1 y C_2 calculados con el modelo discreto que aquí se presenta usando la configuración de sistema mostrada en la Tabla 4.1. Se diferencian las evoluciones que corresponderían a componentes ideales, componentes reales sin conmutación y finalmente la evolución teniendo en cuenta todas las pérdidas incluyendo las debidas a la conmutación. En esta simulación se han exagerado las pérdidas de conmutación para una mejor visualización diferenciada de las curvas.

Parámetros constructivos	L (μH)	C (F)	R_S ($m\Omega$)	R_P (Ω)
		40	1	25
Parámetros funcionales	$i_{L_{\min}}$ (A)	$i_{L_{\max}}$ (A)	V_{C10} (V)	V_{C20} (V)
	0	2,5	2,5	0,2

Tabla 4.1. Parámetros del circuito simulado mostrado en la Figura 4.2.

La representación de la evolución de los voltajes con las pérdidas en conmutación sin alterar, es decir, sin ningún factor que las aumente, se muestra en la *Figura 4.3*, en la que se han modificado los colores para hacer todos los trazos visibles y se ha supuesto una $i_{L_{\max}}=4,5$ A. En la *Tabla 4.2* se muestra el balance energético final calculado para este sistema, donde se hace notar el bajo porcentaje de pérdidas de conmutación frente al resto de pérdidas.

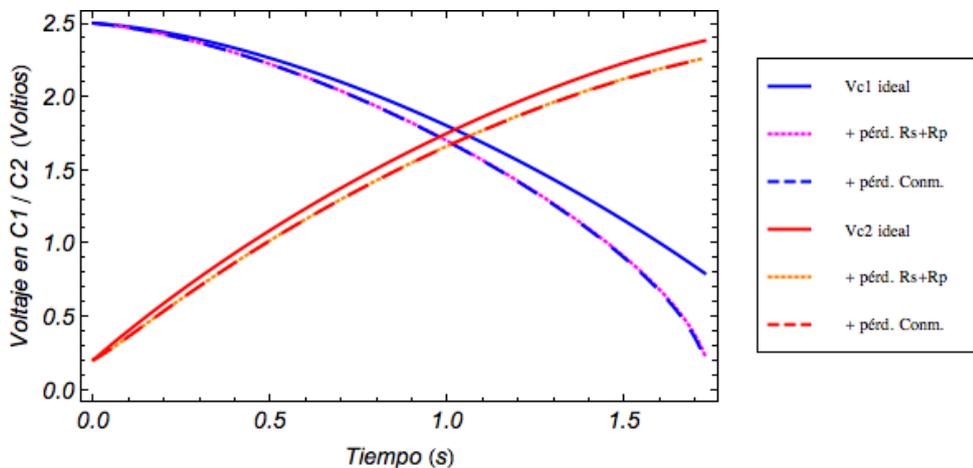


Figura. 4.3. Gráfica de evolución de los voltajes en C_1 y C_2 con las pérdidas en conmutación de hecho. Los valores de cálculo son los de la Tabla 4.1 excepto que en este caso la corriente máxima de histéresis se ha fijado a $i_{L_{\max}}=4,5$ A.

P. Fugas (%)	P. Conducción + Fugas (%)	P. Conmutación (%)	Rendimiento (%)
8,35	18,65	0,37	81

Tabla 4.2. Balance de pérdidas y rendimiento de la transferencia energética simulada y representada en la Figura 4.3. Nótese el bajo porcentaje de pérdidas en conmutación.

El rendimiento y los porcentajes correspondientes a las pérdidas se calculan respecto a la energía extraída del condensador de entrada C_1 , o energía *cedida* por el mismo, de valor dado por (4.36). En esta expresión, V_{C1_0} es el valor inicial absoluto de voltaje en C_1 y $V_{C1_{final}} = V_{C1_{i-último}}^{**}$, es decir, corresponde al último valor calculado. Sin pérdida de generalidad en el algoritmo se asume un valor mínimo hasta el que se deja evolucionar el condensador de entrada C_1 equivalente al valor mínimo del condensador de destino, C_2 . Esta situación representa el hecho de que ambos condensadores, en su uso continuado a lo largo de los ciclos de desalación/limpieza, intercambian sus roles como *fuente/destino*, descargando el *fuelle* hasta el nivel de voltaje que tendrá inicialmente cuando pase a desempeñar el rol de *destino*. Por tanto, podemos asumir que $V_{C1_{i-último}}^{**}$ será cercano a V_{C2_0} , que es el límite impuesto a la evolución del voltaje del condensador fuente. Este voltaje mínimo se ha mantenido en el algoritmo a 0,2 V.

$$E_{Cedida}^{C_1} = E_{inicial}^{C_1} - E_{final}^{C_1} = \frac{1}{2} C (V_{C1_0}^2 - V_{C1_{final}}^2) = \frac{1}{2} C (V_{C1_0}^2 - V_{C2_0}^2) \quad (4.36)$$

Los valores acumulados de las pérdidas de energía corresponden a las sumas de las pérdidas calculadas para cada ciclo (4.19, 4.20, 4.26...4.29). Estos valores acumulados se hacen relativos porcentualmente a la energía cedida por C_1 :

$$E_{RS}^{Total}(\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i (E_{RSi}^{C_1} + E_{RSi}^{C_2})}{E_{Cedida}^{C_1}} \quad (4.37)$$

$$E_{RP}^{Total}(\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i (E_{RPi}^{C_1} + E_{RPi}^{C_2})}{E_{Cedida}^{C_1}} \quad (4.38)$$

$$E_K^{Total}(\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i (E_{Ki}^{M1 ON} + E_{Ki}^{M1 OFF} + E_{Ki}^{M2 ON} + E_{Ki}^{M2 OFF})}{E_{Cedida}^{C_1}} \quad (4.39)$$

El porcentaje de pérdidas totales —que debe coincidir con la suma de (4.37 ... 4.39)— se calcula con (4.41) a través de los voltajes iniciales y finales de los condensadores, teniendo en cuenta lo que denominamos energía *no transferida* (4.40):

$$E_{No_transfer}^{Total} = E_{inicial}^{C_1} - E_{final}^{C_2} - E_{final}^{C_1} - E_{inicial}^{C_2} = \frac{1}{2} C (V_{C1_0}^2 - V_{C2_{final}}^2 - V_{C1_{final}}^2 - V_{C2_0}^2) \quad (4.40)$$

$$E_{Pérdidas}^{Total}(\%) = 100 \cdot \frac{E_{No_transfer}^{Total}}{E_{Cedida}^{C_1}} \quad (4.41)$$

Finalmente, el rendimiento se calcula a partir del porcentaje de pérdidas totales (4.41):

$$\text{Rendimiento}(\%) = \eta = 100 \cdot (1 - E_{\text{Pérdidas}}^{\text{Total}}) \quad (4.42)$$

Simulando este modelo discreto se puede ver que:

1. Las pérdidas porcentuales son independientes de la capacidad con la que se simula el circuito para unos valores dados de R_p y R_s . Este hecho es de importancia dado que el valor de la capacidad condiciona fuertemente los tiempos de ejecución del algoritmo. En la *Tabla 4.3* se muestran los resultados de las simulaciones realizadas con este modelo para diferentes valores de capacidad y un valor de corriente máxima de histéresis de $i_{L_{max}} = 5,5A$, manteniéndose el resto de variables con los valores dados en la *Tabla 4.1*. Nótese asimismo cómo el tiempo de transferencia se muestra lineal con la capacidad.

C (F)	t (s)	Fugas (%)	Conducción (%)	Conmutación (%)	Rendimiento (%)
3	4,2	8,3	10,2	0,37	81
1	1,4	8,3	10,3	0,37	81
0,1	0,14	8,3	10,3	0,37	81

Tabla 4.3. Independencia de las pérdidas porcentuales con la capacidad. Linealidad del tiempo de transferencia con la capacidad.

2. Las pérdidas por fugas a través de la R_p de los condensadores representan una parte sustancial de las pérdidas, aunque hay que tener en cuenta que este modelo las mayoría. Manteniendo el resto de valores de la *Tabla 4.1* (*cf. supra*), se han simulado con una corriente máxima de histéresis de $i_{L_{max}} = 5,5A$ sistemas con R_p de 80, 100, 200 y 400 Ohmios, resultados que se muestran en la *Tabla 4.4*. Es, pues, importante tener en cuenta R_p en los cálculos sobre todo cuando tiene un valor bajo⁵⁸.

R_p (Ω)	Fugas (%)	Conducción (%)	Conmutación (%)	Rendimiento (%)
40	7,2	11,4	0,37	81
80	4,2	11,2	0,38	84
100	3,3	11,4	0,38	85
200	1,6	11,2	0,39	86
400	0,8	11,9	0,39	87

Tabla 4.4. Variación del rendimiento con R_p . Se ha usado $i_{L_{max}} = 5,5A$

⁵⁸ En la referencia [71], que como se ha dicho se toma como base para el desarrollo del modelo discreto que aquí se presenta, los valores considerados para R_p son de una a varias centenas de ohmios. En este trabajo se tienen en cuenta valores de R_p menores, de algunas decenas de ohmios. En ambos casos el rango para R_p corresponde a las medidas obtenidas en la caracterización de los sistemas experimentales estudiados.

3. Para unos valores eléctricos determinados, el rendimiento mejor obtenible se logra cuando el valor de las pérdidas por fugas es aproximadamente igual al valor de las de conducción (pérdidas en R_S iguales a pérdidas en R_P). Hay que recordar que en estas simulaciones estamos considerando la corriente mínima de histéresis cero, y que la corriente máxima es un valor que se mantiene constante durante toda la transferencia. Por lo tanto, a iguales parámetros constructivos del circuito (*Tabla 4.1, cfr. supra*) variamos la corriente máxima de histéresis en cada simulación como parámetro que determina las pérdidas. Conforme la corriente máxima de histéresis con la que se simula el modelo aumenta también lo hacen las pérdidas de conducción, al tiempo que se reducen las pérdidas de fugas y las pérdidas de conmutación puesto que la transferencia se hace más rápido y con menos conmutaciones. Los resultados se muestran en la *Tabla 4.5*, donde se ve un equilibrio de pérdidas para valores de corriente de entre 4 y 5 A, rango de corrientes para el que se produce el mejor rendimiento (aproximadamente el 81%). En cualquier caso las pérdidas menores posibles son entorno al 18%, y se dan cuando las de conducción/fugas son aproximadamente la mitad más menos un uno por ciento, esto es, cuando las pérdidas de conducción/fugas están cada una entorno al $9 \pm 1\%$ (entre el 8 y el 10%).

$i_{L_{max}}$ (A)	t (s)	Fugas (%)	Conducción (%)	Conmutación (%)	Rendimiento (%)
2	3,6	18,6	4	0,96	76
2,5	3	15,2	5,1	0,79	79
3	2,5	12,9	6,1	0,67	80
4	1,9	9,8	8,3	0,51	81
4,5	1,7	8,7	9,4	0,45	81
5	1,5	7,9	10,4	0,41	81
6,5	1,1	6	13,6	0,31	80

Tabla 4.5. Variación del rendimiento con $i_{L_{max}}$. El rendimiento máximo se consigue dentro de un intervalo de valores de corriente para el que las pérdidas de fugas son aproximadamente iguales a las de conducción. El tiempo de transferencia o el estrés en los MOSFET puede determinar la adopción de uno u otro valor de corriente dentro del margen que da rendimiento máximo.

4. Existe un cierto margen de valores de $i_{L_{max}}$ que minimiza las pérdidas. Es posible, por tanto, escoger en dicho margen el valor de $i_{L_{max}}$ que sea más conveniente. Como se ha dicho, un valor más alto dentro del margen aumenta las pérdidas en conducción pero, aparte de disminuir las de fugas, disminuye también las de conmutación significando un menor estrés para los MOSFET (mayor durabilidad, disminución de las necesidades de refrigeración) además de reducir el tiempo de transferencia. Basándonos en los ejemplos simulados (*Tabla 4.5*) para un condensador de 1 F, y

recordando que las pérdidas porcentuales se mantienen constantes independientemente de la capacidad, y que el tiempo de transferencia es lineal con la misma, para un valor de la capacidad de C_1 y C_2 de 20F la transferencia se completará en 38 segundos cuando $i_{L_{max}} = 4A$ y en 30 segundos si $i_{L_{max}} = 5A$. Este margen de tiempo de transferencia, de aproximadamente un 25%, puede ser conveniente dado que permite el ajuste de la velocidad de carga/descarga de los condensadores además de permitir el ajuste de la corriente de carga al valor o valores que maximicen la capacidad desaladora de la celda CDI. Como vimos en el *Capítulo 2*, el valor de la corriente de carga influye en la capacidad desaladora de la celda.

Como se dijo anteriormente, con este modelo podemos separar las pérdidas atribuibles a cada condensador y según la naturaleza de las mismas, esto es, conducción, fugas y conmutación. En la *Figura 4.4* se muestran las pérdidas en las que incurre el sistema cuya evolución de voltajes se representa en la *Figura 4.3*.

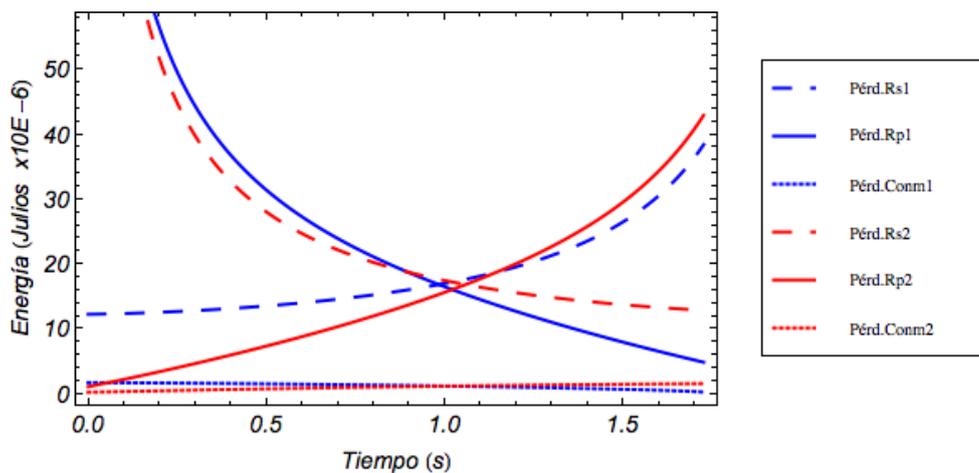


Figura 4.4. Gráfica de evolución de las pérdidas en C_1 y C_2 con valores del sistema de la Tabla 4.1 e $i_{L_{max}} = 4,5A$. Nótese la pequeña aportación de las pérdidas en conmutación.

Para relativizar las pérdidas se dividen estas por la energía que maneja la bobina en cada momento. De esta forma se obtiene una percepción de las pérdidas *normalizadas respecto de la energía que es capaz de manejar el convertidor* (a través de L) en cada ciclo. Así se obtiene la *Figura 4.5*, en la que el eje vertical ya cuantifica las pérdidas como fracción (tanto por uno) de la energía manejada por la bobina.

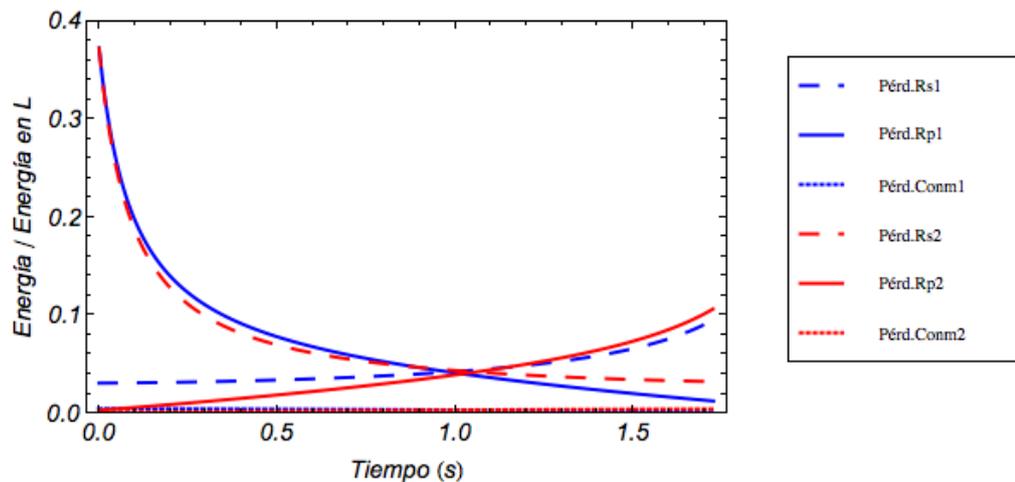


Figura 4.5. Gráfica de evolución de las pérdidas en C_1 y C_2 normalizadas a la energía máxima en la bobina en cada ciclo.

En la Figura 4.6 y en la Figura 4.7 (cfr. *infra*) las pérdidas para un sistema simulado con dos valores de $i_{L_{max}}$ muestran las diferencias que se producen en las pérdidas. La Figura 4.7 representa solo las pérdidas en conmutación para una mejor visualización de las mismas, dado que son mucho menores que el resto, y por eso apenas son apreciables en la Figura 4.6. Las curvas de color rojo/azul corresponden a la simulación realizada con $i_{L_{max}}=2,5A$ y las curvas de color verde/magenta son resultado de usar una $i_{L_{max}}=6A$. La capacidad del sistema es de 0,1F y el resto de parámetros son los de la Tabla 4.1. Ilustrando lo que anteriormente se ha señalado, en estas figuras podemos apreciar:

1. El menor tiempo de transferencia que implica una corriente mayor, ya que una corriente mayor significa que se transfiere más energía a la bobina desde C_1 y por tanto desde esta a C_2 . Es decir, la cantidad de energía que transfiere el convertidor en cada uno de sus ciclos es mayor, necesiándose menor número de ellos para una capacidad determinada.
2. Mayores pérdidas de conducción para la corriente mayor. Antagónicamente, hay menores pérdidas de fugas para la corriente mayor dado que el tiempo de transferencia se reduce y con ello el tiempo que los condensadores están fugando.
3. Menores pérdidas de conmutación para la corriente mayor, ya que el número de conmutaciones es menor a mayor corriente, pues se transfiere más energía en cada conmutación.

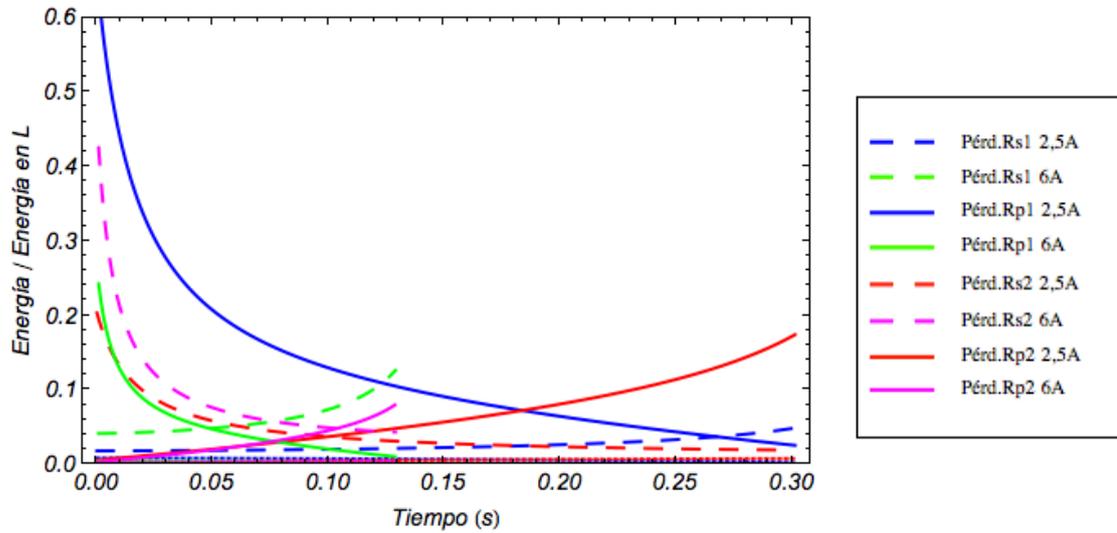


Figura 4.6. Gráfica de pérdidas para un sistema simulado con dos valores diferentes de corriente máxima de histéresis. Las pérdidas de conmutación son tan pequeñas que aparecen acumuladas sobre el eje y no se muestran en la leyenda (ver figura siguiente).

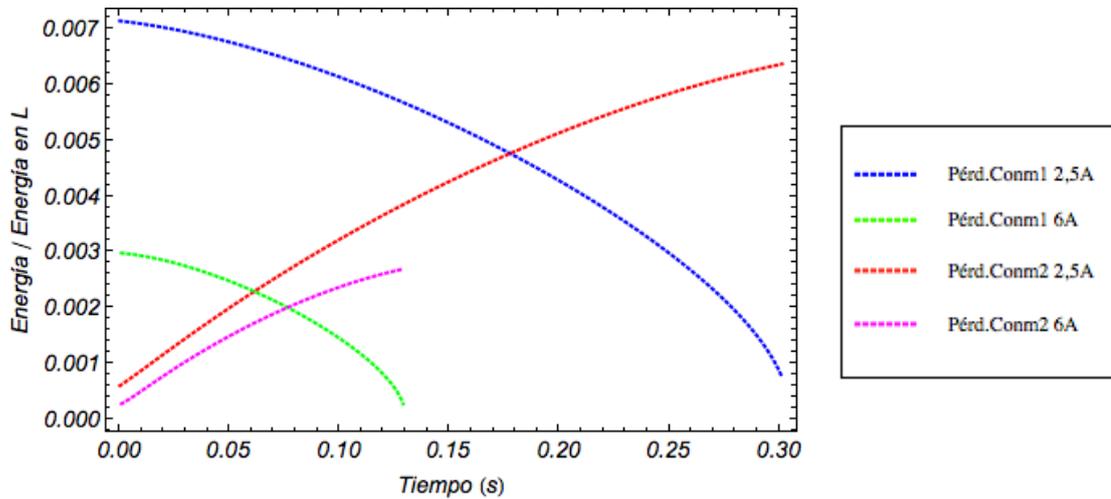


Figura 4.7. Gráfica de pérdidas debidas a la conmutación normalizadas a la energía en la bobina en cada ciclo. Se han separado de la figura anterior para mejor visualización, mostrando ser menores a mayor corriente máxima de histéresis.

Respecto al voltaje, se muestra a través de las Figuras 4.8 a 4.11 el comportamiento del rendimiento de un sistema (Tabla 4.1) cuando se varía el voltaje inicial del condensador de entrada C_1 de 2 a 5,5 voltios para un rango de corrientes máximas de histéresis (constantes a lo largo de la transferencia energética, es decir, igual $i_{L_{max}}$ en todos los ciclos del convertidor) de 1,5 A a 8 A.

La Figura 4.8 muestra el rendimiento porcentual calculado como se ha descrito anteriormente mediante la expresión (4.42). A mayores voltajes iniciales para C_1 es mejor una corriente máxima de histéresis alta ($>4A$).

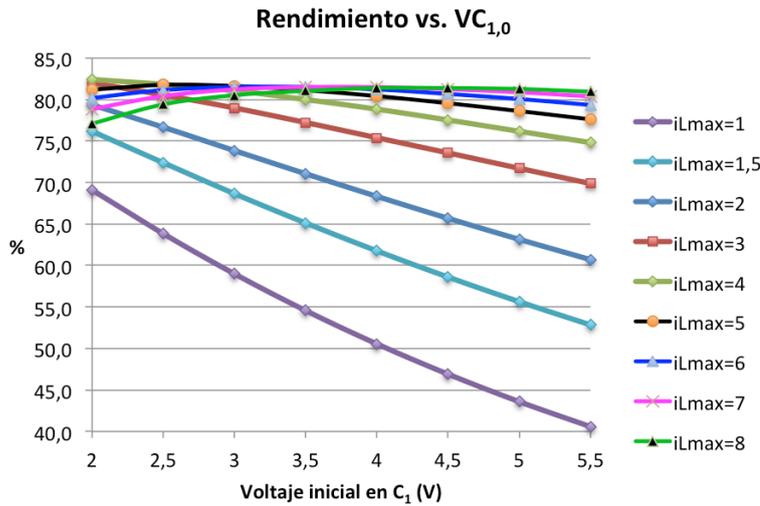


Figura 4.8. Rendimientos calculados para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis, que es mantenida constante durante toda la transferencia.

La *Figura 4.9* muestra el porcentaje de pérdidas en conducción (4.37) debidas a las resistencias serie R_S de los condensadores de entrada y salida. Este porcentaje es mayor a mayor corriente, pero menos acusada la variación con la corriente para voltajes iniciales de C_1 más altos.

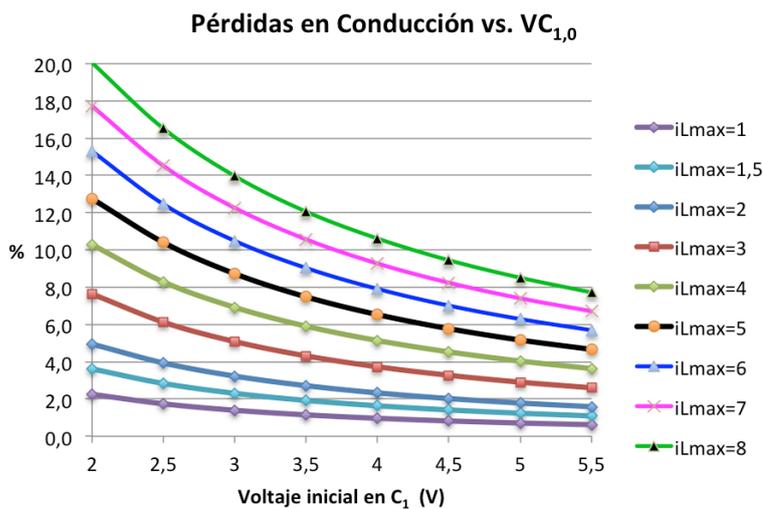


Figura 4.9. Gráfica de pérdidas de conducción para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis (mantenida constante durante toda la transferencia). El aumento del porcentaje con la corriente se hace menor para voltajes iniciales altos.

La *Figura 4.10*, en la página siguiente, muestra el porcentaje de pérdidas por fugas (4.38) debidas a las resistencias paralelo R_P de los condensadores de entrada y salida.

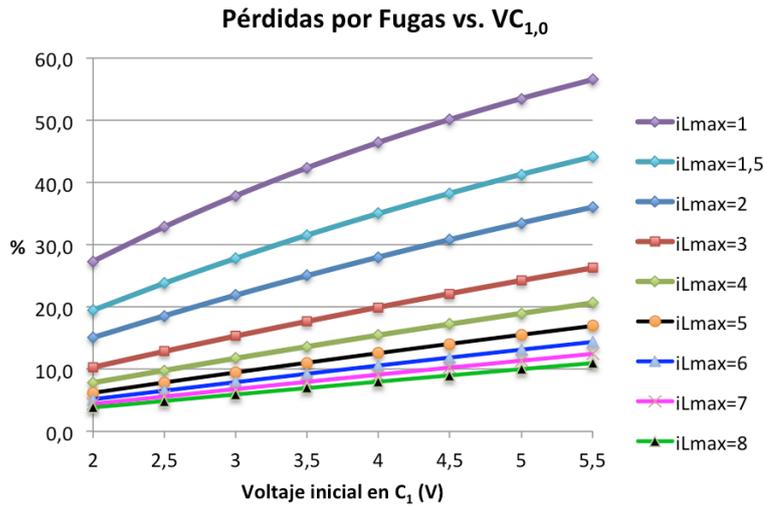


Figura 4.10. Gráfica de pérdidas por fugas para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis (constante durante la transferencia). A mayor corriente menores pérdidas, pues el tiempo de transferencia se acorta y por tanto hay menos tiempo para la fuga de energía en C_1 y C_2 .

Finalmente, la *Figura 4.11* muestra el porcentaje de pérdidas debidas a la conmutación (4.39) de los *MOSFET*. Nótese que para valores grandes de corriente se mantiene por debajo del 1%, siendo su valor máximo dentro del rango estudiado un poco mayor del 2%. Dado que los rendimientos mayores para el sistema corresponden a valores de corriente grandes nos atrevemos a hacer la *hipótesis* de que, en condiciones de rendimiento global óptimo —o cercano al óptimo—, las pérdidas de conmutación representarán una cifra menor al 1-1,5% de la energía total transferida por el condensador de entrada C_1 .

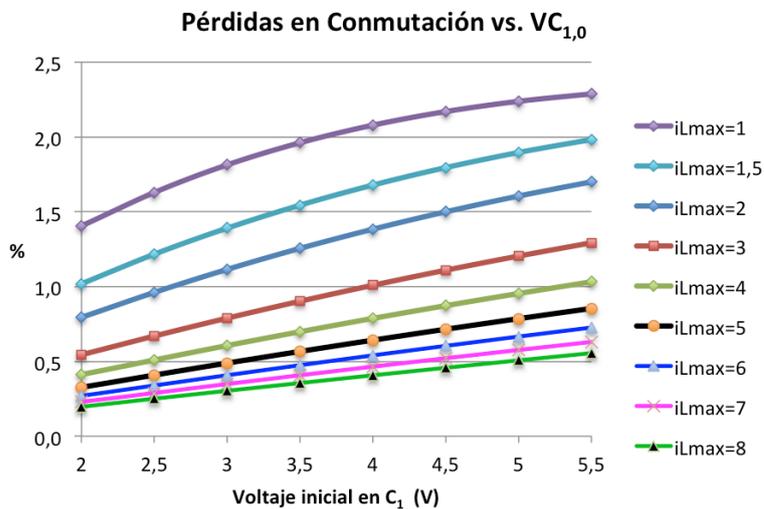


Figura 4.11. Gráfica de pérdidas de conmutación para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis. Las pérdidas son menores a mayor corriente de histéresis ya que ello provoca un menor número global de conmutaciones.

Recapitulando acerca de lo visto en este apartado, con el modelo discreto hemos comprobado que:

- Se puede emplear un valor reducido de la capacidad para realizar las simulaciones ya que las pérdidas son independientes del valor de la misma.

- El tiempo de transferencia es lineal con la capacidad.
- El mejor rendimiento energético se consigue para un valor de la corriente máxima de histéresis que hace aproximadamente iguales las pérdidas en conducción y fugas.

En el próximo apartado se describe un modelo de simulación mejorado con el que contrastar los resultados obtenidos hasta el momento.

4.2 Modelo matemático *continuo*.

En el apartado previo detallamos un modelo discreto adaptado a la topología del convertidor que se utiliza, es decir, se desarrolló un modelo discreto *ad hoc*. Obviamente existen métodos matemáticos generalizados de discretización⁵⁹ desarrollados para su aplicación al estudio de convertidores electrónicos de potencia (por ejemplo [120] y [121]), métodos que demuestran su versatilidad y conveniencia en el análisis de convertidores de complejidad media/alta. En el caso del convertidor del presente trabajo, como se trata de una topología sencilla, con pocos elementos activos, es posible realizar directamente el modelo discreto que se ha presentado sin recurrir a herramientas matemáticas complejas.

Basándonos también en la sencillez del convertidor, cuya operación se explicó en el *Capítulo 3*, se puede acometer la tarea de definir un modelo para el mismo que sea más realista y que se fundamente en las soluciones de las ecuaciones diferenciales que regulan el sistema (ver *Apéndice 7.3*). Teniendo las funciones solución de las ecuaciones diferenciales —o una aproximación adecuada—, se pueden calcular las magnitudes energéticas de interés de una forma más fidedigna. Además, y recordando que el objetivo principal es hallar el comportamiento energético más eficiente, se ofrece la posibilidad de un estudio matemático en el que las magnitudes consideradas son continuas (en el tiempo) y por lo tanto susceptibles de análisis matemático estándar para la búsqueda de máximos/mínimos. La finalidad última es encontrar una expresión analítica, preferiblemente algebraica, que establezca el punto o puntos de funcionamiento óptimo del sistema en función de sus parámetros constructivos y funcionales (como los mostrados en la *Tabla 4.1*, *cfr. supra*).

Según se ha dicho, el convertidor opera cíclicamente cerrando y abriendo los *MOSFET* M_1 y M_2 de tal forma que sus estados de conmutación son complementarios en todo momento (ver *Figs 3.7 y 3.8* de *Capítulo 3*) y solo hay uno de los *MOSFET* conduciendo (*ON*) en cada una de las dos partes o semiciclos en los que se divide cada ciclo. Cada uno de estos semiciclos tiene una duración diferente (t_{ON}/t_{OFF}) ya que es dependiente, entre otros, del nivel de carga de los condensadores, y por lo tanto conviene subrayar que *semi* se usa aquí en el sentido de que hay dos partes que se consideran dentro de una unidad mayor, que es el ciclo, y no en el sentido de que ambas partes (semiciclos) tengan el mismo valor (temporal).

⁵⁹ El término “discretización”, aunque ampliamente usado, entre otros en el campo de las matemáticas, no es un término recogido por la XXII edición del diccionario R.A.E.

El *MOSFET* que está en estado de no-conducción (*OFF*) en cada semiciclo desconecta el condensador al que está asociado (M_1 a C_1 y M_2 a C_2) y por lo tanto dicho condensador solo estará sometido a la corriente de fuga o autodescarga. El condensador sale de su estado de desconexión o *standby* cuando su *MOSFET* asociado entra en estado de conducción (*ON*). Este comportamiento nos sugiere definir los estados *activo* y *pasivo* para cada uno de los condensadores según el estado de conmutación del *MOSFET* al que están asociados, y en definitiva, según el rol que están desempeñando en el convertidor dentro de cada uno de los ciclos. Así pues, en cada ciclo, los condensadores cambian sus estados activo/pasivo de manera complementaria, manteniendo sus estados hasta una nueva conmutación. En su estado *activo*, el condensador está conectado a la bobina y de esta forma se permite la transferencia de energía hacia o desde la bobina, dependiendo del condensador que se trate. El condensador de entrada o fuente transfiere la energía a la bobina en su estado activo mientras que el condensador de salida o destino, en su estado activo, recibe la energía desde la bobina. El tiempo que permanece cada uno en estado pasivo es el necesario para permitir que termine la parte de la transferencia que está verificándose simultáneamente en el que está en estado activo y que depende de los valores asignados a la histéresis de corriente. Haciendo un símil, la energía se transfiere desde el condensador fuente al de destino por medio de la bobina L que actúa como un *recogedor* (o portador intermediario) que necesita un tiempo para cargar su contenido desde la fuente (t_{ON}) y otro para descargarlo en el destino (t_{OFF}).

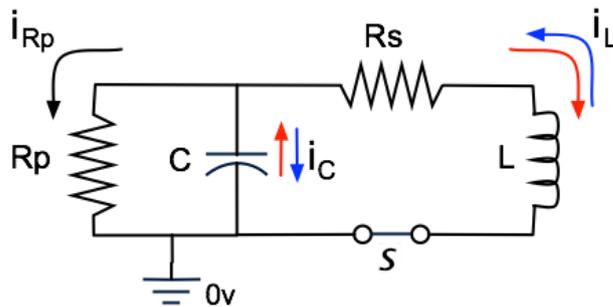


Figura 4.12. Circuito RLC equivalente (resumido) de los módulos CDI junto al convertidor DC/DC. Cuando el interruptor S (*MOSFET*) está cerrado, el condensador está en estado activo, estado en el que C descarga/carga sobre/desde la bobina L . Las flechas representan: la corriente de fugas i_{Rp} debida a la resistencia paralelo y las corrientes de bobina i_L que cargan L desde C (rojo) y C desde L (azul), dependiendo de que C se trate del condensador de entrada (C_1) o salida (C_2).

En definitiva, el circuito completo equivalente se puede resumir como un circuito RLC para el condensador que está activo más un circuito R_pC aislado para el condensador que está en estado pasivo o de *standby*. De nuevo suponemos que los módulos origen y destino tienen las mismas características eléctricas y, por lo tanto, se puede representar la parte activa del circuito como en la *Figura 4.12*, donde se han incluido las corrientes que actúan en cada semiciclo.

La *Figura 4.12* representa el estado activo tanto del condensador de entrada como del de salida, con las corrientes en color rojo correspondientes al primero y en azul al segundo. Cabe recordar que el sentido de la corriente no cambia realmente en la bobina, tan solo cambia desde el punto de vista del condensador: el de salida⁶⁰, C_2 , está conectado con la polaridad cambiada respecto del de entrada (como se puede comprobar en los esquemas eléctricos del *capítulo 3*). Como suponemos que ambos módulos CDI son idénticos, la solución general del sistema de ecuaciones diferenciales que describe el circuito activo es la misma para los dos condensadores. Dicho sistema de ecuaciones diferenciales viene dado por (4.43) y (4.44), siendo $V_C(t)$ el voltaje en el condensador e $i_L(t)$ la corriente en la bobina y describe el comportamiento del sistema en cada ciclo. De esta manera en cada uno de los semiciclos habrá una solución para el voltaje del condensador que está activo durante ese semiciclo y para la corriente de bobina.

$$V_C(t) = R_S i_L(t) + L \frac{di_L(t)}{dt} \quad (4.43)$$

$$i_L(t) + \frac{V_C(t)}{R_P} + C \frac{dV_C(t)}{dt} = 0 \quad (4.44)$$

Los detalles sobre la solución general de este sistema se dan en el *apéndice 7.3*. Para obtener la solución particular hay que añadir un conjunto de condiciones iniciales, que son los valores iniciales de voltaje en el condensador (C_1 o C_2) y de corriente en la bobina L . De esta forma, con las condiciones iniciales correspondientes al voltaje en C_1 y C_2 cuando cada uno *entra* en estado activo, esto es, tras producirse la conmutación correspondiente, y con los valores de la histéresis de corriente —que recordemos son los que marcan los instantes de la conmutación— se consiguen las funciones solución-particular que describen la evolución del voltaje en los condensadores y de la corriente en la bobina en cada ciclo. En el *apéndice 7.3* se muestra el cálculo de dichas soluciones particulares que, repetimos, son válidas para cada condensador en estado activo dentro del semiciclo correspondiente (C_1 en el primer semiciclo y C_2 en el segundo).

En cuanto al estado *pasivo* o de *standby* que cada condensador mantiene en el semiciclo que le corresponde (C_1 en el segundo semiciclo y C_2 en el primero), como se señaló antes, el comportamiento del voltaje en el condensador será simplemente una caída exponencial dada por (4.45) y (4.46). Estas expresiones se usan para calcular la pérdida de voltaje por autodescarga para cada condensador cuando está en estado de *standby*. Esta pérdida de voltaje durante el *standby* modifica las condiciones iniciales del

⁶⁰ Recordamos que el subíndice en la capacidad representa el rol del condensador —1 el de entrada, 2 el de salida— y no valores distintos para esta. A ambos condensadores se les supone igual valor de su capacidad eléctrica.

siguiente estado activo que experimente el condensador (disminuyendo su voltaje inicial).

$$V_C(t) = V_{C_0} e^{-t/\tau} \quad (4.45)$$

$$\tau = R_P C \quad (4.46)$$

La descripción final del sistema en cada ciclo la conseguimos resolviendo las ecuaciones (4.43 4.46) dos veces:

1. para el primer semiciclo, de duración t_{ON} , durante el cual C_1 está descargando sobre L y C_2 está en *standby*,
2. para el segundo semiciclo, de duración t_{OFF} , durante el cual C_1 está en *standby* y C_2 está siendo cargado por L ,

y corrigiendo los valores de los voltajes en los instantes de la conmutación, es decir, al principio de cada semiciclo que es cuando tiene lugar, para computar las pérdidas en este concepto. Como decíamos anteriormente, la pérdidas de conmutación son función del voltaje y la corriente a la que se produce la misma (4.25), y podemos cargarlas o achacarlas al condensador que está asociado al *MOSFET* que conmuta, de forma que si este condensador tenía un voltaje antes de la conmutación dado por V_0 y la cantidad de energía que consume o se pierde en la conmutación es E_K , el condensador pasará a tener un voltaje menor, V' , dado por (4.47), donde C representa el valor de la capacidad.

$$V' = \sqrt{V_0^2 - \frac{2E_K}{C}} \quad (4.47)$$

Los cálculos que se realizan en un ciclo se enumeran en la *Tabla 4.6* donde se ha utilizado la definición de la corriente de histéresis (*Fig. 4.1*) en la declaración de las condiciones iniciales de la corriente de bobina y donde los elementos $\delta V_{M_{1/2} \rightarrow ON/OFF}$ representan las caídas de voltaje debidas a la conmutaciones calculadas como $V_0 - V'$ según (4.47). En dicha tabla y en lo que sigue se ha usado la notación V_{10} y V_{20} para los valores iniciales absolutos del voltaje en los condensadores, anteriormente denominados V_{C1_0} y V_{C2_0} . También recordamos que la notación ON/OFF hace referencia al estado de conducción del *MOSFET* M_1 y que no hace falta referir el estado del *MOSFET* M_2 , pues es complementario al de M_1 .

Primer semiciclo. Voltaje iniciales: $C_1=V_{10}$ y $C_2=V_{20}$.		
M_1 está ON, M_2 está OFF	C_1	C_2
C_1 carga L durante t_{ON} ; C_2 está desconectado.	Resuelve (4.43) y (4.44) con condiciones iniciales: $i_L(0)=i_{Lmin}$; $v_{C_1}(0) = V_{10} - \delta V_{M_1 \rightarrow ON}$	Calcular (4.45) y (4.46) durante t_{ON} con: $V_{C_0} = V_{20} - \delta V_{M_2 \rightarrow OFF}$
Resultados del cálculo:	$v_{C1ON}(t); i_{LON}(t); t_{ON}$	$V_{C2ON}(t)$
Segundo semiciclo. Los voltajes iniciales son los voltajes finales del primer semiciclo.		
M_1 está OFF, M_2 está ON	C_1	C_2
C_1 está desconectado; L carga C_2 durante t_{OFF} .	Calcular (4.45) y (4.46) durante t_{OFF} con: $V_{C_0} = v_{C1ON}(t_{on}) - \delta V_{M_1 \rightarrow OFF}$	Resuelve (4.43) y (4.44) con condiciones iniciales: $i_L(0)=-i_{Lmax}$; $v_{C_2}(0) = V_{C2ON}(t_{on}) - \delta V_{M_2 \rightarrow ON}$
Resultados del cálculo:	$V_{C1OFF}(t)$	$v_{C2OFF}(t); i_{LOFF}(t); t_{OFF}$
Para el siguiente ciclo los voltajes iniciales son los valores finales de ciclo.		

Tabla 4.6. Cálculos que se realizan en un ciclo en el modelo continuo.

El esquema de la *Tabla 4.6* se repite iterativamente ciclo tras ciclo, usando los voltajes al final de cada ciclo como valores iniciales para el ciclo siguiente, hasta que el condensador fuente o de entrada C_1 alcanza el nivel de voltaje mínimo permitido. De esta forma, con este algoritmo se obtiene una colección de funciones voltaje/corriente como la que se muestra en la *Tabla 4.7*, en la que dichas funciones se han indexado con j como especificador de ciclo. Nótese que t_{ONj} y t_{OFFj} son conocidos una vez tenemos las funciones $i_{LONj}(t)$ e $i_{LOFFj}(t)$.

$v_{C1ONj}(t); i_{LONj}(t)$	Soluciones de (4.43) y (4.44) para C_1 (estado activo). Permite el cálculo de t_{ONj} .
$V_{C2ONj}(t)$	Decaimiento exponencial dado por (4.45) y (4.46). Se aplica a C_2 durante $(0, t_{ONj})$ (estado pasivo).
$v_{C2OFFj}; i_{LOFFj}(t)$	Soluciones de (4.43) y (4.44) para C_2 (estado activo). Permite el cálculo de t_{OFFj}
$V_{C1OFFj}(t)$	Decaimiento exponencial dado por (4.45) y (4.46). Se aplica a C_1 durante (t_{ONj}, t_{OFFj}) (estado pasivo).

Tabla 4.7. Funciones calculadas para el ciclo- j .

Se puede unificar la notación para los voltajes de los condensadores para cualquier *ciclo- n* incluyendo la definición temporal del ciclo. Naturalmente queremos que esta definición incluya el efecto de la conmutación. Como se indicó antes, las pérdidas de conmutación producidas por cada uno de los *MOSFET* se cargan al condensador que cada uno tiene asociado, lo que deviene en un decremento del voltaje de cada condensador después de cada conmutación. La situación se ilustra en la *Figura 4.13* donde se muestra un ciclo arbitrario del convertidor.

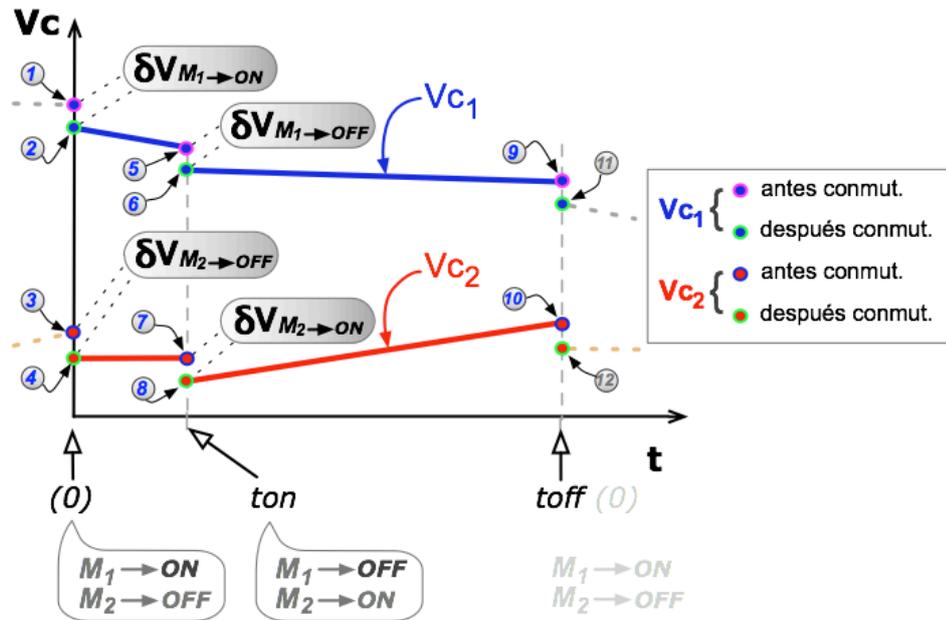


Figura 4.13. En este trabajo se considera que la energía perdida en la conmutación produce una disminución del voltaje de cada condensador al comienzo de cada semiciclo calculada por (4.47). La evolución de los voltajes en la figura no es real en cuanto a que muestra una discontinuidad en los instantes de conmutación que no existe. Esta discontinuidad simplemente señala gráficamente y de forma exagerada la diferencia de voltaje que se asume antes y después de la conmutación y recorta los transitorios que se producen durante la misma.

En el ciclo mostrado en la *Figura 4.13* el voltaje en los condensadores justamente antes de la primera conmutación ($M_1 \rightarrow ON$ y $M_2 \rightarrow OFF$) es el indicado por los puntos señalados con los globos 1 y 3. Estos son los valores de voltaje con los que asumimos que entramos en el ciclo, y si este ciclo fuese el primero, serían los valores iniciales absolutos en los condensadores (el voltaje máximo nominal en el condensador de entrada o fuente y el voltaje mínimo nominal en el condensador de salida o destino). Tras esta conmutación y la pérdida de energía que supone los voltajes habrán caído en los condensadores a los señalados por los globos 2 y 4. De manera similar, en el instante de la segunda conmutación en el ciclo ($M_1 \rightarrow OFF$ y $M_2 \rightarrow ON$), los voltajes antes y después de la misma son los indicados por 5 y 6 para C_1 y 7 y 8 para C_2 . Las diferencias de voltaje que se producen tras cada conmutación se han denominado $\delta V_{M_{1/2} \rightarrow ON/OFF}$ según se adelantó en la *Tabla 4.6*, donde se tienen en cuenta estas diferencias para calcular los valores iniciales de la evolución de los voltajes en cada semiciclo. El final del ciclo corresponde con el inicio de un nuevo ciclo y, por lo tanto, los valores finales del ciclo actual (señalados por 9 y 10) son los iniciales del nuevo ciclo (los puntos señalados por 9 y 10 corresponden a 1 y 3 en un nuevo ciclo, igual que los señalados por 11 y 12 serían en realidad 2 y 4 del nuevo ciclo). *Nótese* que la imagen dada en la *Fig. 4.13* *NO* representa que haya *discontinuidades reales* en las funciones voltaje de cada

condensador —algo poco probable en cargas capacitivas— y tan solo esquematiza la forma en la que en este trabajo se tienen en cuenta las pérdidas de conmutación y su influencia sobre la energía de cada condensador.

Así pues, dentro de cada ciclo y al comienzo de cada semiciclo que lo compone —que es cuando tienen lugar las conmutaciones— se corrigen los valores de los voltajes que serán las condiciones iniciales para el tramo de cada función a calcular dentro de cada semiciclo. Por ejemplo, si se trata del ciclo inicial, los voltajes con los que se entra al ciclo son V_1^0 y V_2^0 (voltajes iniciales absolutos, es decir, con los que empieza a funcionar el circuito). Son los valores anteriores a la conmutación, por lo que usamos la notación *valor por la izquierda* para la función en ese punto, tiempo cero del ciclo:

$$V_{C1_1}(0^-) = V_1^0 \text{ y } V_{C2_1}(0^-) = V_2^0 \quad (4.48)$$

Pero por lo dicho estos valores se ven decrementados tras la primera conmutación del ciclo, resultando en los valores *por la derecha* de las funciones voltaje en (tiempo) cero:

$$V_{C1_1}(0^+) = V_{C1_1}(0^-) - \delta V_{M_1 \rightarrow ON_1} \quad (4.49)$$

$$V_{C2_1}(0^+) = V_{C2_1}(0^-) - \delta V_{M_2 \rightarrow OFF_1} \quad (4.50)$$

Como dijimos antes, los voltajes corregidos $V_{Cx_1}(0^+)$ son resultado de aplicar la expresión (4.25) para calcular las pérdidas de conmutación de cada *MOSFET* y usar estas en (4.47) para calcular el nuevo valor de voltaje tras la conmutación. Así, en el primer semiciclo los *MOSFET* conmutan a los voltajes iniciales $V_{Cx_1}(0^-)$ mientras que la corriente que los atraviesa es la mínima de histéresis i_{Lmin} , por tanto:

$$(4.25) \Rightarrow E_K^{M_1 \rightarrow ON_1} = 0.5 \cdot V_{C1_1}(0^-) \cdot i_{Lmin} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.51)$$

$$(4.25) \Rightarrow E_K^{M_2 \rightarrow OFF_1} = 0.5 \cdot V_{C2_1}(0^-) \cdot i_{Lmin} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.52)$$

$$(4.47) \Rightarrow V_{C1_1}(0^+) = \sqrt{\left(V_{C1_1}(0^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_1 \rightarrow ON_1}}{C}} \quad (4.53)$$

$$(4.47) \Rightarrow V_{C2_1}(0^+) = \sqrt{\left(V_{C2_1}(0^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_2 \rightarrow OFF_1}}{C}} \quad (4.54)$$

Para un ciclo arbitrario, los valores iniciales del primer semiciclo serán los finales del anterior, es decir, los valores cuando $t=t_{off}$ en el ciclo anterior:

$$V_{Cx_n}(0^-) = V_{Cx_{n-1}}(t_{off_{n-1}}) \quad (4.55)$$

y por tanto:

$$V_{Cx_n}(0^+) = \sqrt{\left(V_{Cx_{n-1}}(t_{off_{n-1}})\right)^2 - \frac{2E_K^{M_x \rightarrow \begin{cases} ON_n \text{ si } x=1 \\ OFF_n \text{ si } x=2 \end{cases}}}{C}} \quad (4.56)$$

con:

$$E_K^{M_x \rightarrow \begin{cases} ON_n \text{ si } x=1 \\ OFF_n \text{ si } x=2 \end{cases}} = 0.5 \cdot V_{Cx_{n-1}}(t_{off_{n-1}}) \cdot i_{L_{min}} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.57)$$

Análogamente para el segundo semiciclo de un ciclo arbitrario —desde t_{on_n} hasta t_{off_n} — los valores iniciales serán los valores finales del semiciclo anterior con la corrección correspondiente a la conmutación, que en el segundo semiciclo tiene lugar a corriente máxima de histéresis, $i_{L_{max}}$. De esta forma, manteniendo la notación anterior:

$$V_{C1_n}(t_{on_n}^+) = V_{C1_n}(t_{on_n}^-) - \delta V_{M_1 \rightarrow OFF_n} = \sqrt{\left(V_{C1_n}(t_{on_n}^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_1 \rightarrow OFF_n}}{C}} \quad (4.58)$$

$$V_{C2_n}(t_{on_n}^+) = V_{C2_n}(t_{on_n}^-) - \delta V_{M_2 \rightarrow ON_n} = \sqrt{\left(V_{C2_n}(t_{on_n}^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_2 \rightarrow ON_n}}{C}} \quad (4.59)$$

donde las energías de conmutación son dadas por:

$$(4.25) \Rightarrow E_K^{M_1 \rightarrow OFF_n} = 0.5 \cdot V_{C1_n}(t_{ON_n}^-) \cdot i_{L_{max}} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.60)$$

$$(4.25) \Rightarrow E_K^{M_2 \rightarrow ON_n} = 0.5 \cdot V_{C2_n}(t_{ON_n}^-) \cdot i_{L_{max}} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.61)$$

Finalmente, con las expresiones generales de ciclo-n (4.55 a 4.61) y recordando las definiciones de la *Tabla 4.7*, en las expresiones (4.62) y (4.63) se da la definición de las funciones de los voltajes en los condensadores para el ciclo-n del convertidor:

$$V_{C1_n}(t) = \begin{cases} V_{C1_n}(0^-) = V_{C1_{n-1}}(t_{off_{n-1}}) \\ V_{C1_n}(0^+) = v_{C1_n}(0) = \sqrt{\left(V_{C1_n}(0^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_1 \rightarrow ON_n}}{C}} \\ v_{C1_n}(t) & \forall t \in [0^+, t_{on_n}^-] \\ V_{C1_n}(t_{on_n}^+) = \sqrt{\left(v_{C1_n}(t_{on_n}^-)\right)^2 - \frac{2E_K^{M_1 \rightarrow OFF_n}}{C}} \\ V_{C1_n}(t_{on_n}^+) \cdot e^{-\zeta/R_p C} \text{ con } \zeta = t - t_{on_n} & \forall t \in [t_{on_n}^+, t_{off_n}] \end{cases} \quad (4.62)$$

$$V_{C2_n}(t) = \begin{cases} V_{C2_n}(0^-) = V_{C2_{n-1}}(t_{off_{n-1}}) \\ V_{C2_n}(0^+) = \sqrt{(V_{C2_n}(0^-))^2 - \frac{2E_K^{M2 \rightarrow OFF_n}}{C}} \\ V_{C2_n}(0^+) \cdot e^{-t/R_P C} & \forall t \in [0^+, t_{on_n}^-] \\ V_{C2_n}(t_{on_n}^+) = v_{C2_n}(0) = \sqrt{\left(V_{C2_n}(0^+) \cdot e^{-t_{on_n}/R_P C}\right)^2 - \frac{2E_K^{M2 \rightarrow ON_n}}{C}} \\ v_{C2_n}(\zeta) \quad \text{con } \zeta = t - t_{on_n} & \forall t \in [t_{on_n}^+, t_{off_n}] \end{cases} \quad (4.63)$$

La definición para las corrientes de bobina en el *ciclo-n* es más directa ya que estamos aceptando que la corriente no sufre ninguna alteración debido a la conmutación. Cambiamos la notación de la *Tabla 4.7*, donde las soluciones para la corriente en cada semiciclo del ciclo-j se denominaban $i_{L_{ON_j}}(t)$ e $i_{L_{OFF_j}}(t)$ atendiendo al estado del MOSFET M_1 por $i_{L_{1_j}}(t)$ e $i_{L_{2_j}}(t)$ que es una notación más intuitiva dado que el subíndice de esta manera señala tanto el semiciclo en el que tiene validez cada función como el condensador que está en estado activo y está siendo afectado por cada una. Podemos escribir, atendiendo a la definición de histéresis de corriente dada (*Fig. 4.1*):

$$I_{L_n}(t) = \begin{cases} i_{L_{1_n}}(t) & \forall t \in [0, t_{on_n}] \\ i_{L_{1_n}}(0) = i_{L_{min_n}} \\ i_{L_{2_n}}(\zeta) \quad \text{con } \zeta = t - t_{on_n} & \forall t \in [t_{on_n}, t_{off_n}] \\ i_{L_{2_n}}(0) = i_{L_{1_n}}(t_{on_n}) = i_{L_{max_n}} \end{cases} \quad (4.64)$$

Recordamos que en estas expresiones (4.62 a 4.64):

1. $v_{C1_n}(t)$ es la solución del sistema EDO para en voltaje en C_1 cuando este carga a la bobina L en el ciclo n. C_1 está en conducción en $t \in [0, t_{on_n}]$ y por lo tanto en este intervalo temporal es válida esta solución.
2. $v_{C2_n}(t)$ es la solución del sistema EDO para en voltaje en C_2 cuando es cargado desde la bobina L. Esto ocurre $\forall t \in [t_{on_n}, t_{off_n}]$, y el cambio de variable $t \rightarrow \zeta$ refiere el cálculo de la función a su propio tiempo (comenzando en cero) dentro del intervalo.
3. $i_{L_{1_n}}(t)$ e $i_{L_{2_n}}(t)$ son las soluciones del sistema EDO para la corriente por la bobina en cada uno de los dos semiciclos. Las condiciones iniciales expresadas en la definición de la función general $I_{L_n}(t)$ son de algún modo redundantes dado que la

definición de los tiempos de conmutación lleva implícitas dichas condiciones iniciales. Sin embargo la notación así expuesta declara una funcionalidad adicional: que los valores de histéresis sean variables y por lo tanto diferentes para cada ciclo ($i_{L_{min_n}}$, $i_{L_{max_n}}$). De nuevo se hace uso del cambio de variable en el tiempo para referir la función en el segundo semiciclo a su propio origen de tiempos.

Con esta definición formal de las funciones para los voltajes en los condensadores y la corriente en la bobina los cálculos para las pérdidas en cada concepto (conducción, fugas) se realizan sobre dichas funciones, por tanto sin incurrir en las simplificaciones que se aplicaban en el modelo discreto (expresiones 4.13, 4.14, 4.17 y 4.18):

$$E_{RS_i}^{C_1} = R_S \int_{t=0}^{t=t_{on_i}} (I_{L_i}(t))^2 dt = R_S \int_{t=0}^{t=t_{on_i}} (i_{L_{1_i}}(t))^2 dt \quad (4.65)$$

$$E_{RS_i}^{C_2} = R_S \int_{t=t_{on_i}}^{t=t_{off_i}} (I_{L_i}(t))^2 dt = R_S \int_{\zeta=0}^{\zeta=t_{off_i}-t_{on_i}} (i_{L_{2_i}}(\zeta))^2 d\zeta \quad (4.66)$$

$$E_{RP_n}^{C_1} = \frac{1}{R_P} \left(\int_{t=0^+}^{t=t_{on_n}^-} V_{C_{1_n}}(t) dt + \int_{t=t_{on_n}^+}^{t=t_{off_n}^-} V_{C_{1_n}}(t) dt \right) \quad (4.67)$$

$$E_{RP_n}^{C_2} = \frac{1}{R_P} \left(\int_{t=0^+}^{t=t_{on_n}^-} V_{C_{2_n}}(t) dt + \int_{t=t_{on_n}^+}^{t=t_{off_n}^-} V_{C_{2_n}}(t) dt \right) \quad (4.68)$$

Respecto de la energía que la conmutación representa, en cada ciclo se halla sumando las cantidades que se han ido calculando con (4.25), correspondientes a las dos conmutaciones de cada *MOSFET* en el ciclo:

$$E_{K_i}^{M1 Total} = E_{K_i}^{M1 ON} + E_{K_i}^{M1 OFF} \quad (4.69)$$

$$E_{K_i}^{M2 Total} = E_{K_i}^{M2 OFF} + E_{K_i}^{M2 ON} \quad (4.70)$$

expresiones cuyos sumandos ya han sido definidos en (4.57) y en (4.60 y 4.61):

$$E_K^{M_x \rightarrow \left[\begin{smallmatrix} ON_n \text{ si } x=1 \\ OFF_n \text{ si } x=2 \end{smallmatrix} \right]} = 0.5 \cdot V_{C_{x_{n-1}}} (t_{off_{n-1}}) \cdot i_{L_{min}} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.57)$$

$$(4.60+4.61) \Rightarrow E_K^{M_x \rightarrow \left[\begin{smallmatrix} OFF_n \text{ si } x=1 \\ ON_n \text{ si } x=2 \end{smallmatrix} \right]} = 0.5 \cdot V_{C_{x_n}} (t_{on_n}^-) \cdot i_{L_{max}} \cdot (t_{rise} + t_{fall}) \quad (4.71)$$

Por último, la cifra total de pérdidas en cada concepto se halla sumando las procedentes de cada ciclo, y las pérdidas porcentuales en cada concepto se calculan de la misma manera en la que se hizo para en el modelo discreto con las expresiones (4.36) a (4.42). Recordemos que en estas expresiones, las pérdidas energéticas totales porcentuales $E_{RS}^{Total}(\%)$, $E_{RP}^{Total}(\%)$, $E_K^{Total}(\%)$ y el *Rendimiento*(%) se hacen

relativos a la energía cedida por C_1 , $E_{Cedida}^{C_1}$, que es la diferencia de energía del condensador de entrada correspondiente a sus valores de voltaje máximo (completamente lleno) y mínimo (vacío hasta el límite de voltaje mínimo permitido).

En la *Tabla 4.8* se muestra un ejemplo de los resultados que ofrece el algoritmo basado en los cálculos presentados en este modelo. Como puede verse, hay una separación de las pérdidas según su origen para cada uno de los condensadores. Las pérdidas por fugas se calculan de dos formas como método de detección de divergencias o errores en el algoritmo. Por un lado, se suman las que resultan de cada ciclo —columna “Fugas (1)”— y, por el otro, se calculan sobre la curva de voltaje de cada condensador a lo largo de toda la transferencia, mostradas en columna “Fugas (2)”. Cada una de las curvas de voltaje se halla por interpolación de los valores de voltaje de cada condensador en los extremos de cada semiciclo (*Fig. 4.13, cfr. supra*) a lo largo de toda la transferencia.

Condiciones de la simulación:	i_{Lmax} (A)	C (F)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	L (μH)	VC_{10} (V)	VC_{20} (V)	VC_1 límite
	5,5	0,1	0,025	500	40	2,5	0,2	0,2
				Conmut	Conduc	Fugas (1)	Fugas (2)	Total
Ciclos calculados:	476	Pérdidas (%) C_1 :		0,203	6,687	0,3231	0,323	7,2131
Tiempo transferencia (s):	0,16186	Pérdidas (%) C_2 :		0,184	6,405	0,2848	0,2847	6,8738
Rendimiento global (%):	85,9	Total C_1+C_2 :		0,387	13,092	0,6079	0,6077	14,0869

Tabla 4.8. Valores de rendimiento y pérdidas detalladas calculados con el algoritmo basado en el modelo continuo, o modelo 2.

En la *Figura 4.14* se muestra la gráfica de la evolución del sistema configurado por los valores de la *Tabla 4.1* (excepto $C=0,1$ F e $i_{Lmax} = 4,5$ A) según el modelo continuo que estamos presentando. El mismo sistema se simuló anteriormente con el modelo discreto cuya representación gráfica y resultados se mostraban en la *Fig. 4.3* y *Tabla 4.2* respectivamente. Aparte de las pequeñas diferencias en los resultados se puede destacar cómo en el modelo discreto la transferencia se verifica en un tiempo algo menor, siendo de 1,72 s según el modelo discreto (1 F) y 1,92 s según el modelo continuo (0,192 s para 0,1 F en la simulación). Los valores globales de rendimiento y pérdidas calculadas mediante el modelo 2 se dan en la *Tabla 4.9*, pudiendo ser comparados con los que calculaba el modelo 1 en la *Tabla 4.2*.

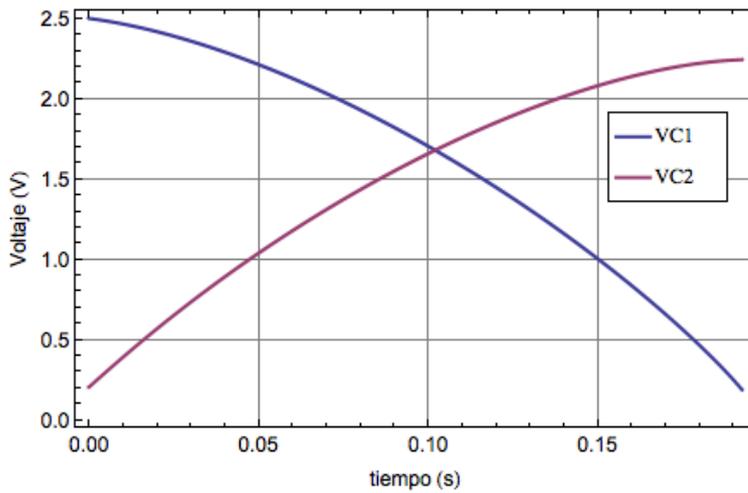


Figura 4.14. Evolución de los voltajes en los condensadores durante una transferencia de carga completa de un sistema conformado con los valores de la Tabla 4.1 (con $C=0,1\text{ F}$, $i_{L,max}=4,5\text{A}$) y simulado usando el modelo continuo. Es un sistema equivalente al simulado en la Fig. 4.3 con el modelo discreto.

Pérdidas (porcentaje sobre la energía transferida por C_1)			
Fugas (%)	Conducción + Fugas (%)	Conmutación (%)	Rendimiento (%)
8,78	19,24	0,45	80,3

Tabla 4.9. Balance de pérdidas y rendimiento de la transferencia energética simulada con el modelo continuo y representada en la Fig. 4.14. Estos resultados son comparables a los que arroja la simulación del mismo sistema con el modelo discreto presentados en la Tabla 4.2.

Si en la Fig. 4.14 se muestra la evolución durante todo el proceso de transferencia de C_1 a C_2 , en la Figura 4.15 se muestra el detalle del voltaje y la corriente de bobina durante los primeros ciclos.

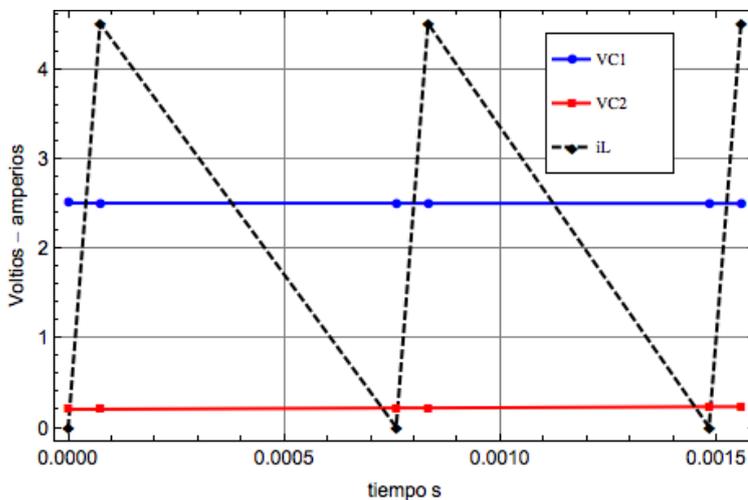


Figura 4.15. Detalle de la evolución de la Fig. 4.14 durante los ciclos iniciales de una simulación con el modelo continuo. Se muestra también la corriente de bobina i_L . Los puntos en las curvas de voltaje son los instantes en los que cada condensador cambia de rol tras la conmutación.

En las Figuras 4.16 a 4.18 se detalla aún más usando doble escala de voltaje, una para cada condensador, de manera que se visualiza mejor la evolución al principio, a la mitad y al final del proceso de carga, respectivamente. También es patente la autodescarga en los condensadores cuyos voltajes decrecen en el semiciclo en el que permanecen desconectados o en *standby*.

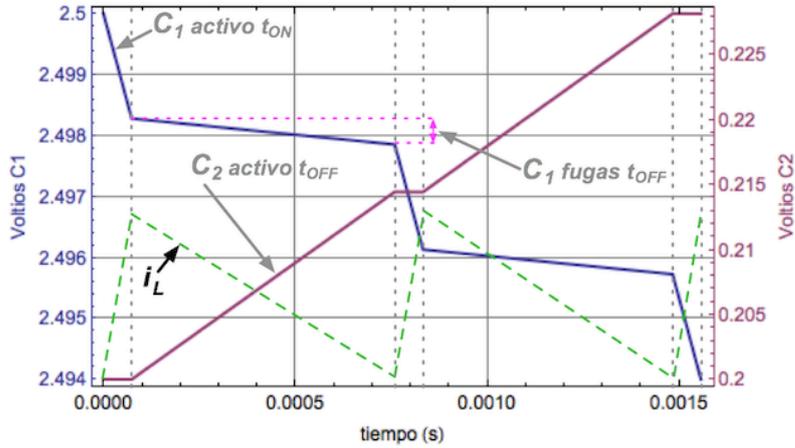


Figura 4.16. Utilizando dos escalas de voltaje, una para cada condensador, se aprecia mejor la evolución en cada condensador. Esta figura es equivalente a la 4.15. Nótese la autodescarga o fugas en cada condensador cuando se queda en stand-by (más altas en C_1 pues $t_{OFF} \gg t_{ON}$ y $VC_1 \gg VC_2$).

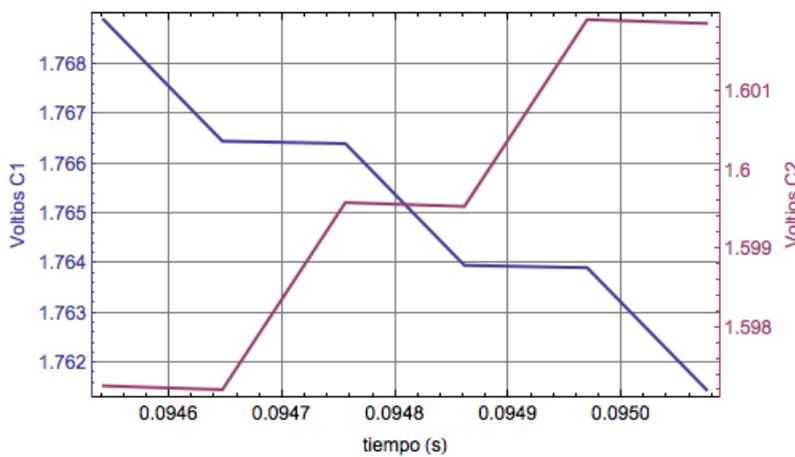


Figura 4.17. Detalle a la mitad de la transferencia, cuando C_1 y C_2 tienen aproximadamente el mismo voltaje. Los tiempos t_{ON} y t_{OFF} son aproximadamente iguales, lo mismo que la autodescarga de cada condensador.

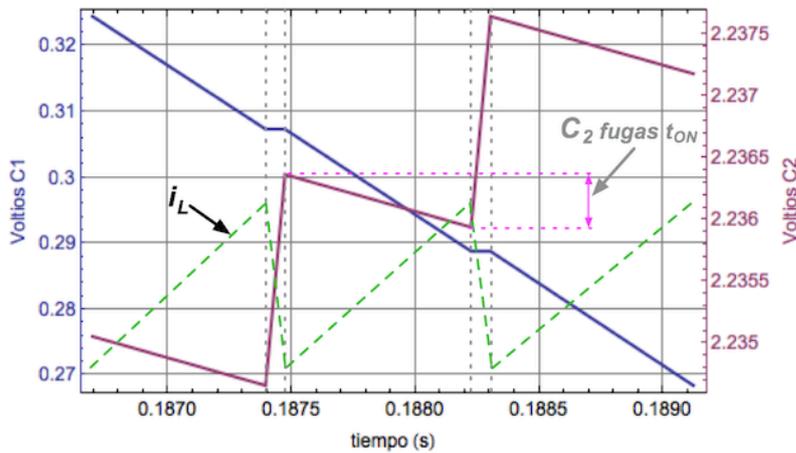


Figura 4.18. Detalle hacia el final de la transferencia. En estos ciclos finales t_{ON} es mucho mayor que t_{OFF} . En este caso durante el tiempo que C_2 permanece desconectado (t_{ON}) experimenta grandes pérdidas por fugas o autodescarga.

Abundando en el rendimiento, mostramos en la *Figura 4.19* (cfr. *infra*) el balance energético durante la transferencia haciéndolo relativo a la energía $\Delta E_{c_1 j}$ que cede el condensador de entrada C_1 en cada *ciclo* j y las energías de pérdidas en conducción y fugas son calculadas por la aplicación de (4.65) a (4.68) en cada ciclo (las pérdidas en conmutación se han omitido por representar un porcentaje muy pequeño). Como puede verse en dicha figura, las pérdidas en conducción son muy próximas a las de fugas. Como se apuntó en el apartado anterior, cuando se discutió el modelo discreto, esta

situación indica la proximidad al rendimiento máximo de la transferencia. Como ejemplo la *Figura 4.20* presenta un gráfico similar para el mismo sistema simulado con $i_{L_{max}}=2,5$ A y para el que el rendimiento global fue estimado en un 77,9% y donde se ve un aumento de las pérdidas por fugas a costa de una disminución de las pérdidas de conducción.

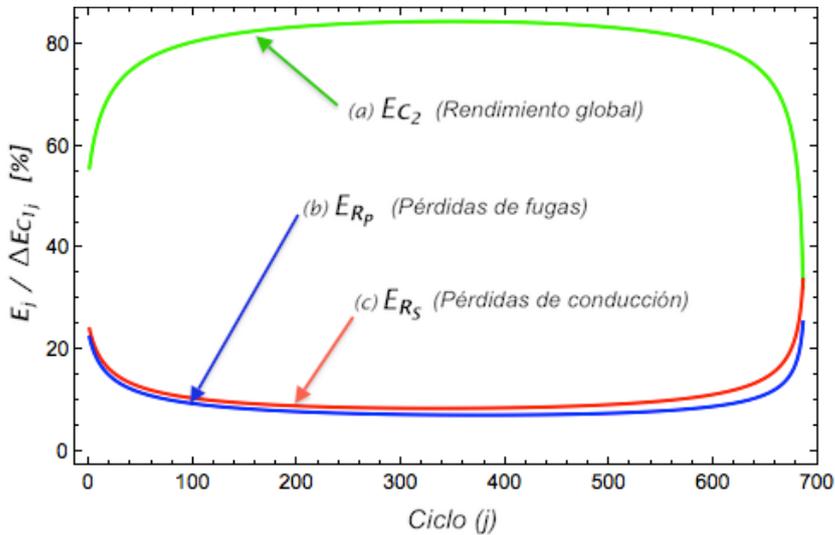


Figura 4.19. Rendimiento y pérdidas porcentuales respecto a la energía que cede en cada ciclo el condensador de entrada. Las mayores pérdidas se dan cuando los condensadores tienen un voltaje muy dispar, al principio y al final de la transferencia, como ya se había comprobado con el modelo discreto.

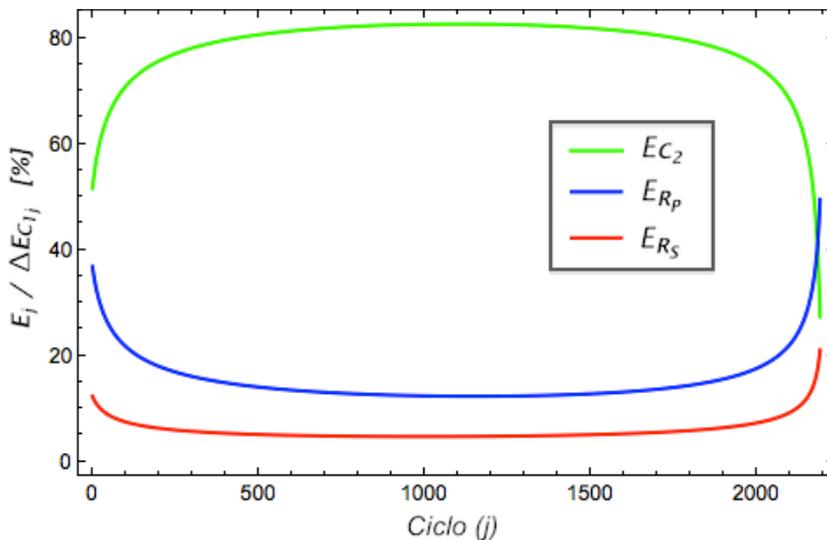


Figura 4.20. Gráfica del rendimiento y pérdidas similar a la Fig. 4.19 pero en este caso el mismo sistema se ha simulado con $i_{L_{max}}=2,5$ A. Como se puede apreciar, las pérdidas por fugas aumentan y las pérdidas de conducción disminuyen. El rendimiento global de esta simulación fue del 77,9%.

Para esta simulación hecha con $i_{L_{max}}=2,5$ A, en la *Figura 4.21* de la página siguiente mostramos la normalización de todas las energías con respecto a la energía que *maneja la bobina* en cada ciclo, que es constante, pues la corriente máxima de histéresis es la misma durante toda la transferencia.

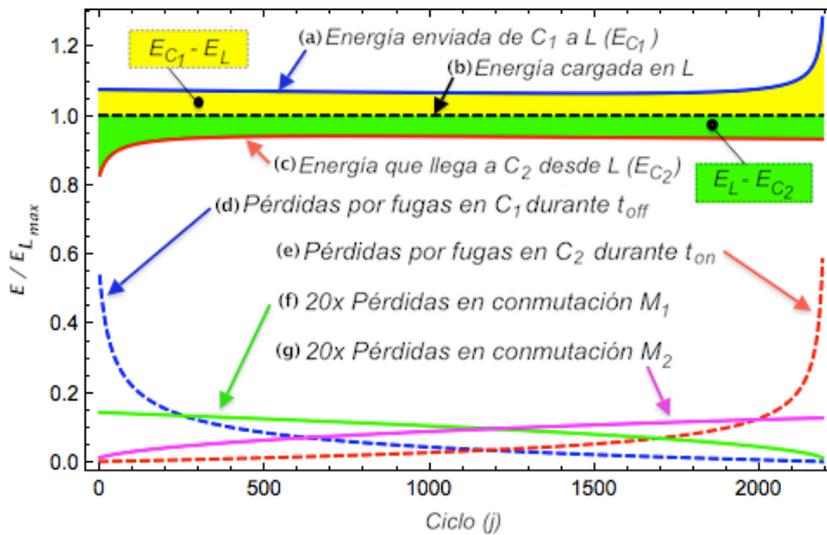


Figura 4.21. Normalización de las energías implicadas en la transferencia respecto a la energía en la bobina en cada ciclo. Las áreas amarilla/verde representan las pérdidas en conducción+fugas durante el semiciclo en el que cada condensador está activo. Aparte se representan las fugas para cada uno durante su estado de *stand-by* que, como puede verse, son considerables.

En esta *Figura 4.21* hay que destacar:

1. La energía transferida del condensador de entrada C_1 a la bobina se produce durante t_{ON} y por tanto las pérdidas por fugas cuando está en *standby* durante t_{OFF} se tienen en cuenta por separado (d). Por tanto, la diferencia entre la energía provista por C_1 a L (a) y la energía que finalmente alcanza L (b) corresponde al área amarilla y representa las pérdidas en conducción y fugas durante la transferencia $C_1 \Rightarrow L$.
2. Análogamente, la transferencia de L a C_2 se verifica durante t_{OFF} , teniéndose en cuenta aparte las fugas durante el estado de *standby* (e), que para C_2 se cumple durante t_{ON} . El área verde, que es la comprendida entre la curva de la energía en la bobina (b) y la que finalmente llega a C_2 (c), corresponde a la energía perdida en conducción y fugas durante t_{OFF} , que es cuando se transfiere la energía $L \Rightarrow C_2$.
3. Las pérdidas por fugas en los semiciclos en los que cada condensador permanece en *stand-by* son considerables, sobre todo al principio (d) —en C_1 — y al final (e) —en C_2 — de la transferencia. En estos lapsos de la transferencia la energía perdida muestra ser —en el caso representando— tan alta como el 55 o 60% de la energía que se ha transferido a la bobina. Como contraste, puede compararse con el mismo tipo de gráfica para la simulación realizada a $i_{L_{max}}=4,5$ A en la que las pérdidas se equilibran, como vimos en la *Fig. 4.19*, y en la que dichos máximos se reducen al 28 y el 40% respectivamente (*Figura 4.22*).
4. Las pérdidas por conmutación son tan pequeñas que hay que utilizar un factor de escala (20x) para que puedan visualizarse adecuadamente. Los máximos de las gráficas correspondientes a las pérdidas de cada *MOSFET* (f) y (g) muestran un valor

de aproximadamente $0,15/20=0,0075 \Rightarrow 0,75\%$ y se dan también en los extremos de la transferencia, para cada condensador cuando su voltaje es máximo.

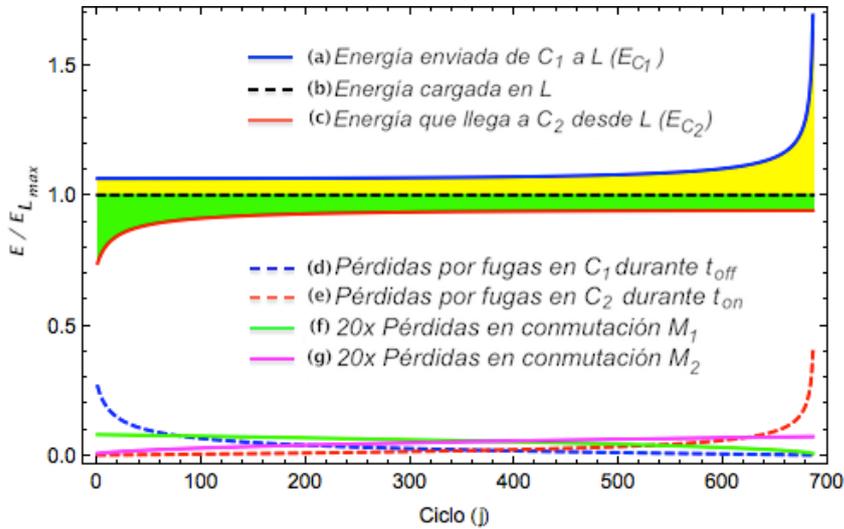


Figura 4.22. Gráficas de energías similares a las de la Fig.4.21 pero para el sistema simulado con una $i_{L_{max}}=4,5$ A. En esta situación las pérdidas por fugas durante los estados de desconexión de los condensadores se reducen hasta máximos del 28% (d) y del 40% para C1 y C2 al principio y final de la transferencia respectivamente.

Procederemos en el siguiente apartado a establecer una comparación entre los dos modelos expuestos. El modelo continuo se establecerá como referencia para la comparación dado que lo consideramos más fidedigno ya que está basado en la solución directa de las ecuaciones diferenciales que regulan la dinámica del sistema en cada ciclo y carece de las simplificaciones que el modelo discreto incorporaba en sus cálculos.

4.3 Comparación de los dos modelos.

En la *Figura 4.23* mostramos los resultados que se daban en la *Tabla 4.5* —donde se aplica el modelo discreto o modelo 1 a un sistema para varias corrientes máximas de bobina— junto con los resultados de la aplicación del modelo continuo que acabamos de describir (modelo 2).

En dicha *Fig.4.23* se aprecian las diferencias entre los modelos y llama la atención principalmente la poca divergencia en las pérdidas por fugas. Destacable es también cómo:

1. El modelo discreto (modelo 1) minusvalora —respecto al modelo continuo— las pérdidas en conducción, tanto más cuanto más alta es la corriente máxima de histéresis.
2. Las pérdidas de conmutación permanecen muy bajas en ambos modelos siendo prácticamente coincidentes, al menos en relación a la escala presentada. Posteriormente veremos que hay más divergencia de la que aparenta esta figura.

3. El punto de máximo rendimiento o pérdidas totales mínimas se da para el valor de la corriente de histéresis máxima que hace iguales las pérdidas de conducción a las de fugas. Este valor de corriente es mayor (4,4 A aprox.) en el modelo 1 que en el 2 (4 A aprox.). La minusvaloración que hace de las pérdidas en conducción el modelo 1 justificaría que la corriente de menores pérdidas se muestre mayor que en el modelo 2.

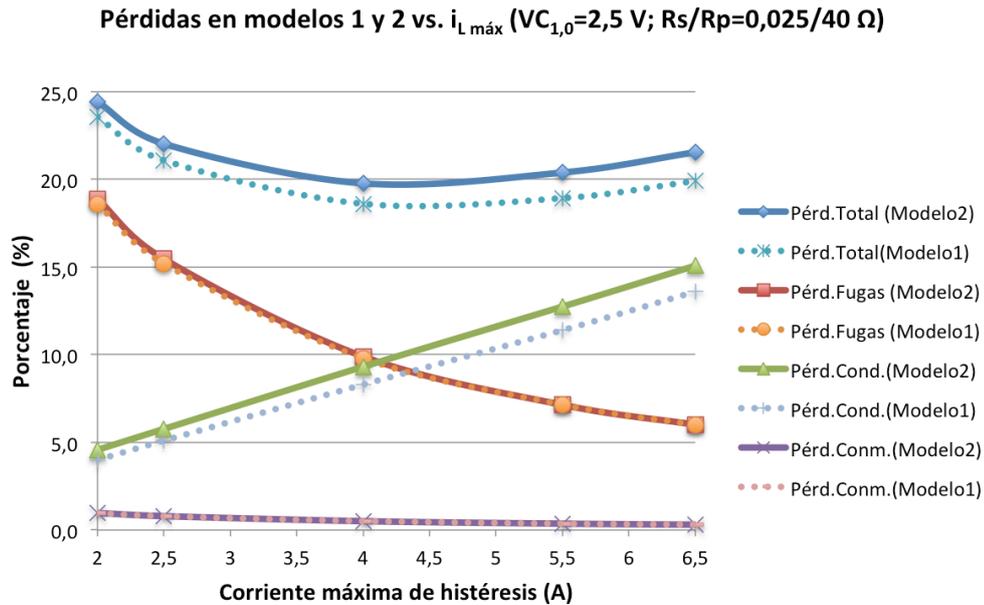


Figura 4.23. Cálculo de las pérdidas de un sistema con los dos modelos presentados para varios valores de corriente máxima de histéresis.

Para comprobar el grado de divergencia de los modelos se simulan más sistemas a distinta corriente máxima de histéresis con la única diferencia del valor de la resistencia serie de los condensadores. En la *Fig. 4.23* se presentaban los resultados de un sistema con una resistencia serie de 25 mΩ; compararemos estos resultados con los correspondientes a una R_s de 125 y 250 mΩ, todos ellos presentados en la *Tabla 4.10* de la página siguiente. En dicha tabla se presentan las diferencias porcentuales de las energías de pérdidas clasificadas según su origen en las columnas bajo el título *Diferencia Modelos*. La referencia para el cálculo de los porcentajes diferenciales mostrados en las columnas de la *Tabla 4.10* ΔTot , ΔFug , ΔCnd y ΔCnm (que corresponden a las pérdidas de energía total, de fugas en R_p , de conducción en R_s y de conmutación respectivamente) se toma en los valores calculados por el modelo 2 según la expresión (4.72) (página 172).

$V_{C10}: 2,5V$ $R_p: 40 L: 40$		Modelo 2 (continuo)				Modelo 1 (discreto)				Diferencia Modelos			
R_s	i_{Max}	Total	Fugas	Cond	Conm	Total	Fugas	Cond	Conm	ΔTot	ΔFug	ΔCnd	ΔCnm
Ω	A	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,025	2	24,43	18,88	4,57	0,97	23,56	18,60	4,00	0,96	-3,6	-1,5	-12,6	-1,0
	2,5	22,04	15,47	5,77	0,79	21,09	15,20	5,10	0,79	-4,3	-1,7	-11,6	-0,5
	4	19,77	9,90	9,32	0,51	18,61	9,80	8,30	0,51	-5,9	-1,0	-10,9	0,5
	5,5	20,39	7,14	12,75	0,37	18,93	7,16	11,40	0,37	-7,2	0,2	-10,6	0,9
	6,5	21,55	6,01	15,08	0,31	19,91	6,00	13,60	0,31	-7,6	-0,2	-9,8	1,0
0,125	1	41,60	30,01	10,06	1,59	41,94	31,94	8,46	1,54	0,8	6,4	-15,9	-3,3
	2	37,42	15,99	20,69	0,85	36,56	17,34	18,37	0,85	-2,3	8,5	-11,2	-0,1
	3	41,41	10,30	30,52	0,54	39,73	11,58	27,59	0,56	-4,1	12,4	-9,6	2,8
	4	47,62	7,25	39,29	0,38	45,20	8,56	36,24	0,40	-5,1	18,1	-7,8	5,4
	4,5	51,53	6,22	43,77	0,32	48,30	7,55	40,41	0,34	-6,3	21,4	-7,7	6,6
0,25	1,5	54,42	5,38	47,22	0,28	51,33	6,71	44,32	0,30	-5,7	24,7	-6,1	8,5
	0,75	53,00	36,08	14,96	1,83	52,30	38,94	11,60	1,76	-1,3	7,9	-22,5	-4,1
	1	50,27	28,26	20,22	1,44	48,77	30,95	16,39	1,43	-3,0	9,5	-19,0	-0,7
	1,25	49,84	22,89	25,35	1,16	47,74	25,48	21,08	1,18	-4,2	11,3	-16,8	1,4
	1,5	50,68	18,99	30,32	0,96	48,23	21,56	25,67	1,00	-4,8	13,6	-15,3	4,0

Tabla 4.10. Sistemas simulados para comparar las pérdidas predichas por los modelos discreto (o modelo 1) y continuo (o modelo 2) respecto a la variación de la resistencia serie R_s y para diferentes corrientes máximas de histéresis. Las diferencias porcentuales entre los modelos que se muestran en las últimas cuatro columnas están calculadas refiriendo el resultado del modelo 1 al del 2 según la expresión (4.72) (cfr. infra).

En la *Figura 4.24* y la *Figura 4.25* se muestran representados los resultados para 125 y 250 m Ω respectivamente, en las que se aprecia mejor la divergencia de resultados entre los dos modelos. La divergencia en pérdidas por fugas es más apreciable, hecho que aparecía poco destacado para el caso de resistencia serie menor, $R_s = 25$ m Ω . En fugas se nota cómo el modelo 1 sobrestima los cálculos que da el modelo 2 en las dos figuras. Nótese también el hecho de que una mayor resistencia serie implica que las pérdidas en conducción son mayores a igual corriente, por lo que el equilibrio de pérdidas por fugas y de conducción, que es cuando el rendimiento es máximo —o las pérdidas totales mínimas—, se producirá a una corriente máxima de histéresis menor (caso de 25 m Ω a 4A, 125 m Ω a 1,8A y 250 m Ω a 1,2A aprox., en los cálculos con el modelo continuo).

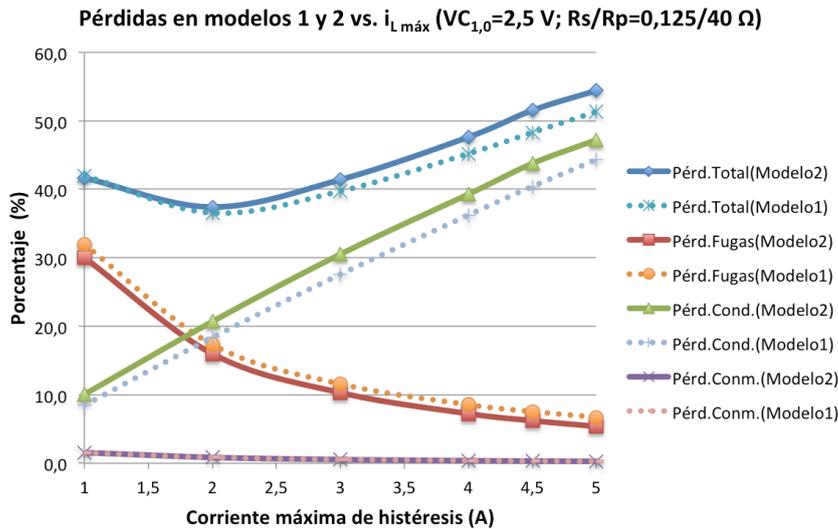


Figura 4.24. Cálculo de pérdidas con $R_s=125\text{ m}\Omega$. Un valor más alto de la resistencia serie acentúa las diferencias entre las predicciones de ambos modelos en pérdidas por fugas mostrando cómo el modelo discreto las sobrestima respecto al modelo continuo.

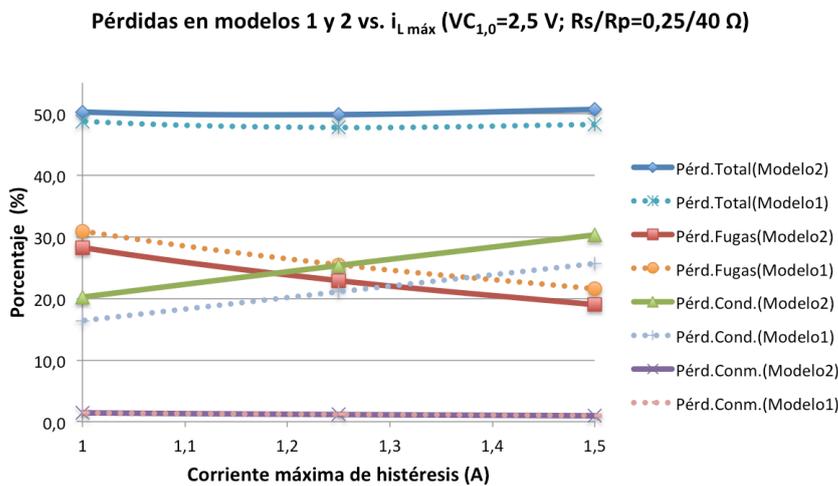


Figura 4.25. Cálculo de pérdidas con $R_s=250\text{ m}\Omega$. En este caso el valor de R_s hace que el mejor rendimiento sea aproximadamente del 50% (para una corriente máxima de histéresis de valor aprox. 1,2A) frente al rendimiento de prácticamente el 80% que se consigue con una resistencia de 25 mΩ (Fig. 4.23).

De lo expuesto en base a los datos presentados en las *Figs.* 4.23 a 4.25 se observa que:

- i. El modelo discreto o modelo uno sobrestima las pérdidas por fugas respecto al modelo continuo o modelo dos. Esta es una conclusión que no es sorprendente, pues recordemos que cuando describimos el modelo discreto en el apartado anterior recurrimos a una simplificación en el cómputo de dichas pérdidas asumiendo un cálculo por exceso (expresiones (4.17) y (4.18)).
- ii. El modelo discreto o modelo uno subestima las pérdidas de conducción respecto al modelo continuo o modelo dos. La causa apunta a la suposición simplificatoria de que la corriente en la bobina es triangular —o bien de evolución lineal en cada semiciclo— en el modelo discreto. Esta linealización conlleva un error en la temporización del ciclo dado que la corriente linealizada evoluciona más rápidamente que la predicha por las ecuaciones diferenciales y por tanto alcanza

antes los límites de histéresis establecidos (ver *Fig. 7.3.3-c* en el *Apéndice 7.3*). La corriente real permanece más tiempo fluyendo y por lo tanto se contabilizan mayores pérdidas en conducción en el modelo continuo respecto al discreto.

- iii.* Hay una compensación en el modelo discreto entre sobrestimación de fugas y subestimación de conducción que resulta en que el valor de pérdidas global que predicen ambos modelos no difiera en gran medida. Esta diferencia podría cifrarse a la luz de los datos presentados en una subestimación general de pérdidas del modelo discreto de entre el 1% y el 7% (*Tabla 4.10* columna ΔTot).

Hay que remarcar que las *Figs. 4.23 a 4.25* muestran datos de porcentajes respecto de la energía transferida y por tanto no destacan las diferencias porcentuales entre los valores calculados por cada modelo para las pérdidas. Por ello, a continuación presentamos en las *Figuras 4.26 a 4.29* las diferencias porcentuales entre los valores calculados por cada modelo y correspondientes a las cuatro últimas columnas de la *Tabla 4.10*. Cada una de estas columnas de diferencias o “deltas” se hallan refiriendo el valor que calcula el modelo uno al valor que produce el modelo dos de la siguiente forma:

$$\Delta Valor(\%) = 100 \cdot \frac{Valor_{modelo1} - Valor_{modelo2}}{Valor_{modelo2}} \quad (4.72)$$

Así, en la *Figura 4.26* de la página siguiente mostramos la diferencia porcentual de pérdidas totales entre ambos modelos en función de la corriente máxima de histéresis para los tres casos de resistencia serie simulados. Vemos que la divergencia entre modelos está entre el 1% y el -8%, aunque este hecho, que aparenta ser un buen resultado de convergencia de los dos modelos, ha de considerarse teniendo en cuenta que:

- Los valores de corriente con los que se simula cada sistema no son los mismos, y si, por ejemplo, se hubiese simulado el sistema con mayor R_S con corrientes mayores —nótese que se simula solo hasta 1,5A el sistema de mayor R_S — la divergencia sería mucho mayor.
- Al tratarse de las pérdidas totales se enmascaran las compensaciones que, como se mostró anteriormente (*iii*), se dan entre los cálculos de los distintos tipos de pérdidas.

Por lo tanto, es más propio analizar el comportamiento de los dos modelos viendo cómo divergen en el cálculo de cada tipo de pérdida.

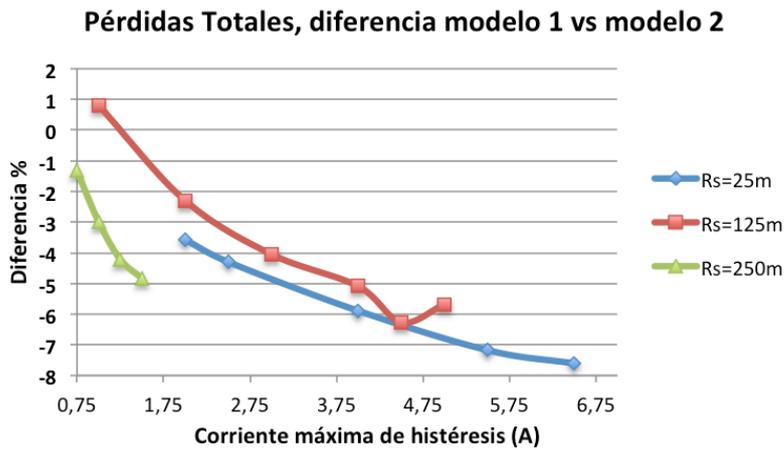


Figura 4.26. Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas totales que calculan los modelos.

En la *Figura 4.27* se representa la diferencia porcentual de pérdidas de fugas, y se ve claramente cómo hay una gran sobreestimación de este concepto en el modelo 1 que es tanto mayor cuanto mayor es la resistencia serie, llegando a mostrar desviaciones de más del 20% sobre los valores calculados por el modelo 2. Nótese cómo a baja resistencia serie los resultados del modelo 1 divergen muy poco, subestimando incluso (valor porcentual negativo) respecto al modelo 2 y de manera prácticamente independiente del valor de la corriente. En casos más reales, con valores de R_S mayores, se aprecia cómo la divergencia depende de la corriente de histéresis, aumentando con esta y además sobrestimando siempre respecto al modelo 2 o continuo.

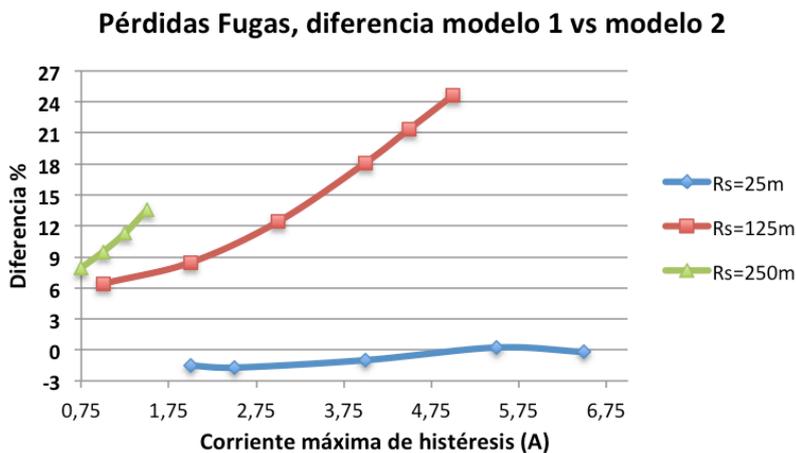


Figura 4.27. Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas por fugas que calculan los modelos. Salvo para valores muy bajos de R_S hay una gran sobreestimación de pérdidas por fugas en el modelo 1.

En la *Figura 4.28* (*cfr. infra*) mostramos la diferencia porcentual de pérdidas en conducción, y en este caso vemos claramente que el modelo 1 calcula subestimando este concepto. Incluso a valores pequeños de R_S (25 mΩ) vemos que la diferencia es de prácticamente el -11% en todo el rango de corrientes con las que se ha simulado.

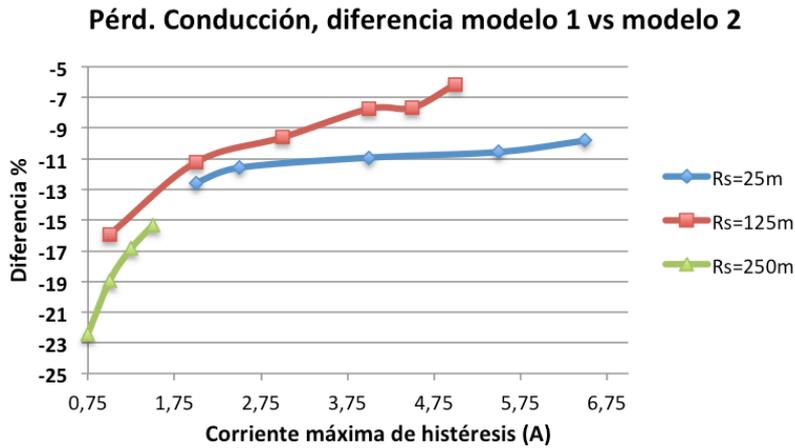


Figura 4.28. Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas en conducción que calculan los modelos mostrando que el modelo 1 las subestima respecto al modelo 2. Las mayores diferencias se muestran a corrientes pequeñas sugiriendo un aumento acumulativo del diferencial con el número de ciclos de cálculo.

Notable en la *Fig. 4.28* es que haya mayor divergencia para valores bajos de corriente, que correspondería al hecho de que a menor corriente son necesarios más ciclos de cálculo que acumulan, por tanto, más error global por suma del error en cada ciclo.

Vemos, pues, cómo efectivamente la divergencia de los modelos es mucho mayor de lo que mostraban los datos de pérdidas totales ya que la sobrestimación en pérdidas por fugas del modelo 1 (respecto del 2) se compensa en gran medida con la subestimación en pérdidas de conducción.

Respecto a las pérdidas de conmutación, que en las *Figs. 4.23 a 4.25* aparentaban ser poco divergentes entre ambos modelos, se muestran comparadas en la *Figura 4.29* de la siguiente página. Observamos que hay una divergencia considerable, creciente con la corriente de histéresis y más pronunciado dicho crecimiento a mayor resistencia serie. No obstante, dado que las pérdidas en conmutación representan una cifra tan baja comparada con el resto de pérdidas (asumible como menor al 2%), una desviación en este concepto del orden que se calcula (entre -4 y 8%) no resulta en un incremento/decremento importante en la cifra final de pérdidas, que claramente estarán principalmente determinadas por las pérdidas de conducción y fugas.

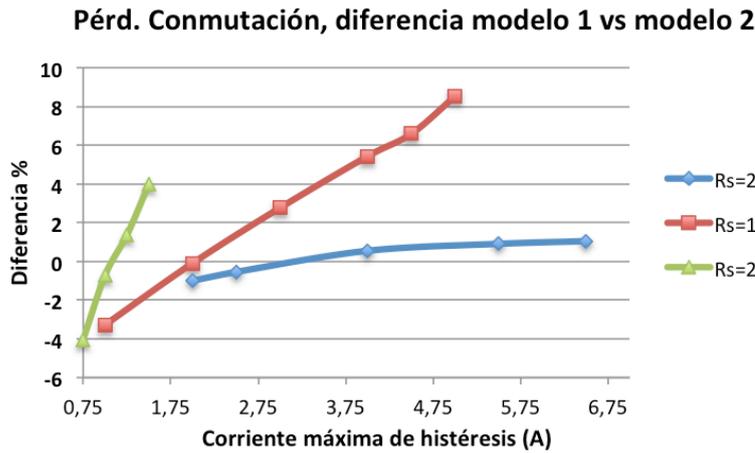


Figura 4.29. Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas en conmutación que calculan los modelos desarrollados. Hay una subestimación a corrientes bajas y una sobrestimación a corrientes mayores.

En conclusión, el modelo discreto demuestra tener ciertos defectos que lo invalidan como herramienta para estudiar las pérdidas de manera detallada, es decir, según el origen de las mismas. Por otra parte, en el modelo discreto existe una compensación del cálculo de más que hace en las pérdidas por fugas con el cálculo de menos que hace en las pérdidas en conducción, llevando a que el cómputo global no diverja demasiado de lo que predice el modelo continuo. Como se muestra en la *Fig. 4.26*, puede aceptarse como máxima una desviación de pérdidas totales del -5% respecto de la predicción del modelo continuo para unos rangos de valores de corriente y resistencia serie razonables. Como ejemplo de esto, se probó en test real el convertidor con supercondensadores y se realizó la simulación con el modelo continuo. Los parámetros del test y de la simulación se señalan en la *Tabla 4.11*, donde se arroja un rendimiento de la simulación del 63,3% habiendo sido la medida del test real de alrededor del 64%. Como contraste, la simulación con el modelo discreto presenta un rendimiento del 65% y, por tanto, muestra una pequeña desviación respecto del continuo del entorno del +2%. Esta desviación, que corresponde a una desviación de las pérdidas totales del -2%, se predice en la *Fig. 4.26* (*cfr. supra*) tomando la curva de $R_S=125\text{ m}\Omega$ (condición más similar a con la que realiza la simulación).

Condiciones Simulación:	i_{Lmax} (A)	C (F)	R_S (Ω)	R_P (Ω)	L (μH)	VC_{10} (V)	VC_{20} (V)	VC_1 límite
		2	0,1	0,121	64,4	50	6	0,2
				Conmut	Conduc	Fugas (1)	Fugas (2)	Total
Ciclos calculados:	14270		Pérdidas (%) C_1 :	0,881	4,496	15,05	15,05	20,42
Tiempo transferencia (s):	1,026		Pérdidas (%) C_2 :	0,742	4,71	10,76	10,76	16,212
Rendimiento global (%):	63,3		Total C_1+C_2 :	1,62	9,206	25,81	25,81	36,63

Tabla 4.11. Valores de rendimiento y pérdidas detalladas calculados con el algoritmo basado en el modelo continuo para un sistema testado con el convertidor real y supercondensadores. El rendimiento medido en el test con el convertidor presentó un valor de cerca del 64. Los experimentos entorno a este resultado han sido publicados en [122].

Por lo dicho, nos parece adecuada la aplicación del modelo continuo sobre el discreto para la realización de simulaciones con parámetros arbitrarios y obtener una predicción

realista y con poco error ($<1\%$) de las pérdidas globales en que incurre un sistema como el que nos ocupa. También es el más adecuado para describir las pérdidas de manera detallada y poder establecer su comparación. Por otro lado, el modelo discreto puede utilizarse como estimación con un mayor margen de error ($<6\%$) y asumiendo que este es dependiente de las condiciones de la simulación, principalmente R_S . Para la aplicación del modelo discreto de manera que el error sea mínimo, además de asumir un valor pequeño para R_S ($<250\text{ m}\Omega$) debería también aplicarse con unos valores razonables de R_P ($>40\ \Omega$) y de corriente máxima de histéresis ($<5A$).

4.4 Ejemplo de aplicación.

Un ejemplo práctico de uso de los algoritmos presentados en el apartado anterior podría consistir en la optimización de las configuraciones estudiadas para los módulos CDI cuya caracterización eléctrica se mostró en el apartado 2.4 de este trabajo. Podríamos suponer un uso de los módulos a corriente máxima de histéresis constante y preguntarnos por su rendimiento. Aún podríamos preguntarnos si ese rendimiento podría ser mejorable mediante la modificación del tamaño (superficie) de los electrodos, siempre partiendo de los datos conocidos y presentados en el citado *apartado 2.4* (en la *Tabla 2.4*).

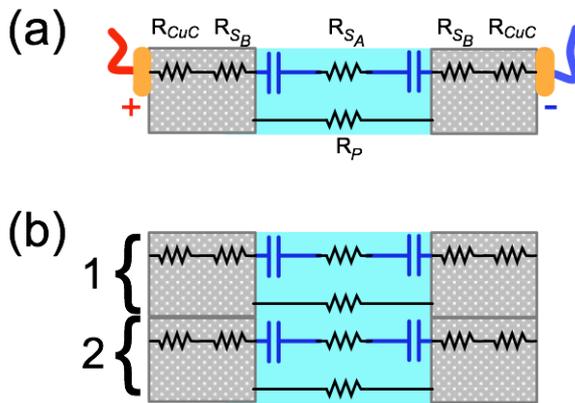


Figura 4.30. (a) Esquema de las resistencias parásitas en un condensador como los empleados. La resistencia serie se compone de varias resistencias según su origen pudiendo contar al menos: R_{CuC} que es la de contacto cobre-grafito, R_{SA} , que sería la resistencia equivalente en el seno de la disolución y R_{SB} , la resistencia debida a fenómenos de arrastre y difusión en el seno de la matriz de carbono. (b) En una imagen clásica dos elementos de superficie unitaria dispuestos en paralelo tendrían, en conjunto, las resistencias parásitas colocadas también en paralelo.

Sabemos que la capacidad de un condensador plano-paralelo es directamente proporcional a la superficie de sus placas y podríamos asumir a efectos de este ejemplo que existe una *simple* proporcionalidad inversa para las resistencias serie y paralelo con respecto a la superficie de las placas. Aunque las resistencias parásitas de un condensador de doble capa, como los utilizados aquí, se definen conformadas por varias componentes según su origen (*Figura 4.30-a*) y, por tanto, su variabilidad responda a mecanismos más complejos [109], acudimos a una imagen clásica, representada

gráficamente en la *Figura 4.30-b* de la página anterior, según la cual, dos elementos de la misma superficie unidos en paralelo —que equivaldría a una superficie doble— tendrían sus elementos resistivos en paralelo y, en consecuencia, la resistencia equivalente (a doble superficie) sería la mitad. Tanto la R_S como la R_P pueden verse bajo esta óptica.

Asumiendo esta relación de proporcionalidad, pueden extrapolarse valores eléctricos para otras superficies de placa-electrodo a partir de los valores de los sistemas caracterizados en la *Tabla 2.4* a superficie nominal. Repetimos que, a pesar de ser una simplificación, esta relación nos sirve para el ejemplo, ya que nos aportará una tendencia del comportamiento del rendimiento con la superficie de las placas-electrodo. Los valores extrapolados pueden entonces definirse a partir del valor de la medida original (a superficie nominal) y de un factor de superficie que relaciona la superficie original y la nueva (4.73). El cálculo de los valores extrapolados para una variación de superficie de entre el 20% y el 125% por ejemplo se realiza con las expresiones (4.73) a (4.76).

$$S_{FACTOR} = \frac{Superficie_{Extrapolada}}{Superficie_{Original}}; S_{FACTOR} = [0.2, \dots, 1.25] \quad (4.73)$$

$$C_{Extrapolada} = S_{FACTOR} * C_{Medida} \quad (4.74)$$

$$R_P^{Extrapolada} = R_P^{Medida} * \frac{1}{S_{FACTOR}} \quad (4.75)$$

$$R_S^{Extrapolada} = (R_S^{Medida} - 2 * R_{CuC}) * \frac{1}{S_{FACTOR}} + 2 * R_{CuC} \quad (4.76)$$

$$R_{CuC} = 0.006 \Omega \text{ (resistencia medida del contacto cobre-grafito)}$$

En la *Figura 4.31* de la página siguiente se muestra representado el conjunto de datos R_S/R_P así formado para las configuraciones de dos placas ($n=2$) y una variabilidad de superficie de entre el 50% y el 150% ($S_F = [0.5, \dots, 1.5]$).

En el cálculo que se presenta a continuación se tomaron las configuraciones de celda CDI caracterizadas con anterioridad a distinto número de placas-electrodo ($n=2/3/4$) a tres separaciones entre electrodos ($d=0.85/1.35/1.85 \text{ mm}$) y para tres molaridades ($M=0,1/0,3/0,6$) del agua de aporte (subconjunto de la *Tabla 2.4*) y se generaron datos eléctricos extrapolados correspondientes a hipotéticas celdas CDI con superficies de electrodo de entre el 20% y el 100% (valores: 20%, 25%, 50%, 75%, 100%). Las celdas CDI extrapoladas se simularon con el algoritmo continuo a corriente de histéresis máxima constante ($I A$), corriente mínima de histéresis cero para minimizar las pérdidas en conmutación y a $1/2/3 V$ de voltaje inicial para las configuraciones de $n=2/3/4$ placas

respectivamente. Los voltajes inicial en C_2 y mínimo en C_1 se fijaron a $0,1$ y $0,15$ V respectivamente para todas las configuraciones y para la bobina se usó el valor de $40 \mu H$.

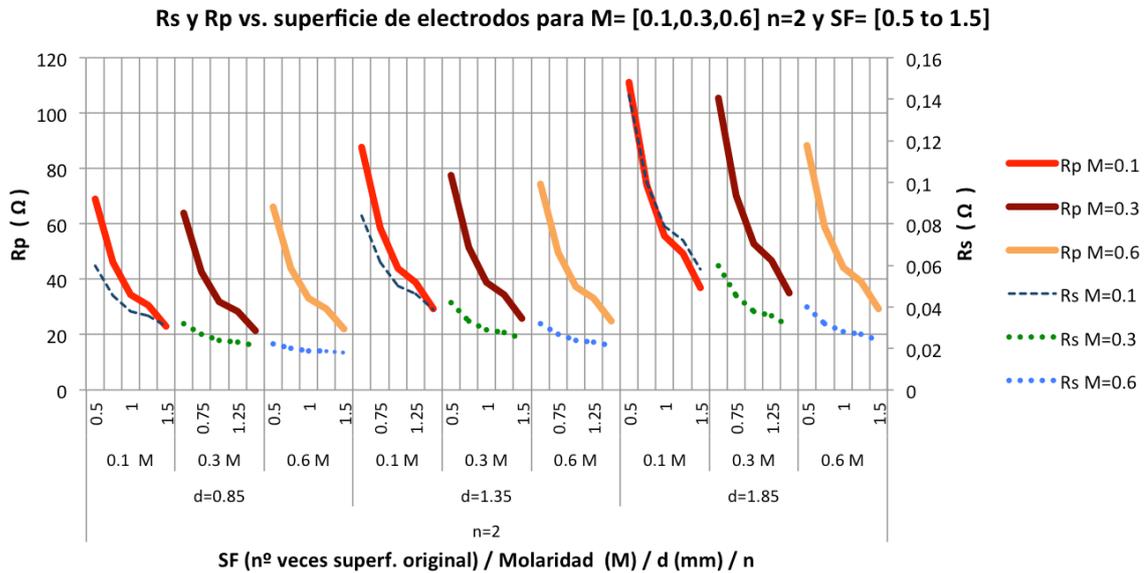


Figura 4.31. Valores extrapolados de R_S y R_P para distintas configuraciones de dos placas y superficies de electrodo entre 0,5 y 1,5 veces la original calculados según (4.73), (4.75) y (4.76).

Este barrido nos permite obtener la tendencia del rendimiento energético de la transferencia con respecto a la superficie de electrodo para las configuraciones estudiadas y eventualmente encontrar la superficie que minimiza las pérdidas para cada configuración. Esto puede observarse en la *Figura 4.32 (cfr. infra)*, en la que presentamos gráficamente los resultados de este barrido de rendimiento. Se ve en dicha figura que para casi todas las configuraciones simuladas se encuentra un punto extremo donde el rendimiento es máximo. Dichos máximos se han señalado con marcadores de *punto de dato* de color negro y como puede apreciarse representan ganancias de rendimiento sensibles (entre el 5% y el 16%) respecto de la configuración a superficie nominal ($SF = 1$). En la mayor parte de los casos esta mejoría se da cuando la superficie se reduce a entre el 25% y el 50% de la superficie original (para los sistemas a $M=0,1/0,3M$ con $d=0.85/1.35$ mm). Para sistemas con $d = 1.85$ mm la superficie óptima se muestra más dependiente del número de electrodos variando esta entre el 25% y el 75% de la superficie nominal. Finalmente, existen algunos sistemas en los que no aparece un máximo claro lo que indicaría que habría que reducir más la superficie para alcanzarlo (se han resaltado en amarillo los marcadores de *punto de dato* que representan esta situación).

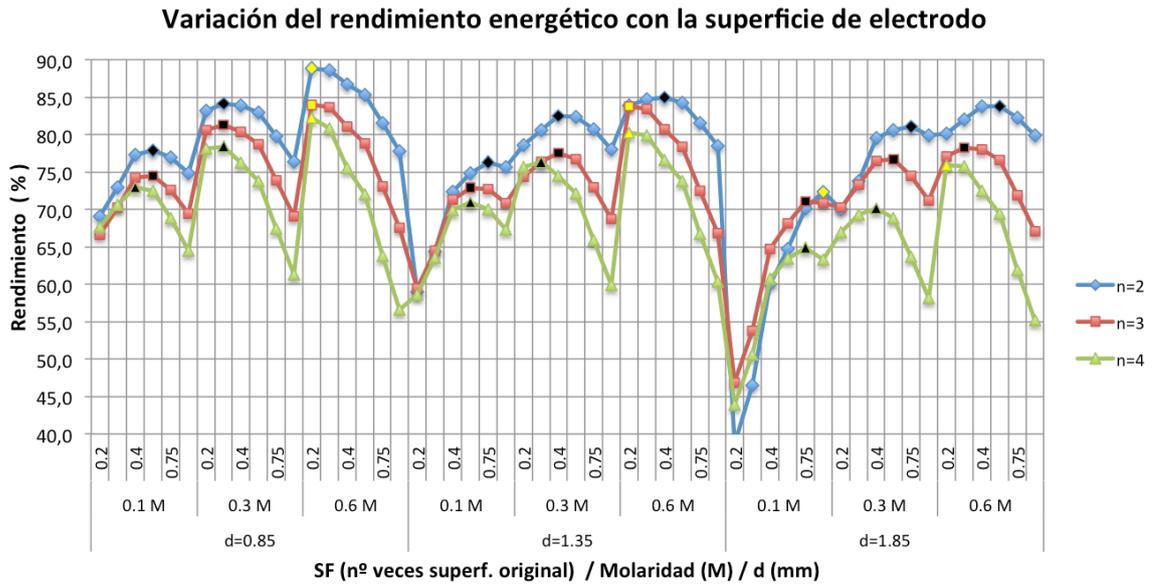


Figura 4.32. Variación del rendimiento energético con la superficie de electrodo para diversas configuraciones de celda y corriente máxima de histéresis constante de 1 A. Cálculo realizado con el modelo continuo sobre un conjunto de datos extrapolados a partir de las medidas de caracterización de cada configuración de celda a superficie nominal.

Estos cálculos muestran que es posible la construcción de electrodos de mayor rendimiento adaptados a su empleo a una determinada corriente de histéresis máxima (lo cual podría ser un criterio de diseño). Sin embargo, sería más interesante encontrar un método para optimizar el rendimiento energético de una celda CDI *sean cuales sean* sus parámetros eléctricos. A este empeño dedicamos el capítulo que sigue.

5

Minimización de pérdidas durante la transferencia

5 Minimización de pérdidas durante la transferencia.

En el capítulo anterior se han presentado dos modelos para cuantificar las pérdidas energéticas en que incurre un sistema que transfiere energía entre dos módulos capacitivos por medio de un convertidor DC/DC reductor-elevador controlado por histéresis de corriente. Se mostró mediante la utilización de dichos modelos que las pérdidas más elevadas son las debidas a las resistencias parásitas de los módulos R_S y R_P que producen pérdidas de conducción y de fugas respectivamente, además de existir un porcentaje pequeño ($<2\%$) de pérdidas por conmutación en los semiconductores del convertidor. Se pudo ver cómo la situación de pérdidas menores para toda la transferencia se da a aquella corriente máxima de histéresis que hace aproximadamente iguales las pérdidas globales de conducción y de fugas. Se comprobó cómo la variación de la corriente máxima de histéresis produce un efecto contrapuesto en las pérdidas de conducción y fugas, haciendo aumentar las primeras y disminuir las segundas con el aumento del valor de la corriente. Concluyentemente, la determinación del valor de dicha corriente tal que conduzca al deseado equilibrio entre las pérdidas en R_S y R_P (conducción y fugas) es una tarea que consideramos fundamental para nuestro objetivo, esto es, lograr la transferencia energética con el mejor rendimiento posible.

Así pues, las pérdidas que se van a analizar en este capítulo son las de conducción y las de fugas. En estos análisis las pérdidas de conmutación se cuantifican según se mostró en los modelos, pero, dada su poca relevancia respecto al total, no se tienen en cuenta a efectos de los cálculos que presentaremos a continuación para la predicción de la corriente óptima que produce el mejor rendimiento posible.

5.1 Corriente óptima de carga considerando el condensador de entrada C_1 .

Como se ha descrito con anterioridad, en el convertidor la bobina que intermedia en la transferencia energética entre C_1 y C_2 actúa como un *container* de energía que, durante el primer semiciclo de cada ciclo j de funcionamiento del convertidor, recibe la energía de C_1 mientras que, en el segundo semiciclo, envía la energía que ha recibido a C_2 . Cabe preguntarse si existe una corriente máxima⁶¹ de histéresis $i_{L,max}$ que haga mínimas las pérdidas en C_1 frente a la energía que se transfiere de hecho a la bobina. Recordando que

⁶¹ La corriente mínima de histéresis $i_{L,min}$ se asume nula, dado que cualquier corriente mínima distinta de cero aumentaría las pérdidas respecto al caso en que $i_{L,min}=0$.

se puede asumir un comportamiento más o menos lineal de la corriente i_L respecto al tiempo durante el lapso que dura cada semiciclo del convertidor, podemos formular la cuestión equivalentemente como ¿durante cuánto tiempo tiene que estar cargando la bobina para que la energía transferida al mismo respecto a las pérdidas en C_1 para conseguirlo sea máxima? Descubrir el valor de tal corriente aseguraría, al menos, que la primera parte de la transferencia se verificaría de manera óptima para el condensador de entrada.

Primeramente, para tratar de determinar la existencia de dicho extremo se construye la función $\varphi(t)$ (5.1) que, como se ve, representa las pérdidas en C_1 normalizadas respecto a la energía adquirida por la bobina L:

$$\varphi(t) = \frac{\text{Energía pérdidas } C_1}{\text{Energía inductor}} = \frac{E_{\text{fugas } R_P} + E_{\text{conducción } R_S}}{E_L} \quad (5.1)$$

$$t \in [0, t_{on}]$$

$\varphi(t)$ se aplica a C_1 durante el tiempo que dura un semiciclo $C_1 \Rightarrow L$, es decir, durante el intervalo de tiempo $t_{ON} = [0, t_{on}]$. Aplicando las expresiones anteriormente definidas (4.65) y (4.67) para las pérdidas en C_1 en dicho intervalo temporal sobre las funciones-solución $v_C(t)$ e $i_L(t)$ del sistema de EDO para C_1 ((4.43) y (4.44)) y la expresión general de la energía en una bobina se obtiene para la función $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \frac{2}{L \cdot R_P} \frac{\int_{t=0}^t v_C^2(t) dt}{i_L^2(t)} + \frac{2R_S}{L} \frac{\int_{t=0}^t i_L^2(t) dt}{i_L^2(t)} \quad (5.2)$$

Insistimos en que esta expresión relacional de energías (5.2), que denominamos $\varphi(t)$, tiene por límite superior de sus integrales el valor $t=t_{on}$, ya que dichas integrales representan la energía perdida en C_1 durante el tiempo que dura el semiciclo de carga de L por parte de C_1 . Conocidas las expresiones de $v_C(t)$ e $i_L(t)$, se puede calcular numéricamente la expresión $\varphi(t)$ y observar cómo varía esta conforme se modifica el tiempo durante el cual se realiza el cálculo, esto es, según se alarga t_{ON} .

No obstante, sería deseable tener un método más directo que nos diese una solución al problema sin tener que recurrir a cálculos numéricos que, si bien son relativamente fáciles de implementar con los paquetes de cálculo simbólico/numérico existentes (*Mathematica, MatLab...*), no son tan *directamente indicativos* como lo es una expresión algebraica⁶². Además, una implementación en dispositivos con reducidas capacidades de cálculo —microcontroladores tipo *PIC* o similares— se beneficiaría evidentemente de

⁶² En el sentido en que una expresión algebraica ofrece un resultado sin más que dar valores a las variables o parámetros de los que depende, no precisa cálculo integral ni diferencial.

una simplificación algorítmica en la que no sea necesaria el cálculo de integrales como las de la expresión (5.2).

Para simplificar la expresión de $\varphi(t)$ asumimos hipótesis ya utilizadas anteriormente, basadas en la linealización de las expresiones de $v_C(t)$ e $i_L(t)$ en este lapso t_{ON} . En concreto, suponiéndola inicialmente nula ($i_{Lmin}=0$), la corriente por la bobina puede simplificarse a:

$$i_L(t) \approx \frac{v_C(0)}{L} \cdot t \quad (5.3)$$

Para $v_C(t)$ supondremos que apenas varía su voltaje en el tiempo t_{ON} que dura la transferencia y por lo tanto sobreestimaremos las pérdidas de fugas asumiendo que $v_C(t)$ permanece constante durante t_{ON} , es decir:

$$v_C(t) \approx v_C(0) \quad (5.4)$$

Con estas expresiones entonces las integrales de $\varphi(t)$ se aproximan a:

$$\int_{t=0}^{t=t_{on}} i_L^2(t) dt \approx \frac{v_C^2(0)}{3L^2} \cdot t_{ON}^3 = \frac{i_L^2(t_{on})}{3} \cdot t_{ON} \quad (5.5)$$

$$\int_{t=0}^{t=t_{on}} v_C^2(t) dt \approx v_C^2(0) \cdot t_{ON} \quad (5.6)$$

lo que resulta en una función aproximada para $\varphi(t)$, que denominaremos $\varphi^*(t)$, y que es:

$$\varphi^*(t) = \frac{2L}{R_P} \cdot \frac{1}{t} + \frac{2R_S}{3L} \cdot t \quad (5.7)$$

Es fácil demostrar que $\varphi^*(t)$ tiene un mínimo φ^*_{MIN} para un tiempo $t=t^*_{OPT}$, dados ambos por (5.8) y (5.9):

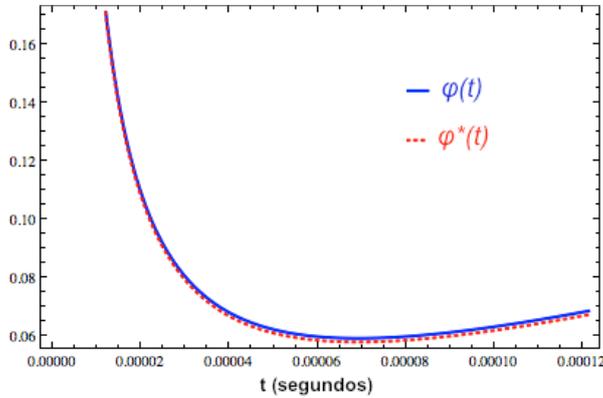
$$t^*_{OPT} = L \cdot \sqrt{\frac{3}{R_S \cdot R_P}} = L \cdot \kappa^* \quad (5.8)$$

$$\varphi^*_{MIN} = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\frac{R_S}{R_P}} \quad (5.9)$$

Utilizando la versión linealizada de $i_L(t)$ (5.3), podemos saber la corriente de bobina aproximada para este tiempo t^*_{OPT} . Esta corriente, que denominamos $i^*_{L_{OPT}}$, toma el valor:

$$i^*_{L_{OPT}} = i_L(t^*_{OPT}) = \frac{v_C(0)}{L} \cdot t^*_{OPT} = v_C(0) \cdot \sqrt{\frac{3}{R_S \cdot R_P}} = v_C(0) \cdot \kappa^* \quad (5.10)$$

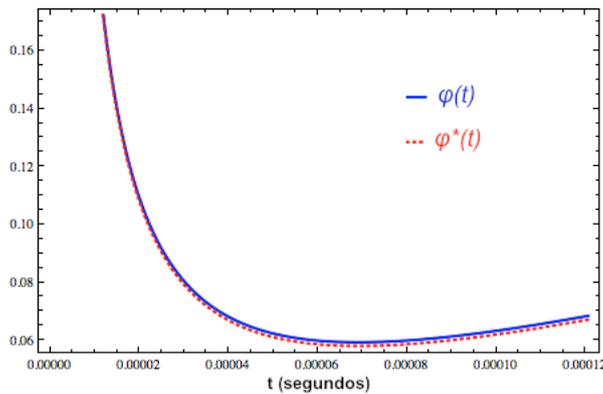
En las Figuras 5.1 a 5.4 se muestran las gráficas de $\varphi(t)$ y $\varphi^*(t)$ para distintas configuraciones iniciales. Como puede apreciarse, la aproximación de $\varphi(t)$ por $\varphi^*(t)$ es bastante buena, aumentando la diferencia entre ambas funciones cuando la resistencia paralelo disminuye (ver Figura 5.4 en página siguiente).



C: 10 F, R_S : 25 mΩ, R_P : 40 Ω, L: 40 μH, V_{C10} : 2 V

$\varphi(t_{OPT}) = 0,05901$	$\varphi^*(t_{OPT}^*) = 0,05774$
$t_{OPT} = 69,2407 \mu s$	$t_{OPT}^* = 69,2872 \mu s$
$i_{L_{OPT}} = 3,38819 A$	$i_{L_{OPT}}^* = 3,46436 A$

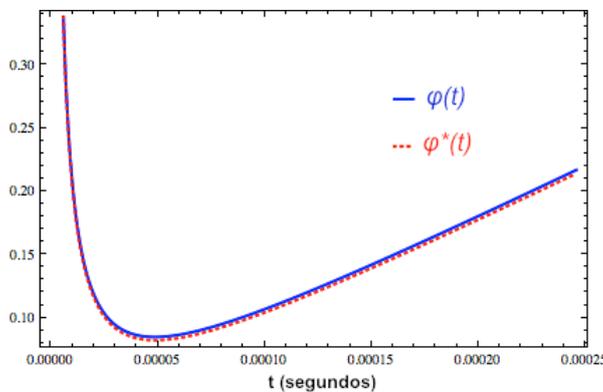
Figura 5.1. Representación de $\varphi(t)$ y $\varphi^*(t)$, pérdidas de conducción y fugas en C_1 normalizadas a la energía en la bobina. El valor mínimo se da cuando $t=t_{OPT}$, y en este caso son aproximadamente del 6% de la energía cargada en la bobina.



C: 10 F, R_S : 25 mΩ, R_P : 40 Ω, L: 40 μH, V_{C10} : 4 V

$\varphi(t_{OPT}) = 0,05901$	$\varphi^*(t_{OPT}^*) = 0,05774$
$t_{OPT} = 69,2356 \mu s$	$t_{OPT}^* = 69,2872 \mu s$
$i_{L_{OPT}} = 6,77589 A$	$i_{L_{OPT}}^* = 6,92872 A$

Figura 5.2. Las pérdidas mínimas no dependen del voltaje inicial en el condensador, habiéndose calculado en este caso para $V_{C01} = 4V$.



C: 10 F, R_S : 50 mΩ, R_P : 40 Ω, L: 40 μH, V_{C10} : 2 V

$\varphi(t_{OPT}) = 0,08421$	$\varphi^*(t_{OPT}^*) = 0,08165$
$t_{OPT} = 48,8408 \mu s$	$t_{OPT}^* = 48,9937 \mu s$
$i_{L_{OPT}} = 2,36899 A$	$i_{L_{OPT}}^* = 2,44968 A$

Figura 5.3. A mayor R_S es necesaria menor i_L para conseguir unas pérdidas mínimas.

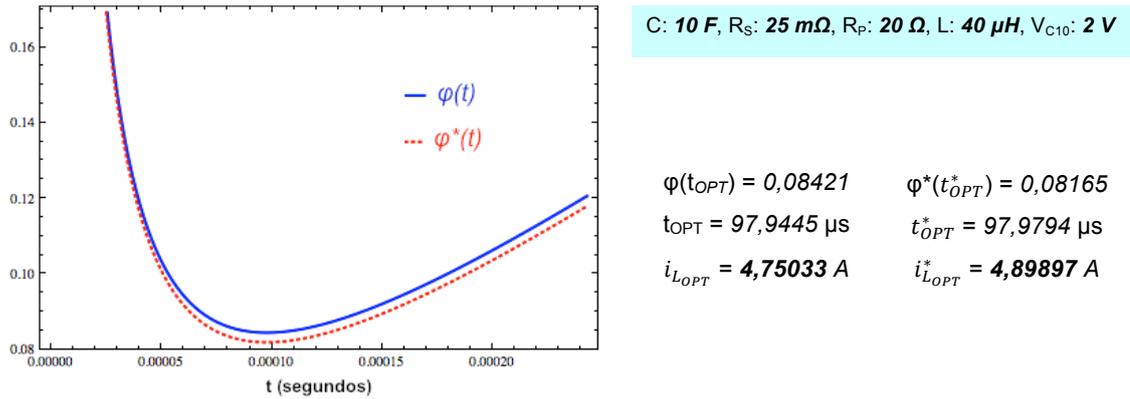


Figura 5.4. Para valores bajos de R_p aumenta la divergencia entre $\varphi(t)$ y $\varphi^*(t)$.

De las expresiones halladas para $\varphi^*(t)$, t_{OPT}^* e $i_{L_{OPT}}^*$ (fórmulas 5.7 a 5.10) podemos concluir que en la transferencia de energía $C_1 \Rightarrow L$ la energía de pérdidas en el condensador de entrada respecto de la energía transferida a L en el intervalo de tiempo t_{ON} :

- Tiene un mínimo absoluto dado por φ_{MIN}^* que solo depende de las resistencias de conducción y fugas del condensador R_s y R_p . El voltaje de carga del condensador o el valor de la bobina no tienen influencia en el valor del mínimo.
- El tiempo t_{OPT}^* para el que se verifica el mínimo de pérdidas es directamente proporcional al valor de la bobina través de un factor $\kappa^* = \sqrt{\frac{3}{R_s \cdot R_p}}$.
- La corriente máxima $i_{L_{OPT}}^*$ alcanzada en la bobina en el tiempo t_{OPT}^* es directamente proporcional al voltaje inicial del condensador a través de κ^* .
- φ_{MIN}^* puede considerarse el límite inferior absoluto de las pérdidas asociadas al condensador de entrada, pudiendo asumirse como el mínimo ideal.

Por lo tanto, este cálculo es válido en principio para cada ciclo: las pérdidas mínimas φ_{MIN}^* en cada instante se aseguran dando a $i_{L_{OPT}}^*$ el valor calculado en cada instante por (5.10) utilizando R_s , R_p y el valor del voltaje del condensador de entrada C_1 . El control a aplicar sería un seguidor proporcional del voltaje V_{C1} . No obstante, en los cálculos aproximados recién presentados hay que introducir una salvaguarda: se debe tener en cuenta el nivel del voltaje en el condensador de entrada para asegurar que la corriente óptima predicha $i_{L_{OPT}}^*$ no excede el valor que es físicamente posible, que como se describe en el Apéndice 7.3, es dependiente de $v_c(0)$, R_s , L y C a través de la expresión (7.3.21), la cual repetimos aquí en la expresión (5.11) y para cuya explicación se remite al citado apéndice. En cualquier caso, y dadas las proporciones que hay entre los valores

de C y L, la corriente máxima posible es aproximadamente igual a la corriente de cortocircuito de C₁, dada por la ley de Ohm.

$$\text{Máximo}(i_L(t)) \cong \frac{v_c(0)}{L(\lambda_2 - \lambda_1)} = \frac{v_c(0)}{\sqrt{R_S^2 - \frac{4L}{C}}} \quad (5.11)$$

Esta comprobación es necesaria cuando el condensador C₁ tiene un voltaje bajo, es decir, al final del proceso de la transferencia energética cuando el voltaje en el condensador se acerca al valor equivalente a la caída de potencial en R_S. En esta situación la corriente óptima predicha mediante i_{L,OPT}^{*} difiere sustancialmente de la físicamente posible como se ilustra en la *Tabla 5.1*.

Parámetros del circuito	i _{L,OPT} [*]	Máximo i _L (t) posible
C=10 F, L=40 μH, R _S = 250 mΩ, R _p = 40 Ω, v _c (0)= 0,15 V	1,17 A	0,5976 A

Tabla 5.1. Diferencia entre la corriente óptima predicha mediante i_{L,OPT}^{*} y la físicamente posible cuando el condensador de entrada está próximo a agotarse.

Si bien los cálculos presentados en este apartado son parciales en cuanto que solo analizan las pérdidas del condensador de entrada C₁, resultan útiles en tanto que nos ofrecen una cifra límite para el rendimiento máximo ideal de un condensador utilizado en conjunción con una bobina en la topología eléctrica presentada. El rendimiento máximo real del conjunto C₁+C₂ tendrá un valor inferior al producto de los rendimientos máximos ideales de cada condensador, dado por 1 - φ_{MIN}^{*}. Si ambos tienen iguales resistencias internas y, asumiendo un comportamiento simétrico, el rendimiento máximo *real* será menor a (1 - φ_{MIN}^{*})² (5.12).

$$\eta_{real} < (1 - \varphi_{MIN}^*)^2 \quad (5.12)$$

5.2 Corriente óptima considerando ambos condensadores C₁ y C₂ (i_α).

En el apartado anterior se demostró que existe una corriente máxima de histéresis que provoca un mínimo de pérdidas en la operación del convertidor durante la primera parte de la transferencia energética, esto es, desde C₁ a L. El hecho de tener en cuenta solo la primera parte del ciclo de transferencia ha sido útil para ofrecer una demostración analítica de la existencia de dicho mínimo. No obstante parece obvio que una descripción completa de la situación óptima de funcionamiento del convertidor ha de tener en cuenta el comportamiento de ambos condensadores. En efecto, mientras sucede la carga de C₁ desde L se están produciendo pérdidas por fugas en C₂ y, de manera simétrica, cuando se transfiere la energía desde L hasta C₂ es el condensador C₁

el que manifiesta pérdidas por este mismo concepto. Por tanto, los cálculos para la obtención de la situación óptima han de contemplar el ciclo completo con todas las pérdidas que se producen en cada condensador.

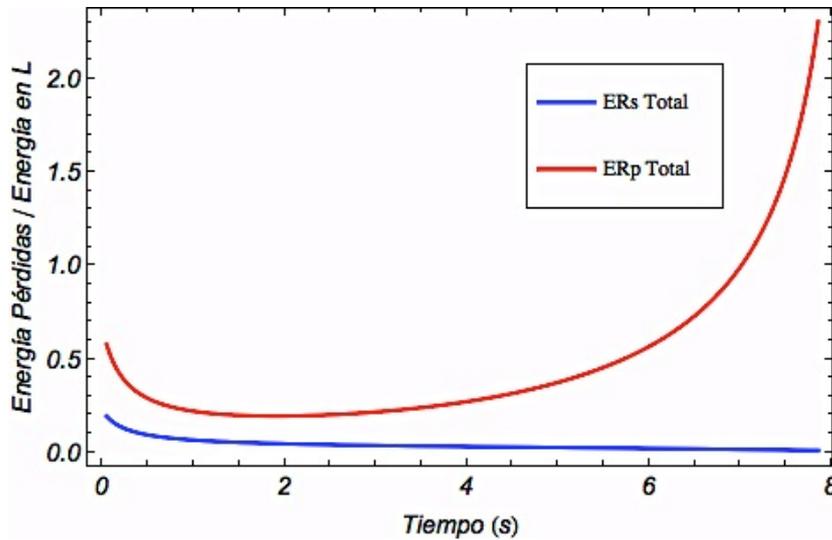


Figura 5.5-a. Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima para el condensador de entrada dada por la expresión (5.10). Como puede observarse, las pérdidas en conducción se mantienen muy bajas, pero las de fugas son bastante elevadas.

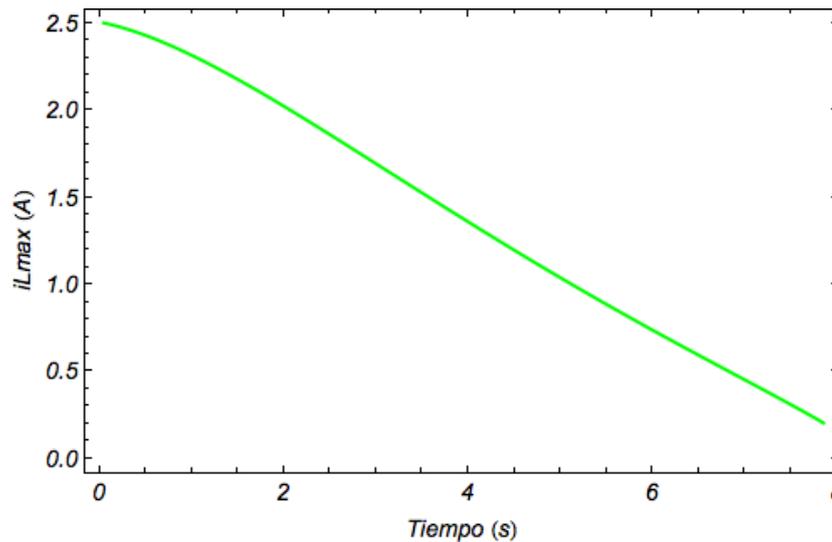


Figura 5.5-b. Perfil de la corriente óptima $i_{L_{OPT}}^*$ calculada para el sistema cuyas pérdidas se muestran en la figura anterior y se dan en la Tabla 5.2. Esta corriente optimiza el rendimiento de C_1 durante la transferencia energética a L , pero no tiene en cuenta la transferencia de L a C_2 .

En las Figuras 5.5-a y 5.5-b mostramos los resultados de una simulación aplicando la definición de corriente máxima óptima $i_{L_{OPT}}^*$ dada por (5.10) y que solo tiene en cuenta la optimización de C_1 como se vio en el apartado anterior. En la Fig. 5.5-a se muestra el balance de pérdidas y en la Fig. 5.5-b el perfil de la corriente calculada en cada ciclo. Los valores con los que se ha simulado son los de la Tabla 4.1 (con $C=1,5$ F), habiendo arrojado un rendimiento global del 69% (bastante lejano del 80% obtenido a corriente constante de 4,5A, ver Tabla 4.9, *cfr. supra*) y un cómputo de pérdidas que se muestra en la Tabla 5.2. Como se puede observar, la mayor parte de las pérdidas se produce por fugas y la diferencia con las pérdidas en conducción es muy grande, lo que definitivamente demuestra que la optimización teniendo en cuenta a C_1 solamente no es

válida para el sistema formado por ambos condensadores (como por otra parte era razonable suponer desde el principio).

Rendimiento	Pérdidas Conducción (R _S)	Pérdidas Fugas R _P	Pérdidas Conmut.
68,9 %	3,4 %	26,4 %	1,3 %

Tabla 5.2. Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las Figs. 5.5-a y 5.5-b. Se ha utilizado la corriente $i_{L_{OPT}}^*$ dada por (5.10) que predice la corriente óptima teniendo en cuenta solo el condensador de entrada.

Podemos extender el cálculo presentado anteriormente para ambos condensadores utilizando las expresiones generales que ya han sido definidas. Recordando que se considera $i_{L_{min}}=0$ para obtener las menores pérdidas, reescribimos a continuación las expresiones con las que operamos, que corresponden a las energías de pérdidas de conducción y de fugas de cada condensador en un ciclo:

$$(4.13) \Rightarrow E_{Pérd.Conc}^{C_1} = E_{R_S}^{C_1} = \frac{R_S}{3} (i_{L_{max}}^2) t_{ON} \quad (5.13)$$

$$(4.14) \Rightarrow E_{Pérd.Conc}^{C_2} = E_{R_S}^{C_2} = \frac{R_S}{3} (i_{L_{max}}^2) t_{OFF} \quad (5.14)$$

$$(4.17) \Rightarrow E_{P_{Fugas}}^{C_1} = E_{R_P}^{C_1} \approx \frac{1}{R_P} V_{C_1}^2 (t_{ON} + t_{OFF}) \quad (5.15)$$

$$(4.18) \Rightarrow E_{P_{Fugas}}^{C_2} = E_{R_P}^{C_2} \approx \frac{1}{R_P} V_{C_2}^2 (t_{ON} + t_{OFF}) \quad (5.16)$$

Nótese que, para simplificar el cálculo, las pérdidas por fugas en cada condensador se calculan en exceso considerando el voltaje constante durante todo el ciclo en cada condensador. Por otra parte, tenemos los lapsos aproximados para los tiempos de cada semiciclo:

$$(4.6) \Rightarrow t_{ON} = \frac{i_{L_{max}} \cdot L}{V_{C_1}} \quad (5.17)$$

$$(4.8) \Rightarrow t_{OFF} = \frac{i_{L_{max}} \cdot L}{V_{C_2}} \quad (5.18)$$

Con las expresiones (5.13) a (5.18) podemos agrupar las pérdidas conjuntas de ambos condensadores en las dos categoría, conducción y fugas, debidas a R_S y R_P respectivamente:

$$E_{R_S}^{Total} = E_{R_S}^{C_1} + E_{R_S}^{C_2} = \frac{R_S}{3} L \cdot i_{L_{max}}^3 \left(\frac{1}{V_{C_1}} + \frac{1}{V_{C_2}} \right) \quad (5.19)$$

$$E_{R_P}^{Total} = E_{R_P}^{C_1} + E_{R_P}^{C_2} = \frac{1}{R_P} L \cdot i_{L_{max}} (V_{C_1}^2 + V_{C_2}^2) \left(\frac{1}{V_{C_1}} + \frac{1}{V_{C_2}} \right) \quad (5.20)$$

Y finalmente, como ya se ha dicho, en situación de pérdidas mínimas debería existir un equilibrio entre las dos categorías de pérdidas, es decir, $E_{R_S}^{Total} = E_{R_P}^{Total}$, y esto se

produce cuando el valor de la corriente máxima en el ciclo tiene el valor indicado por (5.21). Denominaremos a esta corriente máxima de histéresis determinada por la expresión algebraica (5.21) con el nombre de i_{α} .

$$(5.19)=(5.20) \Rightarrow i_{L_{max}} = \sqrt{\frac{3(V_{C1}^2 + V_{C2}^2)}{R_S \cdot R_P}} \equiv i_{\alpha} \quad (5.21)$$

Utilizando esta corriente para cada ciclo en un sistema con los mismos parámetros eléctricos que los empleados en la simulación anterior, se comprueba que hay una mejora sustancial en el rendimiento, como se consigna en la *Tabla 5.3*. En la *Figura 5.6-a* podemos observar cómo las pérdidas en conducción efectivamente se hacen aproximadamente iguales a las pérdidas por fugas. En la *Figura 5.6-b* se muestra el perfil de corriente de histéresis máxima que ha resultado de la aplicación de (5.21) en cada ciclo de la transferencia y que consigue que el rendimiento global ascienda hasta el 82 %. Nótese que el tiempo de transferencia es mucho menor respecto de la anterior simulación mostrada en las *Figs. 5.5-a* y *5.5-b*, así como también lo son las pérdidas en conmutación, resultados ambos de unos valores de corriente máxima mucho mayores durante toda la transferencia (comparar *Figs. 5.5-b* y *5.6-b*).

Rendimiento	Pérdidas Conducción (R_S)	Pérdidas Fugas R_P	Pérdidas Conmut.
82 %	8 %	9,5 %	0,5 %

Tabla 5.3. Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las *Figs. 5.6-a* y *5.6-b*. Se ha utilizado la corriente que iguala las pérdidas en conducción y fugas para los dos condensadores en cada ciclo dada por (5.21).

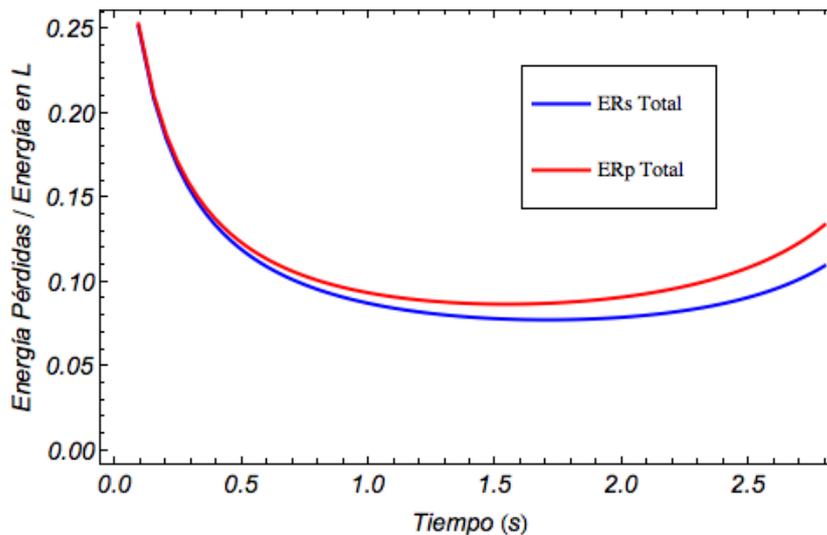


Figura 5.6-a. Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima dada por la expresión (5.21) que optimiza la transferencia para los dos condensadores. Como puede observarse, las pérdidas son bastante aproximadas durante toda la transferencia.

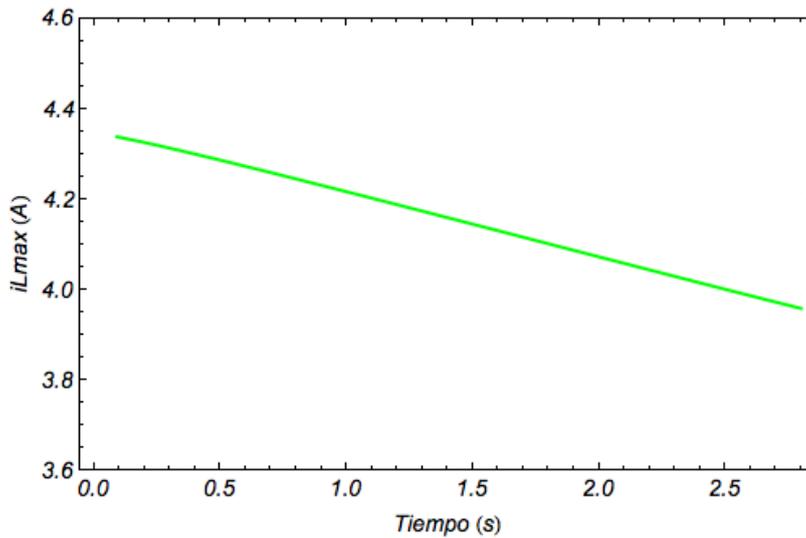


Figura 5.6-b. Perfil de la corriente que optimiza la transferencia energética teniendo en cuenta ambos condensadores C_1 y C_2 . (5.21). Correspondiente a la simulación cuyas energías y resultados globales se muestran en la Fig. 5.6-a y la Tabla 5.3.

Los resultados mostrados hasta ahora corresponden a simulaciones realizadas utilizando el modelo discreto con las definiciones de corriente indicadas. No está de más corroborar estos datos aplicando el mismo perfil de corriente dado por (5.21) al modelo continuo. Los resultados generales de esta simulación con el modelo continuo y el perfil de corriente que optimiza ambos condensadores se dan en la *Tabla 5.4*, los cuales, como se ve, no distan mucho de los obtenidos con el modelo discreto (*Tabla 5.3* en la página anterior).

Rendimiento	Pérdidas Conducción (R_s)	Pérdidas Fugas R_p	Pérdidas Conmut.
80,33 %	9,59 %	9,59 %	0,49 %

Tabla 5.4. Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las Figs. 5.7-a y 5.7-b. Se ha utilizado la corriente que iguala las pérdidas en conducción y fugas para los dos condensadores en cada ciclo dada por (5.21) pero sobre el modelo continuo que calcula la evolución de los voltajes utilizando las soluciones de las ecuaciones diferenciales en cada ciclo de la transferencia. Como se ve, el rendimiento total es un poco menor que el mostrado en la simulación con el modelo discreto (*Tabla 5.3*) pero sigue verificándose la aproximada igualdad de pérdidas de fugas y conducción.

En la *Figura 5.7-a* de la página siguiente mostramos el rendimiento para cada ciclo de funcionamiento del convertidor a lo largo de la transferencia y se observa cómo las pérdidas en conducción igualan en todo momento a las de fugas. En la misma figura se han desglosado las pérdidas de fugas en dos subcategorías correspondientes a los estados activo y pasivo de los dos condensadores. Como puede apreciarse, la mayor parte de las pérdidas por fugas se producen cuando los condensadores están en estado pasivo al principio y final de la transferencia. Finalmente, en la *Figura 5.7-b* se puede observar la evolución temporal de los voltajes en los condensadores así como el perfil de corriente que consigue esta optimización (se han señalado también en esta ocasión los valores de i_{Lmin} , que, siendo cero, se muestran dispuestos sobre el eje temporal).

Nótese que el tiempo total de transferencia es un poco mayor que el que calcula el modelo discreto (aproximadamente 3,2 s frente a 2,8 s), hecho ya conocido de la comparación que se hizo de los modelos discreto y continuo en el apartado 4.3.

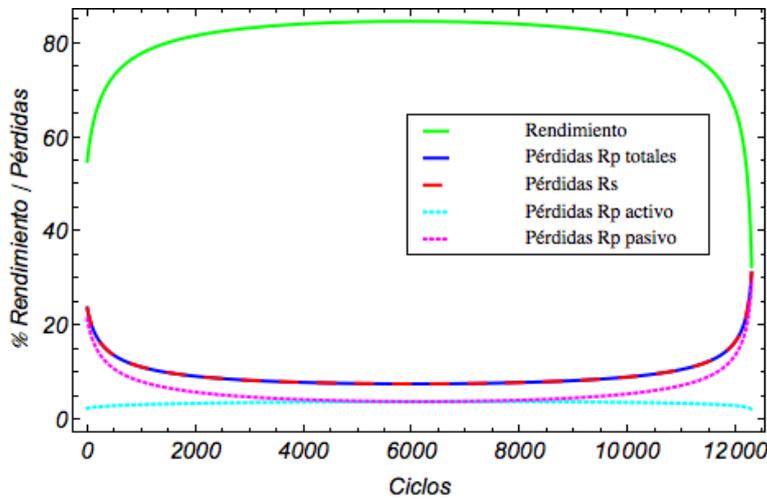


Figura 5.7-a. Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima dada por la expresión (5.21) sobre el modelo continuo. Las pérdidas en conducción y fugas son prácticamente iguales durante todos los ciclos de la transferencia.

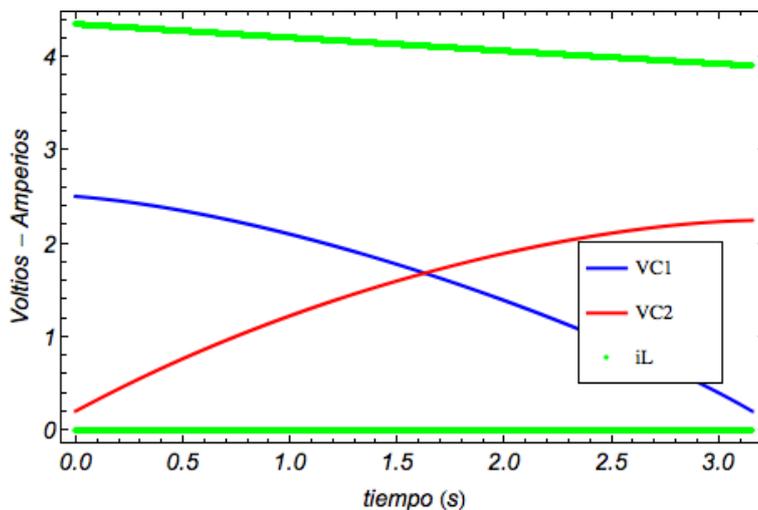


Figura 5.7-b. Evolución de los voltajes en los condensadores y perfil de corriente que optimiza la transferencia energética teniendo en cuenta ambos condensadores C_1 y C_2 . (5.21). Simulación realizada usando el modelo continuo.

Por lo tanto, parece que la definición alcanzada para esta corriente óptima, dada por (5.21) y que hemos denominado i_{α} , muestra coherencia cuando se simula usando cada uno de los dos modelos desarrollados. Las pequeñas diferencias en los resultados globales que se obtienen con uno u otro modelo (Tabla 5.3 frente a Tabla 5.4) entran dentro de lo esperado según la comparación que se hizo entre ambos modelos en el apartado 4.3. El hecho de relevancia es que con esta definición de corriente óptima (5.21) efectivamente las pérdidas en R_S y en R_P se hacen iguales y se obtiene el mejor rendimiento posible.

A modo de test, se aplicó esta definición de corriente óptima i_{α} en simulaciones de transferencia energética con el modelo continuo y empleando los valores eléctricos de los conjuntos de electrodos caracterizados y su variabilidad estimada con la superficie,

tal y como se explicó en el apartado 4.4. En la *Figura 5.8* se muestra el barrido sobre las configuraciones de cuatro placas-electrodo ($n=4$). En este se compara el rendimiento que producen distintas corrientes máximas de histéresis de valor constante (de manera similar a como se mostró en la *Fig.4.32* del apartado 4.4) con el que se obtiene usando la corriente óptima i_{α} definida por (5.21) (corriente de valor variable y lineal con el tiempo, como se mostró en las *Figs. 5.6-b* y *5.7-b*). Se puede observar en dicha figura que, efectivamente, la corriente máxima de histéresis i_{α} resulta óptima puesto que con ella se producen los valores de rendimiento máximo en todas las configuraciones.

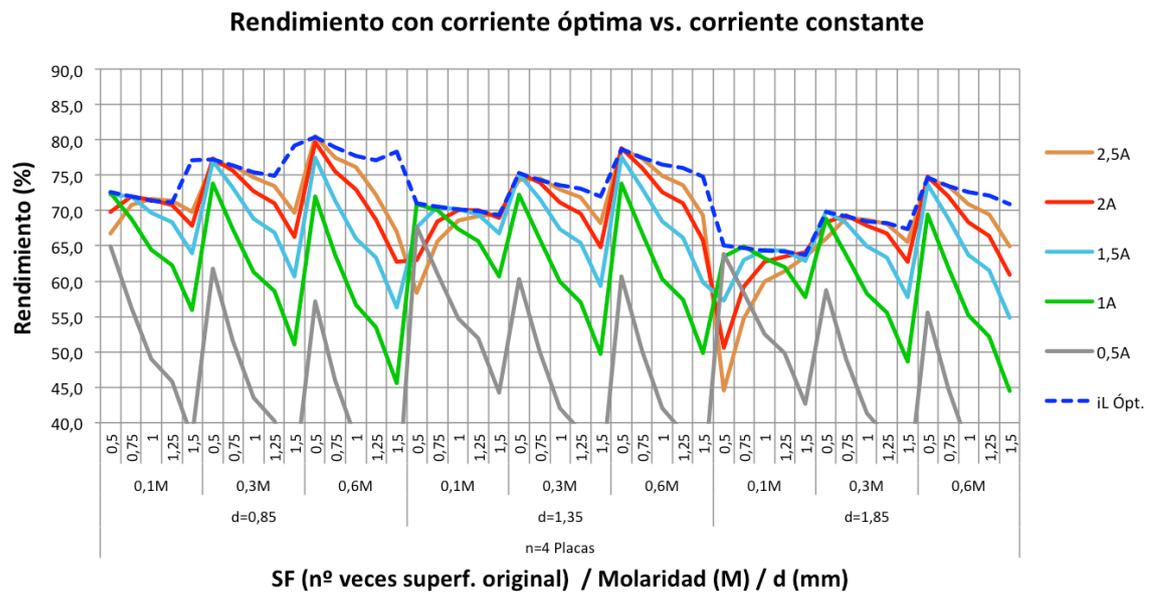


Figura 5.8. Rendimiento de los sistemas de 4 placas caracterizados eléctricamente para distintos valores (constantes) de corriente máxima de histéresis y para la corriente óptima (variable) i_{α} . Nótese que en este último caso el rendimiento es máximo para todas las configuraciones y la curva “ i_L Ópt.” hace de envolvente de los mejores rendimientos obtenidos en los casos de corriente constante.

5.2.1 Comportamiento del rendimiento respecto a C y V_{C1} cuando se emplea i_{α} .

Además de comprobar la variación del rendimiento dentro de unos rangos de R_S y R_P es importante comprobar cómo se comporta este con respecto al valor de la capacidad con el que se simula la transferencia energética. Dado que las simulaciones con el modelo continuo se realizan habitualmente con valores de capacidad pequeños con el objeto de acortar el tiempo de ejecución del cálculo, es importante comprobar que los resultados de rendimiento no varían al aumentar la capacidad a valores más próximos a los reales⁶³.

⁶³ Recordamos que similarmente se determinó la independencia del rendimiento del valor de la capacidad con la que se simula la transferencia energética usando el modelo discreto con corriente máxima de histéresis constante, ver apartado 4.1.

En este sentido, mostramos en la *Figura 5.9* los resultados de rendimiento de la simulación de transferencia energética para dos sistemas ($R_S=25\text{ m}\Omega$ / $R_P=20$ y $40\ \Omega$) con varias capacidades eléctricas (entre $0,1$ y 5 F) y un voltaje inicial de 3 V . Como puede observarse, el rendimiento se mantiene constante independientemente de la capacidad que se emplea⁶⁴ en la simulación para un sistema —una par de valores de R_S y R_P — dado. El tiempo de transferencia se muestra también proporcional a la capacidad, como podemos ver en la *Figura 5.10*.

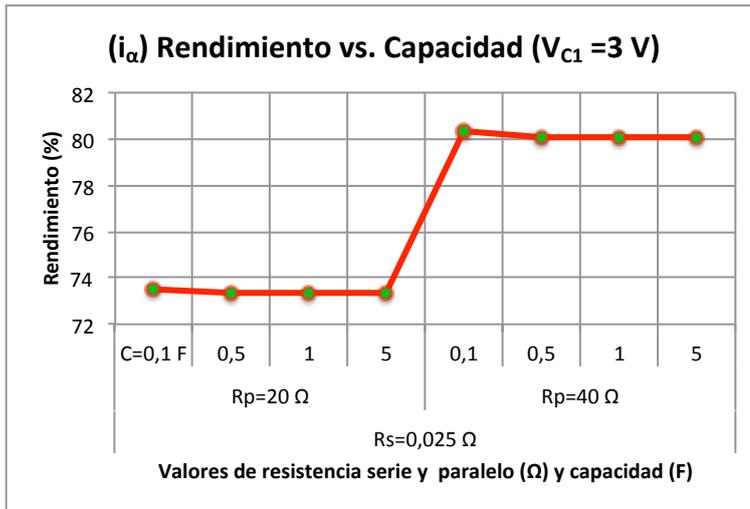


Figura 5.9. Rendimiento calculado con i_α para dos sistemas (R_S/R_P) con valores de capacidad de hasta 5 F . El rendimiento es prácticamente constante respecto del valor de C . Véanse más sistemas simulados a distintos voltajes en la Fig.5.11.

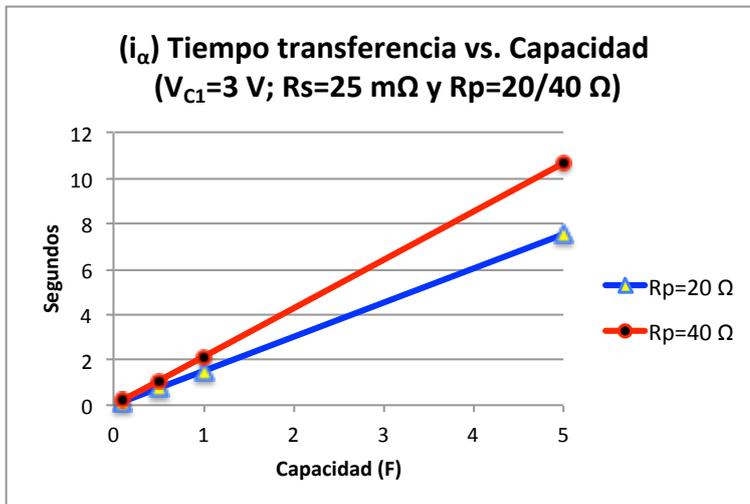


Figura 5.10. Tiempo de transferencia calculado con i_α para dos sistemas (R_S/R_P) con valores de capacidad de hasta 5 F . Como puede observarse, el tiempo de transferencia es lineal con respecto al valor de la capacidad. (Ver también Fig.5.12).

En la *Figura 5.11* se muestran más casos de simulación y a diferentes voltajes para el condensador de entrada C_1 y de nuevo puede comprobarse cómo el rendimiento se mantiene constante con el valor de la capacidad. Adicionalmente podemos observar que su valor decrece un poco conforme se aumenta el voltaje. Así, a la vista de los datos mostrados en la Fig.5.11, podemos decir que hay una pequeña disminución del

⁶⁴ Rigurosamente hablando, el caso de capacidad menor ($0,1\text{ F}$) muestra una ligera mejora del rendimiento. Esto es así porque a $0,1\text{ F}$ las simulaciones se hicieron con un límite de voltaje de descarga de C_1 un poco mayor ($0,25\text{ V}$) que para el resto de capacidades ($0,15\text{ V}$).

rendimiento de entre el 2 y el 4% en las configuraciones simuladas para el mayor valor de voltaje (4,5 V) respecto de las simuladas para un menor valor del mismo (1,5 V). Los tiempos de transferencia relacionados con estas simulaciones muestran de nuevo su linealidad con respecto al valor de la capacidad, como se ilustra en la *Figura 5.12*.

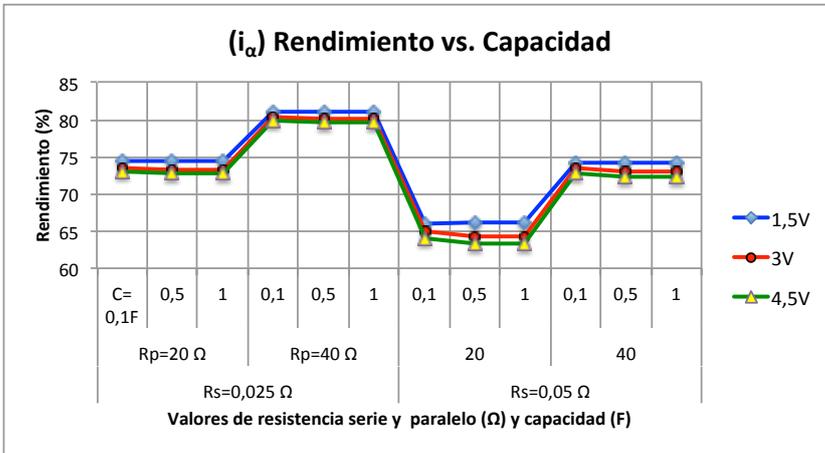


Figura 5.11. El cálculo del rendimiento utilizando i_{α} no se ve afectado por la capacidad de los condensadores. En esta figura, para cada sistema — representado por cada combinación R_S/R_P — el rendimiento es constante independientemente del valor de la capacidad (rango mostrado 0,1-1 F).

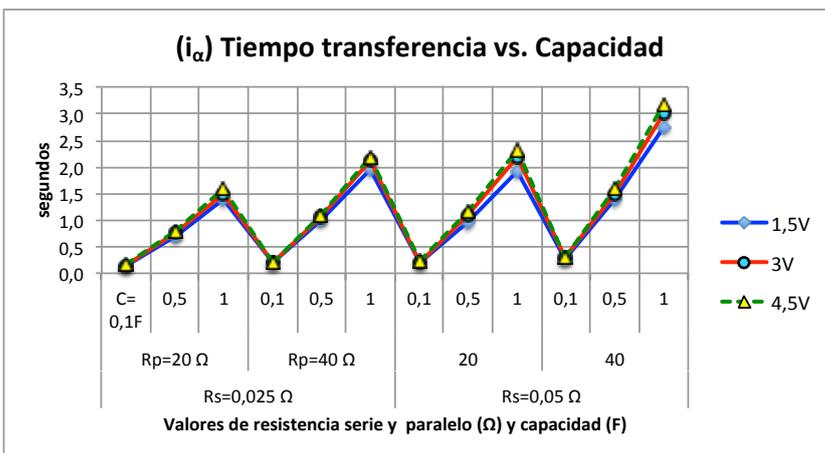


Figura 5.12. El tiempo de transferencia muestra una buena linealidad con la capacidad. Por otra parte, el tiempo de transferencia parece ser prácticamente invariable respecto al voltaje inicial en C_1 .

Para comprobar la tendencia del rendimiento con respecto al valor del voltaje de C_1 se simuló un número de sistemas mayor, habiéndose considerado 20, 40, 80 y 120 Ω como valores para R_P y 0,025, 0,05, 0,1 y 0,15 Ω para R_S . En la *Figura 5.13-a* se dan los resultados que muestran la poca variación del rendimiento en cada sistema para los diferentes valores de voltaje. En la *Figura 5.13-b*, que es una ampliación de la *Fig.5.13-a* con un valor de escala vertical conveniente, se puede comprobar visualmente que las diferencias en rendimiento entre los sistemas simulados con el mayor voltaje están por debajo del 4 % absoluto respecto de los simulados con el menor valor de voltaje. Consideramos esta una diferencia muy pequeña si se tiene en cuenta que la energía transferida aumenta cuadráticamente con el valor del voltaje. A pequeñas diferencias de voltaje los rendimientos pueden considerarse prácticamente iguales, como demuestra la

práctica coincidencia en la Fig.5.13-b de las curvas de rendimiento correspondientes a 3 V y 4,5 V.

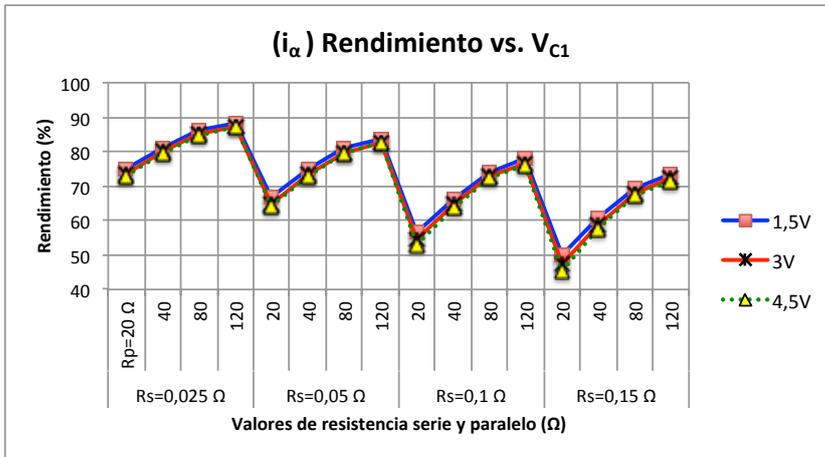


Figura 5.13-a. Rendimiento conseguido con i_α para más voltajes y mayor diversidad de sistemas mostrando la poca variación del rendimiento con el voltaje inicial en el condensador de entrada.

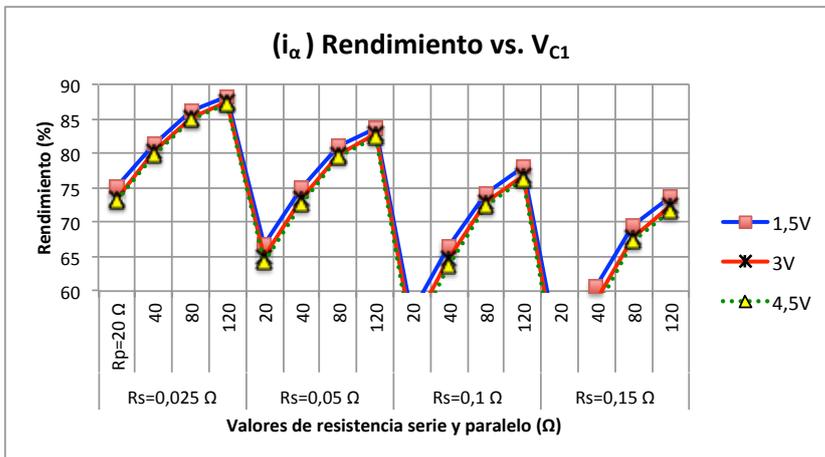


Figura 5.13-b. Detalle de la figura anterior.

Nos parece interesante recordar que, tal como describe la expresión (5.21) para i_α , esta corriente óptima es dependiente del nivel de voltaje en los condensadores. Así pues, para la obtención de los rendimientos aproximadamente equivalentes e independientes del voltaje, tal y como se acaba de mostrar en las Figs. 5.13-a y 5.13-b, la corriente aumenta conforme lo hace el voltaje de la celda. Como muestra de ello, en la Figura 5.13-c se representa el valor medio de las corrientes máximas de histéresis i_α con las que se realizaron las simulaciones de las Figs. 5.13-a y 5.13-b.

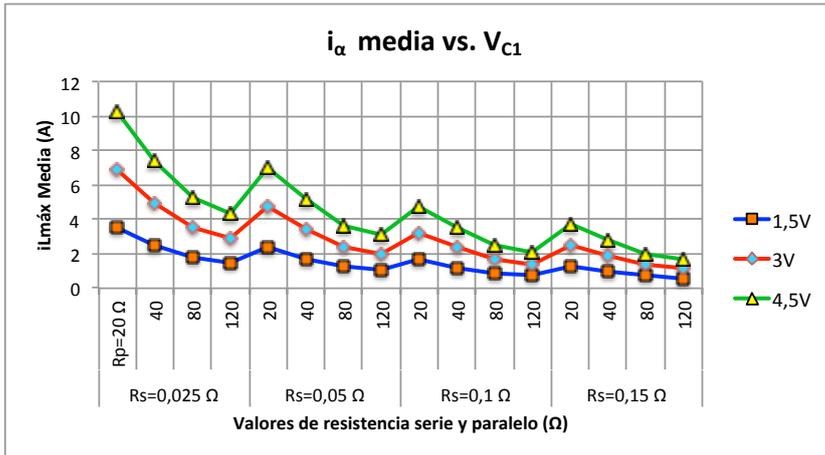


Figura 5.13-c. Corriente i_{α} media para las transferencias de energía cuyos rendimientos se muestran en las Figs. 5.13-a y 5.13-b.

Para finalizar, se hicieron varias simulaciones para comprobar la independencia del rendimiento respecto del valor de la bobina en el convertidor. En la *Figura 5.14* podemos observar cómo el rendimiento es coincidente para una variedad de sistemas simulados (valores para R_S 50 y 100 mΩ, para R_P de 20 a 120 Ω) con distinto valor de inductancia (40 y 80 μH) además de a distinto voltaje inicial en C_1 .

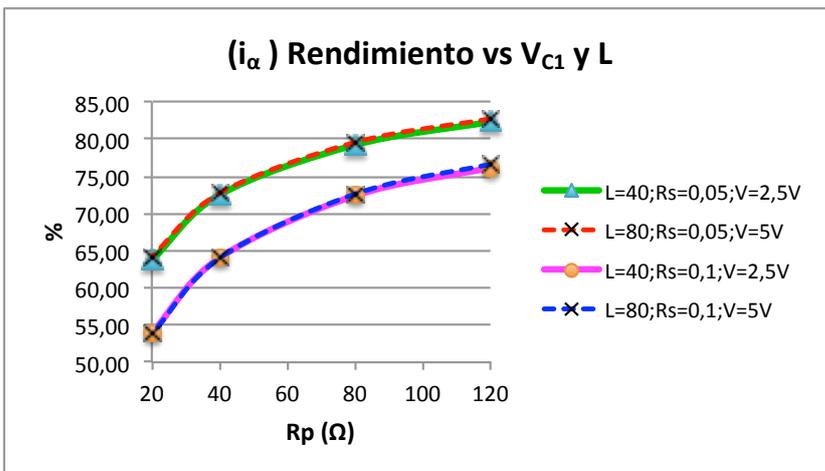


Figura 5.14. El rendimiento que se consigue con i_{α} es independiente del valor de la bobina usada. También parece variar muy poco con el voltaje inicial en C_1 . En la figura se comparan varios sistemas (R_S/R_P) para dos voltajes (2,5-5V) y dos valores de inductancia (40-80 μH) diferentes.

5.3 Características de la corriente óptima de carga para C_1 y C_2 (i_ψ).

En el apartado anterior se ha deducido la expresión para la corriente máxima de histéresis en la bobina (5.21) que resulta óptima en cada ciclo de funcionamiento por cuanto consigue las menores pérdidas energéticas en el (cada) ciclo. La deducción de la expresión (5.21) tomó base en ciertas asunciones simplificadoras, como suponer que las pérdidas por fugas en cada condensador se producen a voltaje constante y que la corriente en la bobina es de evolución lineal. En el presente apartado queremos afianzar el cálculo realizado tratando de comprobar si dichas asunciones restan validez al cálculo. ¿Es la corriente determinada por (5.21) i_α suficientemente precisa? ¿Puede aplicarse i_α dentro un rango conveniente de los parámetros eléctricos R_s , R_p , C , L y V_{C1} ?

Para responder a estas cuestiones procedemos a analizar las pérdidas en el ciclo y ver cómo varían con el valor de la corriente máxima de histéresis utilizando para dicho análisis las formas reales de las curvas de voltaje (en los condensadores) y corriente (en la bobina). Por *reales* queremos decir las curvas o funciones-solución del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema ((4.43) y (4.44)), tal y como se describieron en el apartado 4.2 cuando se presentó el modelo continuo. Los tiempos de conmutación, al deducirse de las funciones-solución de las corrientes en la bobina, también serán exactos y todas las magnitudes energéticas se hallarán por integración de las funciones voltaje/corriente en los intervalos precisos. Seguimos manteniendo la corriente mínima de histéresis nula, como corresponde a la situación de menores pérdidas posibles.

Supongamos un ciclo de convertidor arbitrario, separado en sus dos semiciclos, los cuales están determinados por los intervalos temporales de conmutación t_{ON} y t_{OFF} , esto es, primer semiciclo $(0, t_{on})$ y segundo semiciclo (t_{on}, t_{off}) (recordemos que $t_{OFF} = t_{off} - t_{on}$).

Partiendo de las expresiones de las energías de pérdidas de ambos condensadores y de la energía que pierde el condensador de entrada al cabo del ciclo se puede componer la relación $\psi_n(t)$ (5.22). Esta expresión representa la proporción entre las pérdidas totales y la energía total cedida por C_1 en el ciclo. Esta expresión generaliza su notación haciéndola dependiente del *ciclo* n en el que se encuentre el sistema, y que, en definitiva, está definido por el voltaje en los condensadores. Nótese que la expresión de ψ_n en (5.22) se hace expresamente dependiente del tiempo, como corresponde al hecho de que las pérdidas dependen de la corriente y esta, a su vez, depende del tiempo de carga que se permite a la bobina.

$$\psi_n(t) = \frac{E_{\text{pérdidas ciclo}-n}}{\Delta E_{C_1 \text{ ciclo}-n}} = \frac{E_{\text{Conduc}-n}^{C_1} + E_{\text{Conduc}-n}^{C_2} + E_{\text{Fugas}-n}^{C_1} + E_{\text{Fugas}-n}^{C_2}}{\Delta E_{C_1 \text{ ciclo}-n}} \quad (5.22)$$

Particularizando las expresiones de las energías según las definiciones anteriormente utilizadas para las pérdidas de conducción y fugas, la expresión (5.22) se concreta en la expresión (5.23), donde ya se queda explícita la dependencia del tiempo en las integrales que la componen:

$$\psi_n(t) = \frac{R_S \left(\int_0^{t_{onn}} i_{L1n}^2(t) dt + \int_{t_{onn}}^{t_{offn}} i_{L2n}^2(t) dt \right) + \frac{1}{R_P} \left(\int_{t_{onn}}^{t_{offn}} (V_{C1n}^2(t) + V_{C2n}^2(t)) dt \right)}{\Delta E_{C1n}} \quad (5.23)$$

En (5.23) hay que tener en cuenta que los voltajes para cada condensador $V_{C1n}(t)$ y $V_{C2n}(t)$ están dados por dos funciones, una cada para semiperíodo del ciclo —como se definieron en (4.62) y (4.63)— correspondientes a C_1 y C_2 en los estados *activo* y *pasivo*.

Sometiendo la función $\psi_n(t)$ a un barrido de tiempo —equivalente a barrer la corriente máxima⁶⁵ que se permite en el ciclo n — se encuentra que esta función tiene un mínimo, es decir, existe una corriente máxima de histéresis i_{Lmax} que hace mínimas las pérdidas totales en los dos condensadores durante un ciclo $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$ respecto de la energía cedida por el condensador de entrada. Además, tanto la corriente que causa este mínimo como el valor de pérdidas mínimas son dependientes del voltaje de ambos condensadores, como se muestra a continuación. Denominaremos a dicha corriente i_ψ .

Tomando los valores de la *Tabla 5.5* se evalúa $\psi_n(t)$ en tres ciclos independientes, correspondiente cada uno al principio, mitad y fin de la transferencia total. De esta manera podemos comprobar el comportamiento de la corriente óptima y de las pérdidas que provoca en los tres puntos de interés de la transferencia. Como se recordará, durante la presentación de los modelos en el capítulo 4 se determinó que las mayores pérdidas se producen al principio y al final de la transferencia, mostrándose el mejor rendimiento en el tramo intermedio de la transferencia. En el instante inicial consideramos C_1 totalmente cargado y C_2 con el voltaje mínimo permitido. Para el ciclo próximo al final de la transferencia asumiremos lo contrario, considerando C_1 prácticamente descargado y C_2 con carga máxima. Obviamente, para el ciclo que suponemos perteneciente a la mitad de la transferencia consideraremos el mismo voltaje para C_1 y C_2 .

Parámetros del circuito	Voltaje mínimo C_1, C_2
$C=10 \text{ F}$, $L=40 \text{ } \mu\text{H}$, $R_S=25 \text{ m}\Omega$, $R_P=40 \text{ } \Omega$	0,15 V

Tabla 5.5. Valores de circuito para el cálculo de $\psi_n(t)$ en las Figuras 5.15-a/b/c a 5.18-a/b/c.

⁶⁵ Por tanto puede decirse que $\psi_n(t) = \psi_n(i_L(t))$.

• **Cálculo de ψ_n al comienzo de la transferencia.**

En la *Figura 5.15-a* se muestra la evaluación de $\psi_n(t)$ para los valores de voltaje de $V_{C1}=2,5$ V y $V_{C2}=0,15$ V. Las pérdidas mínimas son aproximadamente el 52% a una corriente $i_{LMax}=4,4$ A. En la misma figura se representa también la composición de las pérdidas en sus factores debidos a fugas y conducción (pérdidas en R_P y R_S respectivamente) y puede apreciarse que el mínimo de pérdidas se produce cuando ambos factores son aproximadamente iguales.

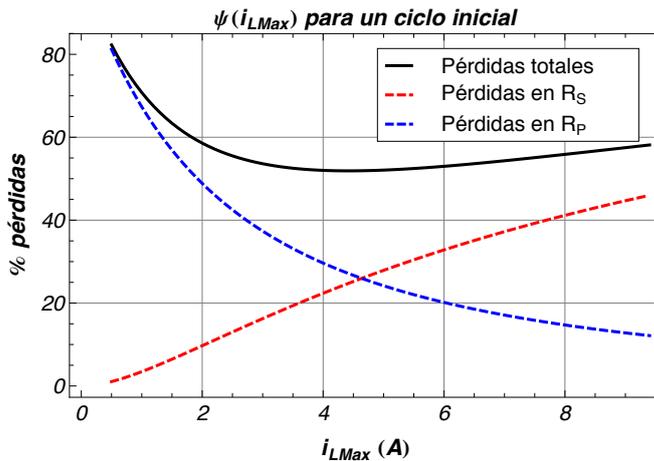


Figura 5.15-a. Las pérdidas mínimas durante un ciclo para la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$ son del 52% (usando parámetros eléctricos de *Tabla 5.2*). Correspondiendo al inicio de la transferencia, los voltajes iniciales en los condensadores en este ciclo son $V_{01}:2,5$ V; $V_{02}:0,15$ V. La corriente que garantiza estas pérdidas es $i_{LMax}=4,4$ A. En esta situación las pérdidas en conducción y fugas son aproximadamente iguales.

Podemos representar $\psi_n(t)$ también diferenciando las aportaciones de cada condensador. En la *Figura 5.15-b* se muestra esta separación de pérdidas y adicionalmente se descompone la parte que corresponde solo al estado activo de cada condensador.

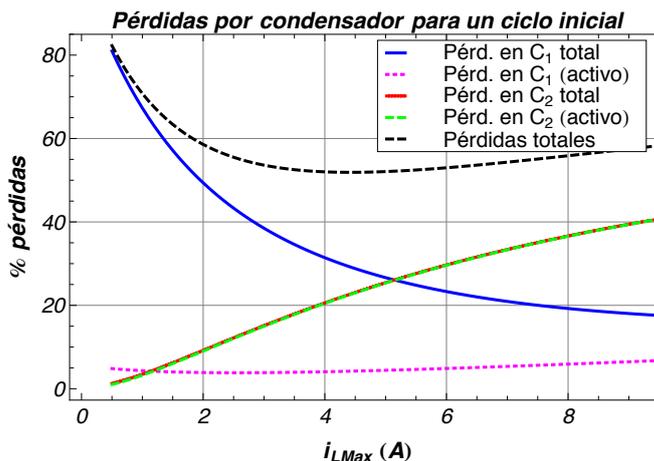


Figura 5.15-b. Separación de la aportación de cada condensador a las pérdidas mostradas en la *Fig.5.15-a*. En un ciclo al inicio de la transferencia como el que se muestra C_1 aporta una gran cantidad de pérdidas por fugas (diferencia entre las curvas “C1 Total” y “C1-Activo”) mientras que en C_2 , cuyas pérdidas totales son prácticamente debidas a su estado activo (curva “C2 Total” coincidente con curva “C2-activo”), las pérdidas serán principalmente de conducción.

En la separación de pérdidas que se muestra en la *Figura 5.15-b* de la página anterior, correspondiente a un ciclo de inicio de la transferencia se aprecia que:

1. El condensador de entrada C_1 sufre pérdidas por fugas sustanciales durante su estado pasivo como muestra el incremento que representa “C1 Total” frente a “C1-activo”,

- indicando que las pérdidas por fugas son mucho más relevantes que las de conducción.
2. El condensador de salida C_2 apenas muestra diferencia de pérdidas entre sus estados activo y pasivo. Las pérdidas totales en C_2 a partir de un valor de corriente pequeño (<1 A) se hacen asintóticas con las de su estado activo (t_{OFF}), mostrando que las pérdidas por fugas durante su estado pasivo (t_{ON}) no son significativas dado el bajo nivel de voltaje. Por lo tanto, la mayor parte de las pérdidas de C_2 son debidas a la conducción.
 3. Existe un valor de la corriente que iguala las pérdidas en ambos condensadores (algo menos de 5,5 A) la cual se encuentra a la derecha del mínimo y, por tanto, representa un valor de pérdidas globales mayores. Las pérdidas mínimas se consiguen con un mayor valor de pérdidas en C_1 que en C_2 .

Finalmente, y para reafirmar lo dicho, en la *Figura 5.15-c* se dividen las pérdidas en sus componentes de fugas y conducción agrupadas para ambos condensadores, como en la *Fig.5.15-a*, pero además se separan las componentes de las fugas en sus aportaciones durante los estados activo y pasivo de los condensadores. Como se aprecia, la mayoría de las fugas se producen durante el estado pasivo como muestra la poca diferencia entre las curvas “Rp-pasivo” y “Pérdidas Rp”. Si comparamos esta última curva con la curva “C1 total” de la *Fig.5.15-b*, queda patente que las fugas son principalmente achacables al condensador de entrada C_1 .

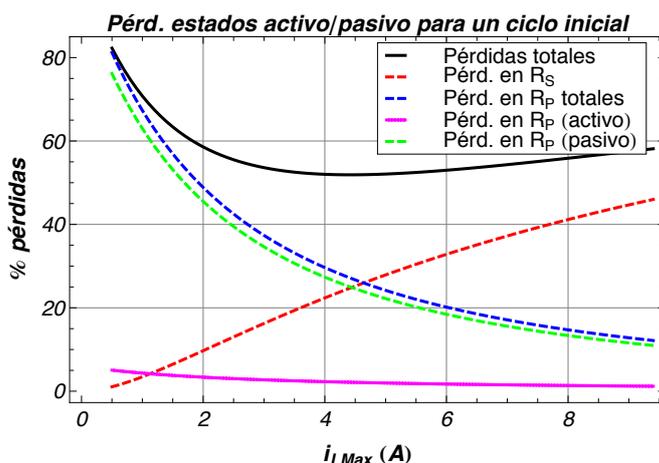


Figura 5.15-c. Separación de la aportación de a las fugas en los estados activo y pasivo de ambos condensadores. Durante el un ciclo inicial de la transferencia la mayoría de las fugas se producen durante el estado pasivo de los condensadores, siendo el condensador de entrada C_1 el principal causante de las mismas.

• **Cálculo de ψ_n al final de la transferencia.**

En la Figura 5.16-a de la siguiente página se muestra el ciclo correspondiente al estado de carga opuesto para los condensadores: C_1 a 0,25 V y C_2 a 2,25 V. Se observa que la corriente que minimiza las pérdidas en este caso es de aproximadamente $i_{LMax}=3,9$ A y las pérdidas representan algo más del 55% de la energía que se ha drenado de C_1 en el ciclo. Si representamos la aportación a las pérdidas de cada condensador en cada estado activo/pasivo (Figura 5.16-b), vemos que en este caso se invierten los papeles en los condensadores, ya que:

1. El condensador de entrada C_1 aporta a las pérdidas fundamentalmente durante su estado activo como muestra la coincidencia de las curvas “C1 total” y “C1-activo” (Fig.5.16-b). Esto significa que sus pérdidas son principalmente de conducción, como sugiere además la comparación con la curva “Pérdidas R_s ” de la Fig.5.16-a.
2. El condensador de salida C_2 tiene unas pérdidas mayoritariamente de fugas, como sugiere la comparación de las curvas “C2 total” de la Fig.5.16-b y “Pérdidas R_p ” de la Fig.5.16-a. La mayor parte de las pérdidas tienen lugar en su estado pasivo, como muestra la Figura 5.16-c

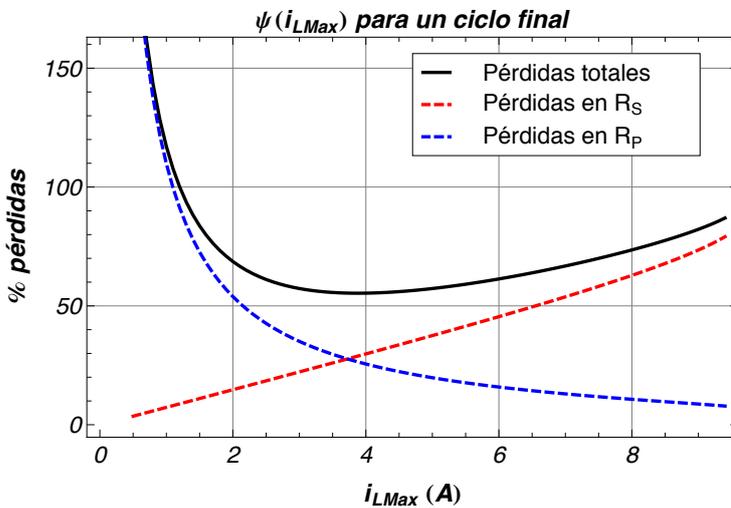


Figura 5.16-a. Pérdidas mínimas en un ciclo hacia el final de la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$: 55,3%. Estado de carga en los condensadores V_{01} :0,25 V; V_{02} :2,25 V. En este caso la situación óptima se da para un valor de $i_{LMax}=3,9$ A aproximadamente.

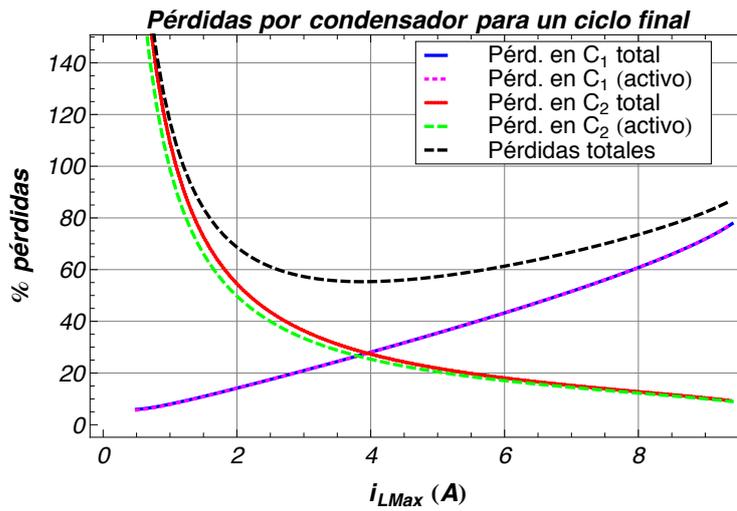


Figura 5.16-b. Separación de las pérdidas por condensador para el caso de la figura anterior. El condensador de entrada C_1 aporta mayoritariamente las pérdidas de conducción y el de salida C_2 las de fugas.

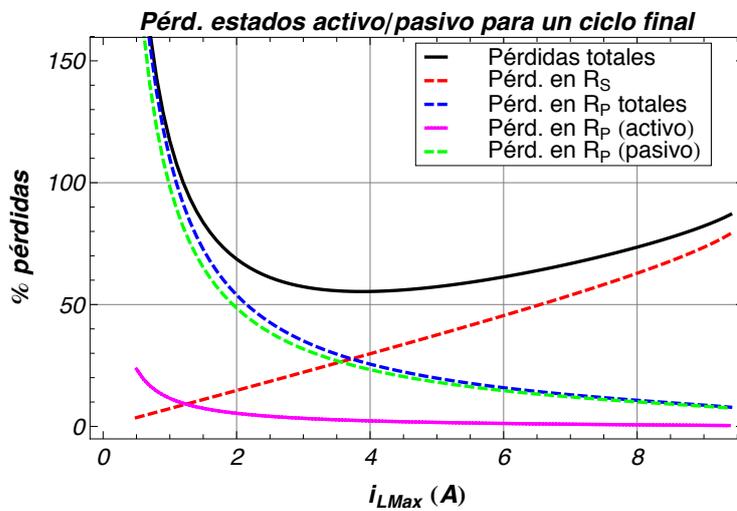


Figura 5.16-c. Separación de las pérdidas de fugas mostradas en la Fig.5.16-a. La mayor parte de las mismas son producidas durante el estado pasivo, en este caso del condensador C_2 por comparación con la curva "C2 total" de la Fig.5.16-b.

Conviene subrayar de nuevo que, cuando se hace una simulación con valores próximos al final de la transferencia, puede suceder que la corriente de test con la que se ejecuta el algoritmo sea mayor que la físicamente posible. En este caso la energía que le queda al condensador de entrada no es suficiente para producir el crecimiento de la corriente en la bobina por el salto o pérdida de potencial que supone la resistencia serie R_S . En el algoritmo realizado se muestra un valor cercano al 100% de pérdidas en conducción para el valor de la corriente que causa esta situación, como en el ejemplo simulado que se ve en la *Figura 5.17*. En este ejemplo, en el que se parte de voltajes $V_{C1} = 0,15$ V y $V_{C2} = 2,5$ V en un sistema con $R_S = 25$ m Ω , se obtienen unas pérdidas mínimas del 95,7% cuando la corriente en la bobina es de 4,1 A. El caso límite se encuentra alrededor de los 6 A, momento en que se produce toda la disipación de la energía restante del condensador en R_S .

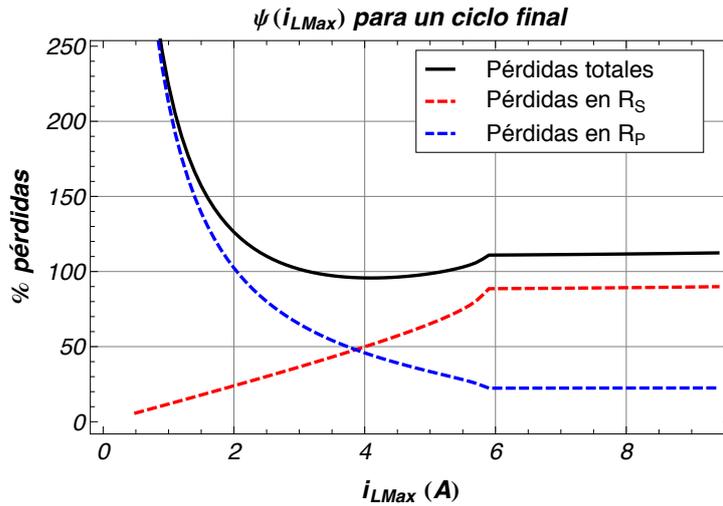


Figura 5.17. Cuando la energía del condensador de entrada se agota, el 100% de las pérdidas ocurren por conducción y la simulación se detiene. En este ejemplo esto ocurre a alrededor de 6A en un sistema con una $R_S=25$ m Ω al simular con un voltaje inicial en C_1 de $V_{01}:0,15$ V y en C_2 , $V_{02}:2,5$ V. Las pérdidas mínimas de la figura son del 95,7 % y suceden a una corriente máxima de histéresis de 4,1 A.

- **Cálculo de ψ_n hacia la mitad de la transferencia.**

Finalmente, se presenta en la *Figura 5.18-a* (cfr. *infra*) el caso en el que los dos condensadores tienen el mismo nivel de voltaje $V_{01} = V_{02} = 1,75$ V. Se produce un mínimo de pérdidas del 15% cuando $i_{LMax} = 4,3$ A. Nótese cómo, en este caso, las pérdidas totales en cada condensador son muy similares, como muestra la coincidencia de las curvas “C1 total” y “C2 total” de la *Figura 5.18-b*; y esto sucede tanto en total como en el estado activo para cada condensador (coincidencia de curvas “C1-activo” y “C2-activo” de la *Fig.5.18-b*). Además, las pérdidas por fugas en estado activo para el conjunto de los dos condensadores son equivalentes a las fugas del conjunto en estado pasivo, como muestra la *Figura 5.18-c*, en la que coinciden las curvas “Rp-activo” y “Rp-pasivo”. De todo ello se deduce que en el entorno del mínimo de pérdidas las pérdidas en conducción en cada condensador también son aproximadamente iguales.

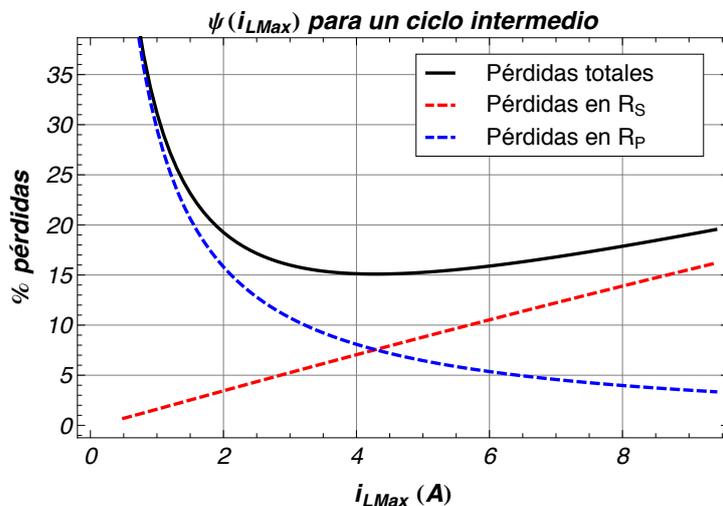


Figura 5.18-a. Pérdidas mínimas para un ciclo de la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$ en su fase intermedia: 16%. Estado de carga idéntico en los condensadores $V_{01}=V_{02}=1,75$ V. En este caso el mínimo de pérdidas, de un 15%, se verifica para una corriente de 4,3 A aproximadamente.

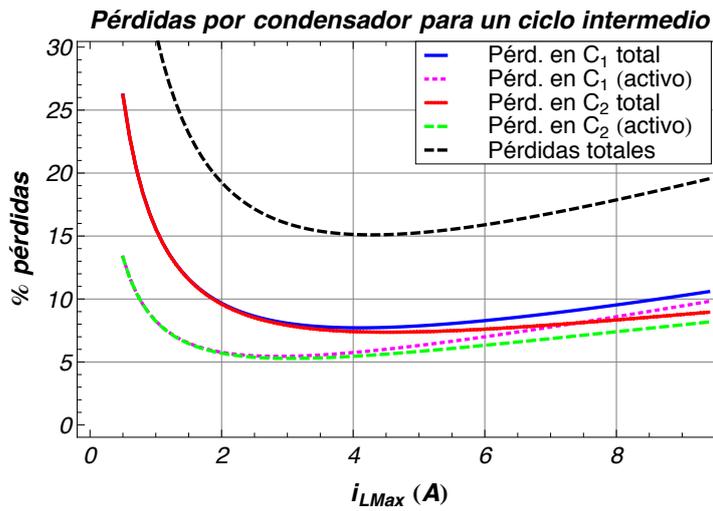


Figura 5.18-b. Pérdidas por condensador para el caso de la figura anterior, en la que los voltajes de ambos condensadores son iguales y corresponden a un ciclo de la mitad de la transferencia. Las pérdidas en ambos condensadores son prácticamente del mismo valor, tanto en el estado activo como en total.

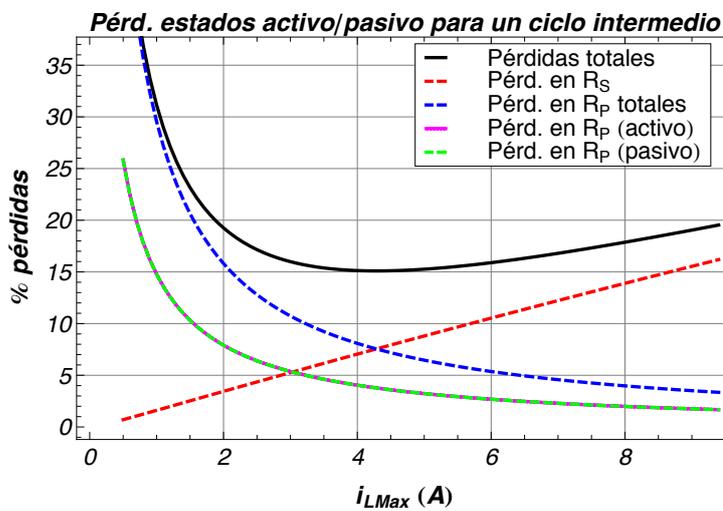


Figura 5.18-c. En un ciclo a la mitad de la transferencia las pérdidas por fugas son iguales en los estados activo y pasivo. Dado que las pérdidas de ambos condensadores son también aproximadamente iguales en su estado activo, como se muestra en la Fig.5.18-b, las pérdidas en conducción son aproximadamente iguales para ambos condensadores también.

En la *Tabla 5.6* de la página que sigue reunimos los datos de rendimientos mínimos y corrientes recién presentados, además de la corriente óptima que predice la expresión (5.21) que se introdujo en el apartado anterior. Como se puede ver, la diferencia entre la corriente que encuentra el algoritmo iterativo y la que predice (5.21) es muy pequeña. En el próximo apartado investigaremos el comportamiento de las pérdidas energéticas en el entorno del mínimo y se establecerán los márgenes de variación del rendimiento ante una desviación del valor óptimo de la corriente de histéresis máxima.

$V_{01} ; V_{02} (V)$	$i_{\psi} (A)$	Pérdidas mínimas (%)	$i_{\alpha} (A)$
2,5 ; 0,15	4,4	52	4,34
1,75 ; 1,75	4,3	15	4,28
0,25 ; 2,25	3,9	55	3,92

Tabla 5.6. Resultados del cálculo de i_{ψ} mediante ψ_n y comparación con i_{α} para los tres casos mostrados en las figuras 5.15, 5.16 y 5.18.

5.3.1 Variación de las pérdidas de energía con i_{Lmax} en el entorno del mínimo.

En el apartado anterior se mostró que existe una corriente máxima de histéresis que es óptima para la transferencia de energía completa de C_1 a C_2 ya que provoca las menores pérdidas energéticas relativas a la energía cedida por C_1 . Recordamos que el valor relativo de dichas pérdidas lo expresamos con la función ψ_n dependiente del ciclo- n y que definimos en (5.23). Como se puede observar en los ciclos para los que se ha calculado esta función en el anterior apartado y representados en las *Figs. 5.15, 5.16 y 5.18*, la evolución de las pérdidas se hace más suave según la función se acerca al mínimo y mantiene también una evolución suave según la función se aleja del mínimo. Esta situación puede observarse representando la derivada de la función respecto de la corriente, como mostramos en la *Figura 5.19*. (correspondiente a las pérdidas mostradas en *Fig.5.15-a*).

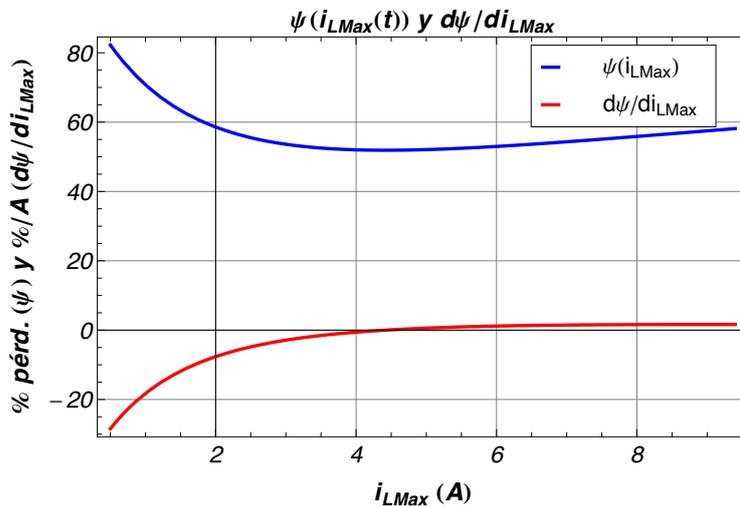


Figura 5.19. Función ψ y su derivada. La derivada muestra una pendiente muy pequeña en el entorno del mínimo de ψ , lo que define un pozo de anchura considerable para el mínimo.

En la *Fig.5.19* podemos observar que en el entorno del mínimo, donde la derivada cruza por el valor cero, la pendiente de la derivada es muy pequeña, prácticamente paralela al eje horizontal. En la *Figura 5.20* mostramos una representación más clara de las funciones usando doble eje vertical, uno para ψ_n y el otro para su derivada y en la *Figura 5.21* se amplía la zona del entorno del mínimo para la derivada.

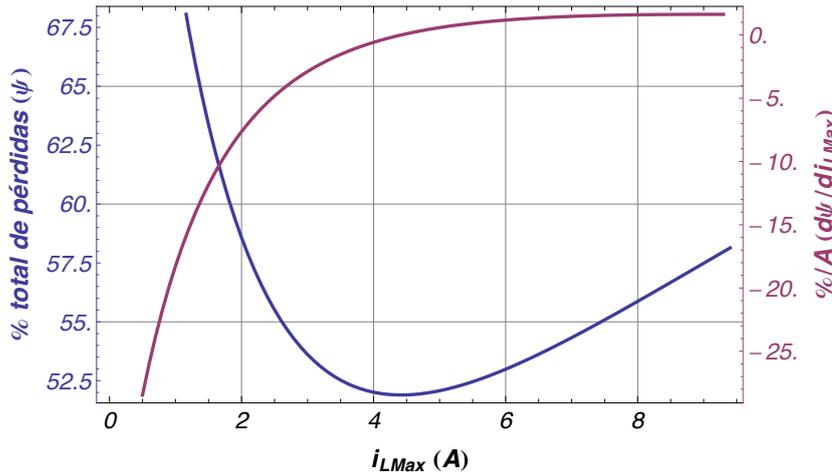


Figura 5.20. Función ψ y su derivada en una representación a doble escala.

En la Fig.5.21 la derivada muestra que una variación de $\pm 10\%$ de la corriente óptima produce una variación de las pérdidas de aproximadamente el $0,5\%/A$ ($0,6\%/A$ para una corriente 10% menor y un $0,5\%/A$ para una corriente un 10% mayor). En términos absolutos se puede ver que:

1. Respecto a la corriente óptima, que es de $4,4$ A, una corriente 10% menor representa unos $3,96$ A, y un diferencial por tanto de $0,44$ A. La derivada pronostica a $3,96$ A un incremento de pérdidas de $0,6\%/A$, que resulta en unas pérdidas incrementadas en un $0,6\%/A \times 0,44(A) = 0,26\%$. Como puede comprobarse en la Figura 5.22, donde se representa la función ψ en el entorno del mínimo, una corriente de $3,96$ A produce unas pérdidas del 52% , que, frente a las mínimas pérdidas que son de $51,89\%$, representa un aumento del porcentaje de pérdidas de un $52\% - 51,89\% = 0,11\%$. El aumento real de pérdidas es menor porque con el cálculo que hacemos aquí a partir del valor de la derivada en un punto suponemos que es una línea recta.
2. Si aumentamos la corriente un 10% , esto es, a $4,84$ A, la derivada indica una ganancia de pérdidas de $0,5\%/A$, que con un diferencial de corriente respecto de la óptima de $0,44$ A supone unas pérdidas aumentadas en un $0,5\%/A \times 0,44(A) = 0,22\%$. La situación real, según muestra la Fig.5.22, es que a $4,84$ A se producen unas pérdidas de algo menos del 52% , por lo que el diferencial de pérdidas con el mínimo es de nuevo aproximadamente el $0,11\%$.

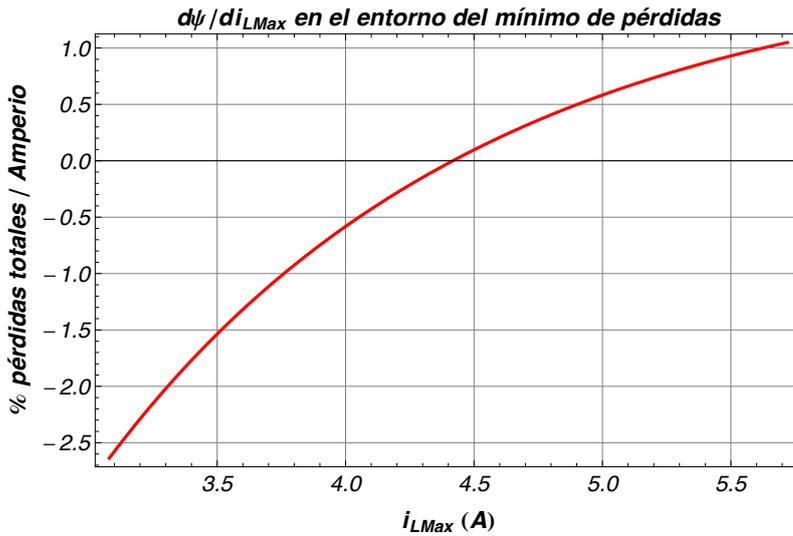


Figura 5.21. Derivada de ψ en el entorno del mínimo. Nótese cómo en el entorno del mínimo la variación de las pérdidas es pequeña: a 4 A y a 5 A las pérdidas aumentan alrededor del 0,6 % por Amperio. Véase Fig. 5.22.

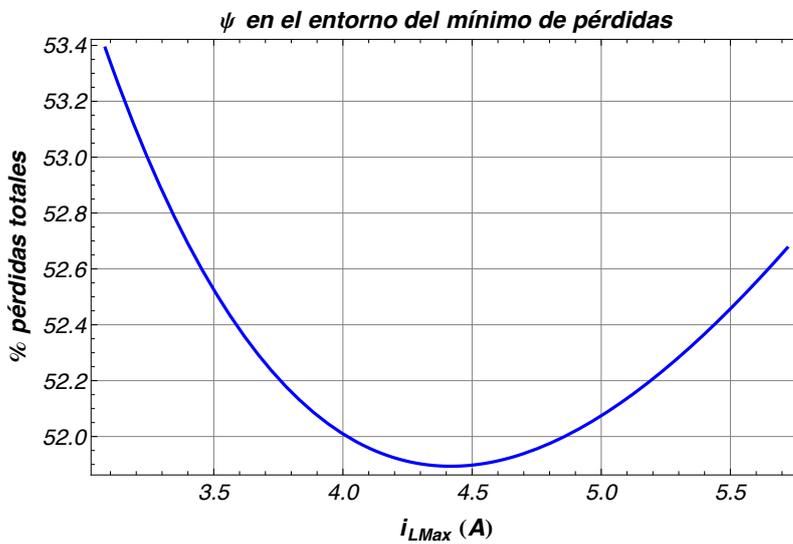


Figura 5.22. Función ψ en el entorno del mínimo, que corresponde a un 51,89 % de pérdidas totales a una corriente de 4,4 A. Nótese cómo un desvío de 1 Amperio por debajo o por encima del mínimo aumenta las pérdidas a aproximadamente el 52,6-52,4 % respectivamente. A 4 A las pérdidas son del 52 % y a 5 A del 52,1 % mostrando que una variación del 10 % de la corriente óptima aumenta las pérdidas en solo un 0,2 %

Los cálculos mostrados se repitieron para otros casos de simulación, como se muestra en la *Tabla 5.7*, y en todos ellos se demuestra que existe un margen de variación de la corriente respecto a la óptima de entre el ± 15 y el ± 25 % dentro del cual las pérdidas aumentan menos del 1 %. En el caso ilustrado en las *Figs. 5.19* a *5.22*, un desvío del ± 25 % respecto de la corriente óptima produce un aumento de pérdidas del 0,56/0,31 % (para -25 % y $+25$ % de la corriente óptima respectivamente).

V _{c1}	V _{c2}	R _s	R _p	i _{Lopt}	Pérdidas mínimas	Variación de i _{Lopt}		Diferencial con i _{Lopt}	Diferencial pérdidas	
						(1-%) i _{Lopt}	(1+%) i _{Lopt}		A izqda. mín.	A dcha. mín.
V	V	mΩ	Ω	A	%	%	%	A	%	%
5	0,15	0,1	60	3,8	78,4	25	25	0,95	0,57	0,41
2,5	0,15	0,025	40	4,4	51,9	25	25	1,1	0,99	0,56
2,5	0,15	0,1	100	1,4	58,0	25	25	0,35	0,92	0,58
5	0,15	0,1	100	2,9	73,3	25	25	0,725	0,71	0,43
5	0,15	0,08	80	3,6	73,3	25	25	0,9	0,74	0,40
3,3	2,6	0,08	80	2,9	18,8	25	25	0,725	0,63	0,47
0,85	4,6	0,08	80	3,2	45,0	25	25	0,8	2,00	1,11
0,85	4,6	0,08	80	3,2	45,0	15	15	0,48	0,65	0,42
3,3	3,3	0,12	140	2	17,5	25	25	0,5	0,60	0,45

Tabla 5.7. Resultados de varias simulaciones en las que se calcula la diferencia de pérdidas que supondría un distanciamiento de la corriente óptima de ± 25 %.

5.3.2 Corriente i_α como aproximación de la corriente óptima i_ψ .

En el apartado 5.2 se dedujo la expresión de la corriente i_α (5.21) mediante la cual se consigue una optimización de las pérdidas energéticas durante la transferencia de C_1 a C_2 . Los cálculos para llegar a i_α se fundamentan —recordemos— en la imposición de una igualdad de pérdidas de conducción y fugas en cada ciclo de la transferencia, estando afectado el cómputo de cada tipo de pérdida por aproximaciones razonables *a priori*.

Por otro lado, en este apartado 5.3 mostramos una vía alternativa para la determinación precisa de la cifra de pérdidas mínimas y la corriente máxima de histéresis con la que se obtiene. La función ψ_n , que representa las pérdidas de conducción y fugas en un ciclo en función del valor de la corriente máxima de histéresis, muestra la existencia de dicho mínimo cuando se resuelve numéricamente. En dicha resolución numérica se integran las funciones-solución del sistema de ecuaciones diferenciales para voltajes y corrientes en los instantes que dura cada semiciclo, tiempos que a su vez también se obtienen de las funciones-solución (para las corrientes). El mínimo de ψ_n se encuentra haciendo un barrido de los tiempos de integración, lo cual es equivalente a probar el valor de la función para un rango de corrientes máximas de histéresis. En un ciclo se itera el cálculo de ψ_n con corrientes crecientes hasta que se halla el valor mínimo de ψ_n . Este procedimiento iterativo encuentra el valor de la corriente óptima en el ciclo, que hemos denominado i_ψ .

Las diferencias en el procedimiento de cálculo de ambas corrientes que hemos denominado óptimas, i_α e i_ψ son notables, precisando naturalmente la evaluación de i_ψ muchos más recursos de computación y alargando los tiempos de cálculo sustancialmente. Por ello, para que el cálculo de i_ψ durante toda una transferencia de C_1 a C_2 tenga un tiempo de ejecución aceptable se recurre a limitar la resolución del mismo doblemente:

1. Se calcula i_ψ cada cierto número de ciclos en lugar de para *cada* ciclo. Esta aproximación es razonable ya que el valor de los voltajes en los condensadores no varía en gran medida en un intervalo de varios ciclos, por ejemplo de 20 o 50 y por la expresión de ψ_n (5.23) sabemos que las pérdidas están directamente relacionadas con los valores de los voltajes en ambos condensadores (doblemente: a través de sus valores en los integrandos y a través de los tiempos de integración).

2. Se limita el tamaño de los incrementos de corriente con los que se realiza la iteración del valor de ψ_n para la búsqueda de i_ψ en un ciclo, limitando por tanto la propia resolución de i_ψ . Los incrementos de corriente que se han aplicado durante las simulaciones varían entre el 0,6 % y el 5 % de la corriente óptima aproximada, la cual se calcula según i_α ⁶⁶. Este rango muestra una variabilidad de los resultados del cálculo menores al 0,2 % (Tabla 5.8).

Respecto a este último punto, el límite de la resolución de i_ψ y su efecto limitado en la variación del resultado final de pérdidas tiene base en el comportamiento de ψ_n en el entorno de su mínimo que ilustramos en el apartado 5.3.1 precedente. Ahí se muestra cómo, entorno a i_ψ , la curva de pérdidas muestra una evolución lenta en tanto en cuanto variaciones apreciables de la corriente máxima de histéresis respecto del valor óptimo i_ψ provocan aumentos de pérdidas muy pequeños. Típicamente, los sistemas simulados presentan aumentos de pérdidas de energía menores al 0,6 % respecto a las pérdidas mínimas si se varía la corriente máxima de histéresis en un ± 15 % respecto del valor óptimo. Por lo tanto, no es extraño encontrar divergencias tan pequeñas como las mostradas en la Tabla 5.8.

Simulación		Transferencia		Rend.	Pérdidas				Algor. \dot{I}_{LMax}		
Ciclos	tiempo	\dot{i}_ψ máx.	tiempo		Total	R_s	R_p	Conn.	Tipo	Resolución	
#	s	A	s	%	%	%	%	%		mA	% vs. \dot{i}_ψ máx
813	30,64	4,352	0,205271	80,28	19,89	9,648	9,58	0,492	\dot{i}_α	-	-
815	164,1	4,500	0,205926	80,57	19,43	9,459	9,456	0,495	\dot{i}_ψ	100	2,22
815	264	4,500	0,205815	80,58	19,42	9,452	9,454	0,495	\dot{i}_ψ	50	1,11
814	440,4	4,525	0,205316	80,6	19,4	9,449	9,439	0,495	\dot{i}_ψ	25	0,55

Tabla 5.8. Resultados de simulación con las corrientes óptimas definidas por \dot{i}_ψ e \dot{i}_α . Para el caso de \dot{i}_ψ se ha simulado tres veces empleando distintas resoluciones en el algoritmo que encuentra el valor de \dot{i}_ψ y recalculando su valor cada 20 ciclos de convertidor. Nótese cómo las diferencias en el rendimiento y pérdidas calculadas a valores de resolución de \dot{i}_ψ dispares muestran diferencias despreciables. Son muy pequeñas también las diferencias con el cálculo realizado utilizando la definición de corriente \dot{i}_α .

⁶⁶ La iteración para el cálculo de \dot{i}_ψ puede hacerse para un intervalo amplio y fijo de corrientes como se ilustra en las figuras de este capítulo, donde se han usado intervalos entre 1 y 9 A e incrementos de corriente en la iteración de ψ_n de 100 mA, correspondientes al 2,5 % aproximadamente del valor óptimo (4 A aprox.). Para el cálculo de un ciclo correspondiente a una transferencia completa se utiliza el valor que predice \dot{i}_α para centrar la búsqueda de \dot{i}_ψ y establecer los incrementos de corriente durante la iteración.

En esta tabla 5.8. que se resumen los resultados de varias simulaciones de transferencia energética utilizando la corriente i_{ψ} calculada con distintos grados de resolución para un sistema con los valores eléctricos de la *Tabla 5.5*, de los que se ha modificado la capacidad de los condensadores a $0,1 F$ y los voltajes mínimos a $0,25 V$ (con un voltaje inicial de C_1 de $2,5 V$). El cálculo de i_{ψ} se ha realizado cada 20 ciclos de convertidor y en la *Figura 5.23* se muestra la evolución temporal de los voltajes en los condensadores y corriente de bobina para una transferencia simulada con una corriente máxima de histéresis calculada según i_{ψ} y correspondiente al caso de menor resolución de las listadas en la *Tabla 5.8* (100 mA).

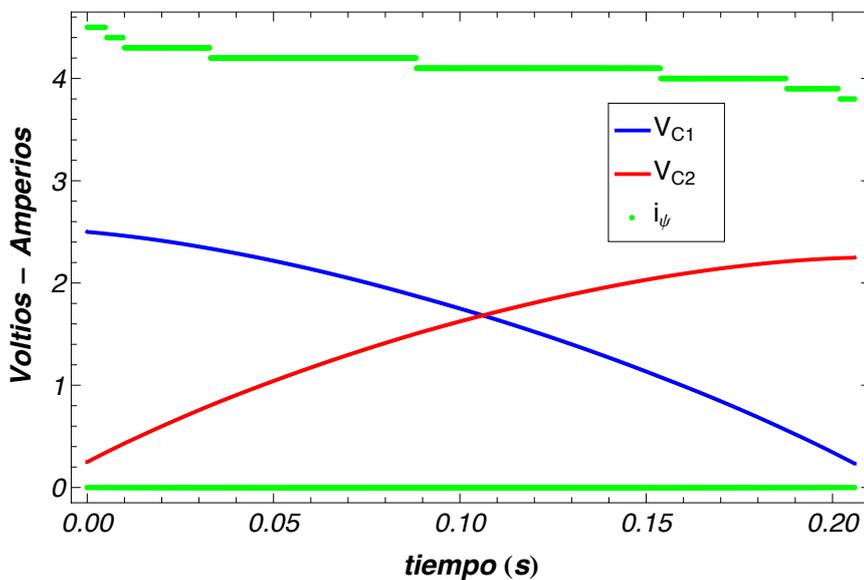


Figura 5.23. Evolución de la transferencia completa de C_1 a C_2 utilizando la corriente óptima definida por i_{ψ} con una resolución de 100 mA (*Tabla 5.8*). El algoritmo recalcula el valor de la corriente óptima cada 20 ciclos de convertidor.

En la *Tabla 5.8* también se muestran los resultados de la simulación con la corriente i_{α} . Nótese el notablemente menor tiempo de simulación para este caso y la poca diferencia de resultados globales de pérdidas y rendimiento con respecto a los resultados de los cálculos realizados con i_{ψ} . En la *Figura 5.24* se muestra el perfil de la corriente i_{α} calculada en la simulación en este caso, y cuya diferencia de rendimiento es de apenas el 0,3 % absoluto respecto de los casos calculados con i_{ψ} , según los datos de la *Tabla 5.8*.

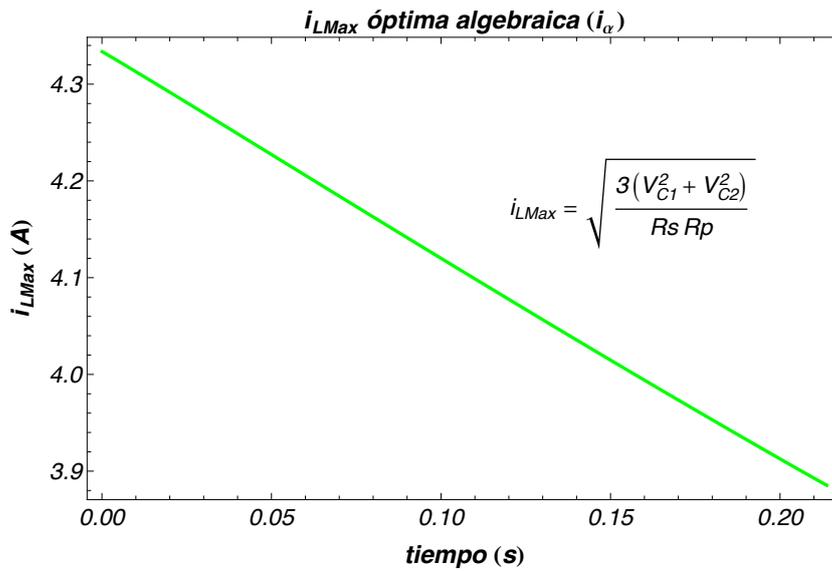


Figura 5.24. Corriente óptima calculada según i_{α} para la transferencia cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.8. Utilizando esta corriente el rendimiento calculado es tan solo un 0,3 % menor respecto al cálculo realizado con i_{ψ} mostrado en la figura anterior.

Esta pequeña diferencia entre los resultados de los cálculos empleando i_{α} o i_{ψ} parece avalar que ambas definiciones de corriente óptima se encuentran muy próximas. En efecto, si representamos las dos definiciones junto a un ajuste lineal de i_{ψ} queda patente la buena coincidencia de ambas, como mostramos en la *Figura 5.25*.

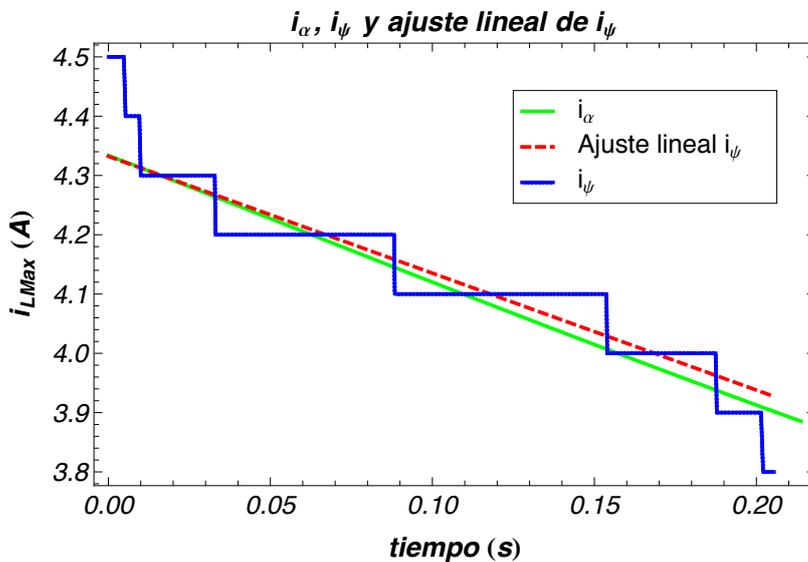


Figura 5.25. Comparación de las corrientes óptimas definidas por i_{α} e i_{ψ} junto a un ajuste lineal de i_{ψ} . Este último muestra una muy buena coincidencia con i_{α} . La diferencia entre i_{ψ} e i_{α} es aproximadamente menor o igual al 5 %.

En dicha *Fig.25* puede comprobarse que el ajuste lineal de i_{ψ} es prácticamente coincidente con la corriente definida por i_{α} y que la diferencia entre i_{α} e i_{ψ} es, como mucho, del 5 % . Aumentar la resolución en el cálculo de i_{ψ} , si bien demuestra no variar perceptiblemente las cifras globales de pérdidas y rendimiento, como se señaló antes en relación a la *Tabla 5.8*, sí sirve para mostrar visualmente que la diferencia entre i_{α} e i_{ψ} es aún menor (alrededor del 1 %) durante la mayor parte de la transferencia, como ilustramos en la *Figura 5.26*, donde se hace la comparación con i_{ψ} calculada con 25 mA

de resolución, valor que representa poco más del 0,5 % de la corriente máxima absoluta (alrededor de 4,5 A).

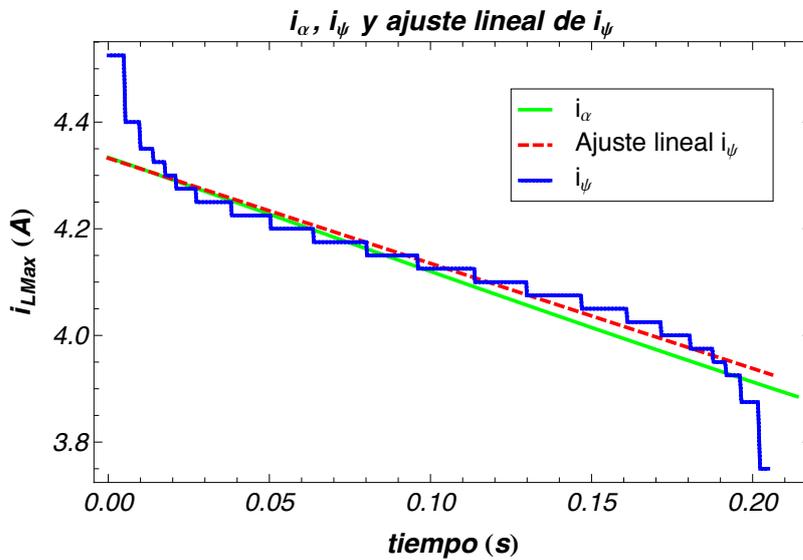


Figura 5.26. Comparación de las corrientes óptimas definidas por i_α e i_ψ junto a un ajuste lineal de i_ψ . En este caso se ha calculado i_ψ con una resolución de 25 mA. Aunque la diferencia de los resultados no es apreciable, como se muestra en la Tabla 5.8, con esta resolución, se aprecia mejor el grado de coincidencia entre i_ψ e i_α .

Lo mostrado en este apartado parece indicar que las dos definiciones de corriente óptima descritas son razonablemente equivalentes. La razón para ello apunta al comportamiento de las pérdidas totales en el entorno de su mínimo, aspecto este tratado en el precedente apartado 5.3.1. Como allí se muestra (Tabla 5.7) y asimismo se comenta al comienzo del presente apartado, variaciones del $\pm 15\%$ en la corriente óptima causan variaciones de las pérdidas menores al 0,6 %. Dado que la diferencia entre i_α e i_ψ muestra ser menor al 1 %, es evidente que la desviación de pérdidas será menor a ese 0,6 %. En este caso la diferencia es de, aproximadamente, el 0,3 %, según los datos consignados en la Tabla 5.8.

A modo de verificación se realiza un conjunto de simulaciones en las que se calcula la transferencia energética empleando i_ψ y se comparan los resultados con los resultados de los mismos sistemas simulados haciendo uso de i_α . El procedimiento es similar al ya empleado en el apartado 5.2.1 y se han utilizado los mismos rangos para los valores eléctricos de los sistemas que allí se emplearon.

5.3.2.1 Diferencia en rendimiento.

En la Figura 5.27 se muestran los valores del rendimiento calculados según ambas corrientes en la simulación de transferencia de energía de varios sistemas para un voltaje inicial en C_1 de 1,5 V. Como puede apreciarse, las curvas de rendimiento son coincidentes en un alto grado. En la misma figura también se muestran los valores de

corriente máxima de histéresis media durante la transferencia, en este caso calculados sobre los valores de i_{ψ} .

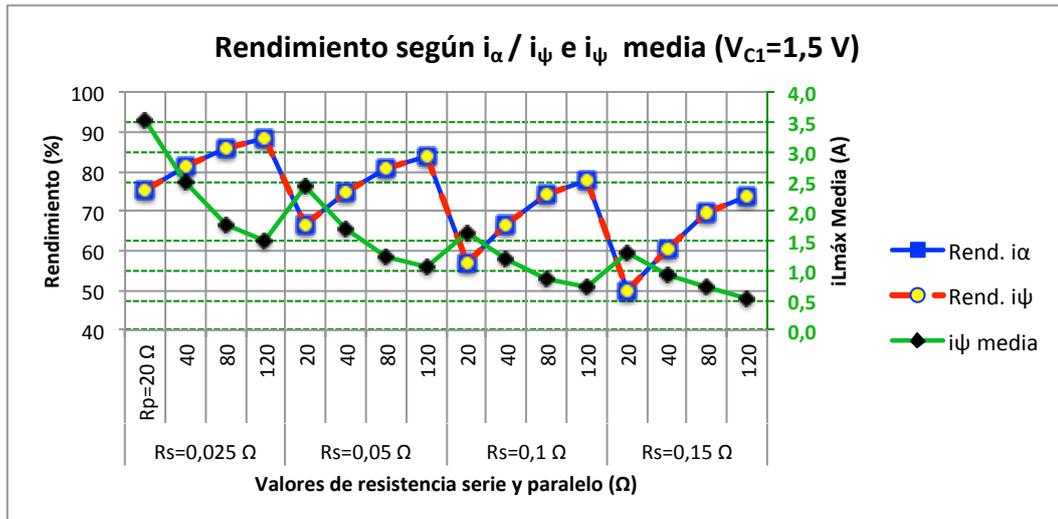


Figura 5.27. Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_{α} e i_{ψ} y un voltaje inicial en C_1 de 1,5 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_{ψ} a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes.

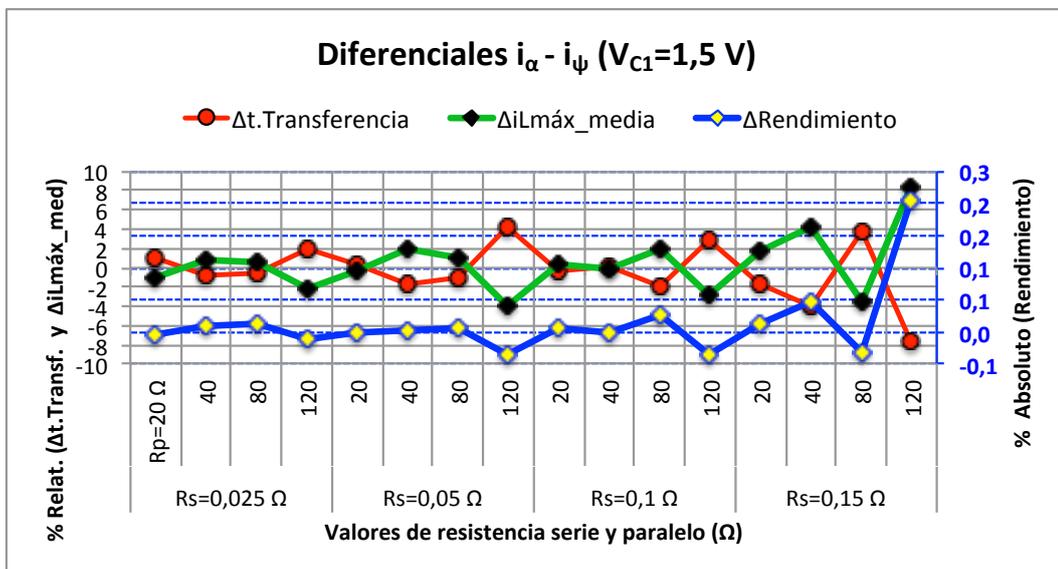


Figura 5.28. Diferencias entre el uso de i_{α} e i_{ψ} en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media.

En la Figura 5.28 mostramos los valores diferenciales de rendimiento, corriente de histéresis máxima media y tiempo de transferencia para cada sistema calculado según ambas corrientes y referidos dichos diferenciales al valor correspondiente de la simulación con i_{ψ} , según se señala en las expresiones (5.24), (5.25) y (5.26).

$$\Delta \text{Rendimiento} = \text{Rendimiento}(i_\alpha) - \text{Rendimiento}(i_\psi) \quad (5.24)$$

$$\Delta i_{Lm\acute{a}x_media} = 100 * \frac{i_{\alpha_media} - i_{\psi_media}}{i_{\psi_media}} \quad (5.25)$$

$$\Delta t.Transf = 100 * \frac{t.Transf(i_\alpha) - t.Transf(i_\psi)}{t.Transf(i_\psi)} \quad (5.26)$$

Como puede observarse en la Fig.5.28, el diferencial de rendimiento se encuentra mayoritariamente en una franja correspondiente a un 0,1 %, correspondiendo el mayor incremento a un solo caso que asciende al 0,2 %. La corriente media presenta desviaciones menores o iguales al ± 4 %, con un punto que se desvía el 8 % y que corresponde a la mayor desviación del rendimiento. El diferencial del tiempo de transferencia permanece dentro de una banda de ± 4 %, con el caso de mayor desviación, también correspondiente al mayor diferencial de rendimiento, en un valor del -8 %. Nótese, por tanto, cómo desviaciones de la corriente de hasta un +8 % tan solo consiguen una disminución del rendimiento del 0,2 %.

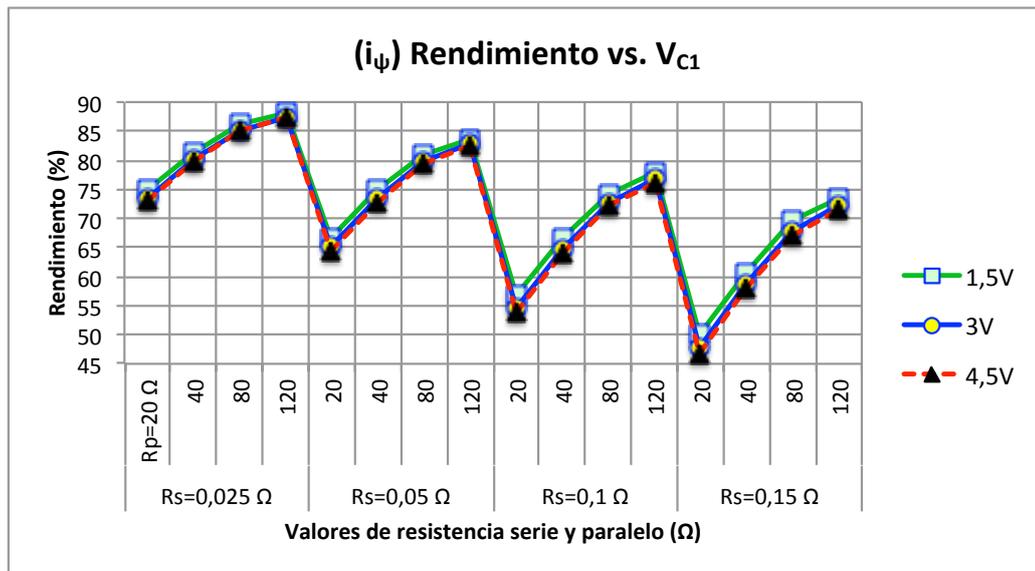


Figura 5.29. Rendimiento que se obtiene con i_ψ a distintos voltajes iniciales en el condensador de entrada para un conjunto de sistemas R_s/R_p . Como puede observarse, hay una ligera disminución según aumenta el voltaje (ver detalle en figura siguiente).

Se realizaron más simulaciones con los mismos sistemas a voltajes iniciales de C_1 mayores, de 3 y 4,5 V. Las figuras correspondientes, equivalentes a las Figs.5.27 y 5.28, arrojan conclusiones similares a las recién presentadas. Estas figuras pueden consultarse en el Apéndice 7.6: Figs. 7.6.1 y 7.6.2 para 3 V, y Figs. 7.6.3 y 7.6.4 para las simulaciones realizadas a 4,5 V. Estas simulaciones a mayor voltaje corroboran una ligera disminución del rendimiento según se incrementa el voltaje, como se anotaba en el

apartado 5.2.1 cuando se analizó i_α y como puede verse para este caso en la *Figura 5.29*. En la *Figura 5.30* se muestra un poco más detalladamente este hecho, y puede estimarse en menos de un 3% la diferencia de rendimientos simulados entre los voltajes extremos para cada sistema representado.

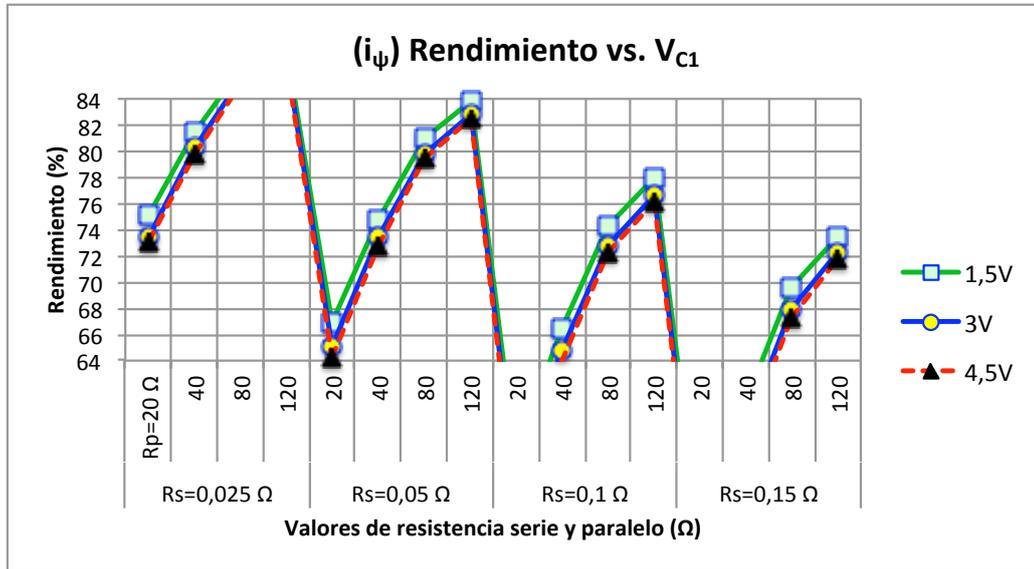


Figura 5.30. Detalle de la Fig.5.29 en el que puede apreciarse una diferencia de rendimientos entre el nivel mayor y menor de voltaje de entre el 2 y el 3%.

5.3.2.2 Rendimiento constante respecto al valor de la capacidad.

Como se dijo anteriormente, la simulación de la transferencia energética con el modelo continuo se realiza con valores de la capacidad eléctrica menores de los reales para disminuir los tiempos de ejecución algorítmica. En el *apartado 5.2.1*, cuando se analizó el comportamiento de i_α , se llegó a la conclusión de que este empleo de valores más bajos de capacidad no alteran el cálculo final del rendimiento obtenible. De la simulación para varios sistemas a distintas capacidades llegamos a la misma conclusión cuando se emplea i_ψ como corriente óptima. Este hecho se muestra en la *Figura 5.31*, donde se realiza la simulación a cuatro sistemas ($R_S=25$ y 50 m Ω / $R_P=20$ y 40 Ω) empleando ambas corrientes para tres valores de voltaje inicial en C_1 (1,5 V, 3 V y 4,5 V) y tres valores de capacidad (0,1 F, 0,5 F y 1 F). En la *Figura 5.32*, en la que se ha eliminado la serie de 3 V, se muestra una vez más la coincidencia del rendimiento para cada sistema a un voltaje dado cuando se simula con cada corriente. También es posible ver que la disminución de rendimiento para cada sistema al simularlo con el voltaje mayor es de alrededor del 2,5 %.

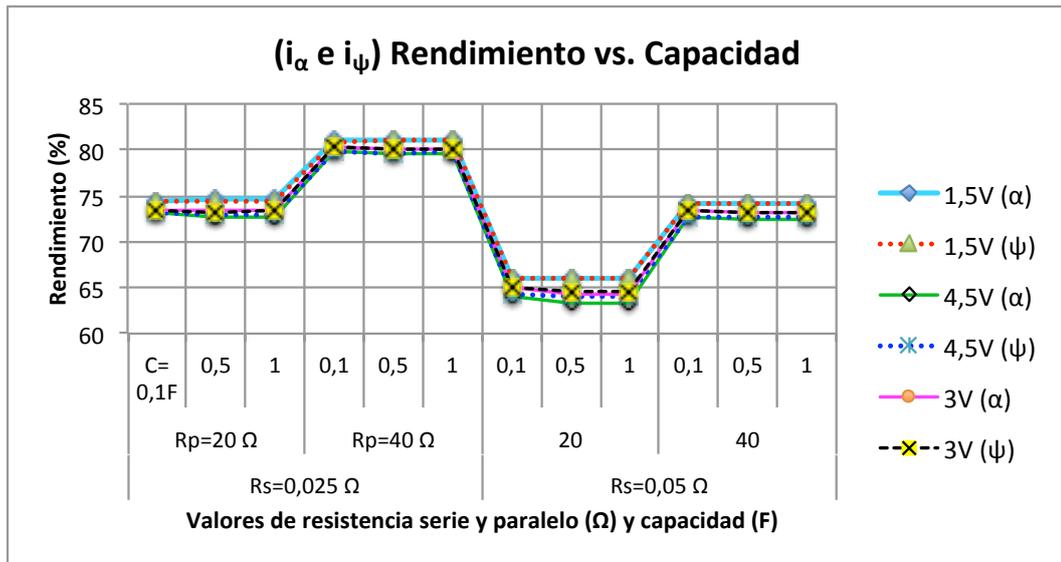


Figura 5.31. El cálculo del rendimiento utilizando i_ψ e i_α no se ve afectado por la capacidad de los condensadores. En esta figura, para cada sistema —representado por cada combinación R_s/R_p — el rendimiento es constante independientemente del valor de la capacidad (rango mostrado 0,1-1 F). Véase detalle en la siguiente figura.

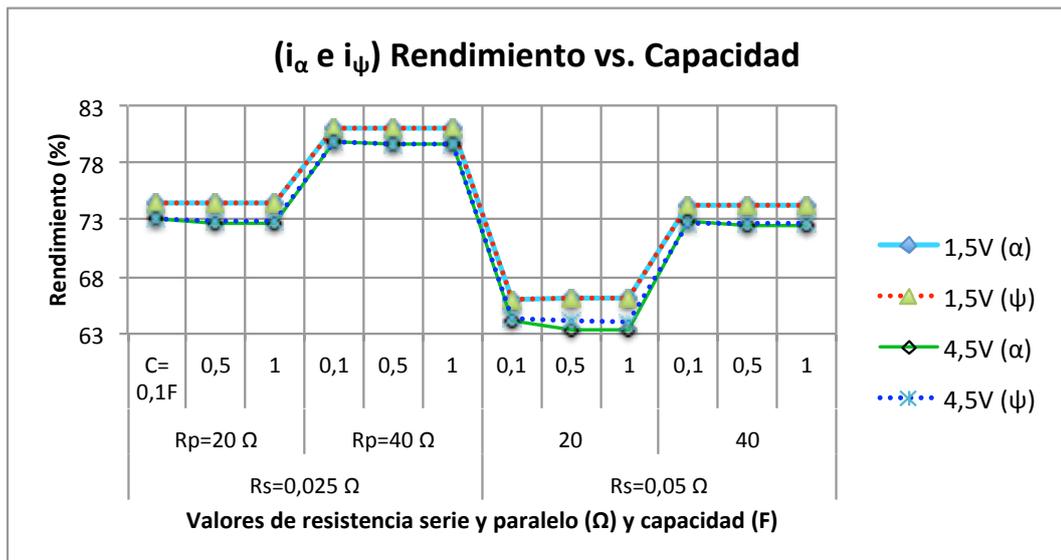


Figura 5.32. Detalle de la Fig.5.31 en el que se ha eliminado la serie de 3 V para apreciar mejor que el rendimiento calculado según i_ψ e i_α para cada sistema presenta una alta coincidencia. Además podemos observar que la diferencia de rendimiento entre los dos niveles de voltaje es aproximadamente del 2,5 % absoluto.

5.3.2.3 Tiempo de transferencia proporcional al valor de la capacidad.

También en este caso se vuelve a demostrar que el tiempo de transferencia es proporcional a la capacidad, como se comprobó en el apartado 5.2.1 al estudiar i_α . En la Figura 5.33 podemos observar este hecho en relación a los tiempos de transferencia calculados durante las simulaciones cuyos rendimientos se acaban de mostrar en las Figs.5.31 y 5.32. Adicionalmente vuelve a comprobarse en esta Fig.5.33 la poca

diferencia en los tiempos de transferencia al usar una u otra corriente, como ya se mostraba anteriormente en el apartado 5.3.2.1. Por último, hay que hacer notar cómo el tiempo de transferencia es casi independiente del voltaje inicial en C_1 , hecho este claramente relacionado con el incremento de la corriente óptima con el voltaje, como ya se mostró en el apartado 5.2.1 con i_α (Fig.5.13-c, figura cuyo equivalente para las simulaciones realizadas en este apartado puede verse en la Figura 7.6.5 del Apéndice 7.6, pero que resulta virtualmente idéntica a la citada Fig.5.13-c).

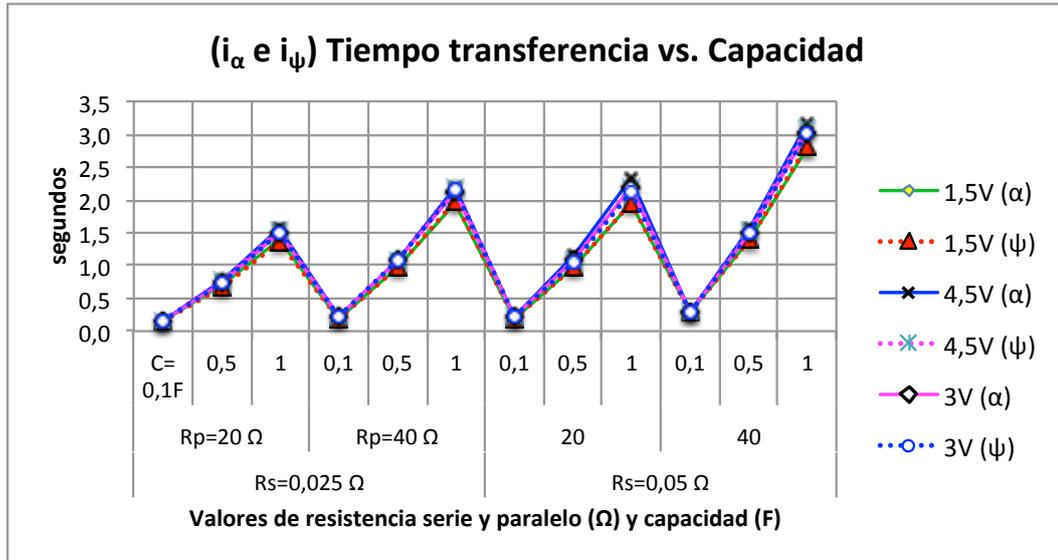


Figura 5.33. Hay una buena coincidencia en los tiempos de transferencia calculados según i_ψ e i_α , mostrando linealidad con respecto al valor de la capacidad. Además, el tiempo de transferencia es prácticamente invariable respecto al voltaje inicial en C_1 .

5.3.2.4 Tiempos de ejecución de las simulaciones.

Queremos finalizar este capítulo dando una referencia de la velocidad con la que se ejecutan los cálculos relativos a las simulaciones de transferencia de energía con las que se ha trabajado. Como recordamos, corresponden a transferencias completas de energía entre dos condensadores de la misma capacidad eléctrica y las mismas resistencias parásitas, simuladas empleando el modelo continuo o modelo 2 presentado en el apartado 4.2. El hecho de que i_α esté definida algebraicamente y que, por el contrario, i_ψ precise un bucle iterativo para su definición cada cierto número de ciclos pesa sobremanera en la gran diferencia de tiempos de ejecución. Como puede observarse en la Figura 5.34, en la que se han reunido los tiempos de ejecución de algunas de las simulaciones realizadas, los tiempos pueden llegar a los 1200 s para una sola simulación cuando se emplea i_ψ , mientras que la misma simulación con i_α reduce aproximadamente a la mitad esa cifra.

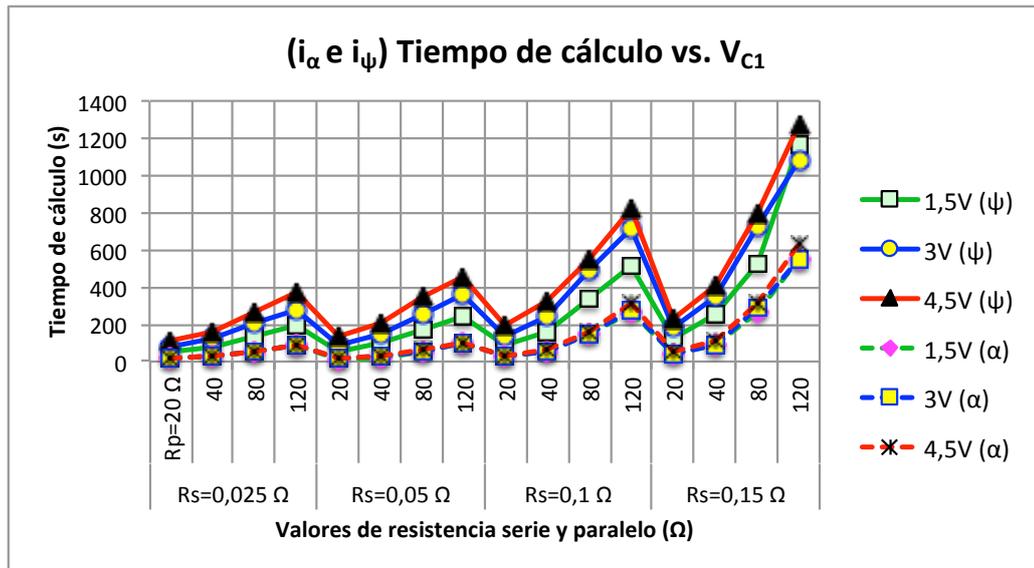


Figura 5.34. Tiempos de cálculo para las transferencias energéticas simuladas en la Fig.5.29. Nótese que el cálculo con i_α es más rápido y además independiente del voltaje.

En la Figura 5.35 podemos ver la proporción de los tiempos de ejecución de cada sistema de la Fig.5.34 para i_ψ e i_α . En ella se muestra claramente que simular con i_ψ puede llegar a ser casi 12 veces más lento que hacerlo con i_α (de promedio puede decirse que para los casos representados es entre 4 y 6 veces más lento).

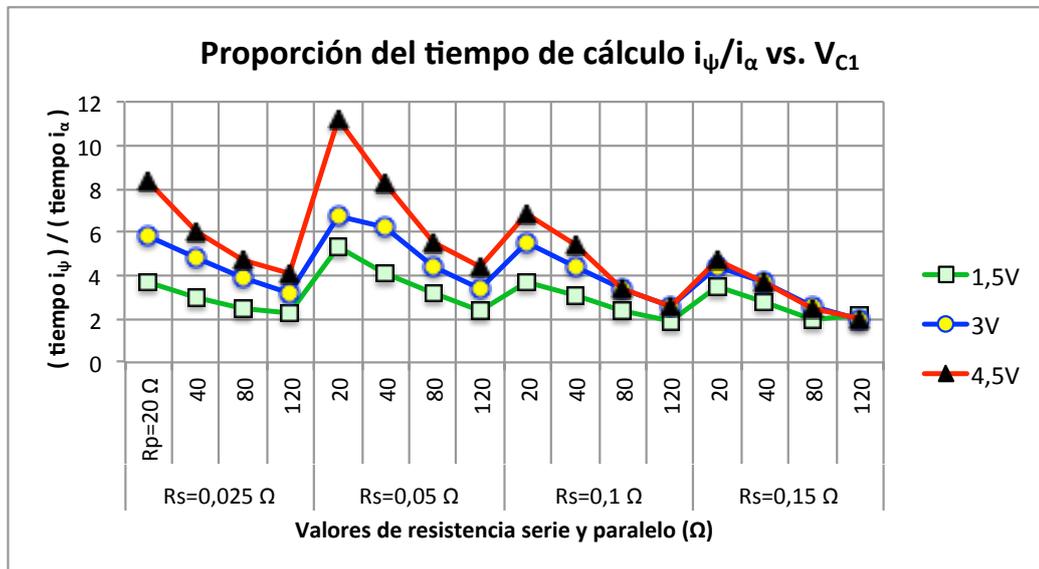


Figura 5.35. Proporción entre los tiempos de cálculo con i_ψ e i_α para las transferencias simuladas en la Fig.5.29. El tiempo de simulación con i_ψ es varias veces (hasta 12) mayor que el tiempo de simulación con i_α .

5.4 Test con el convertidor.

Se realizaron una serie de test al convertidor para contrastar algunos resultados prácticos con las previsiones teóricas ofrecidas por el modelo continuo. Para ello se eligieron dos configuraciones de entre las medidas durante la caracterización de los electrodos más otra configuración elegida arbitrariamente. Los resultados de los test se muestran en la *Tabla 5.9*, en la que también se dan las previsiones teóricas de la aplicación del modelo continuo. La resistencia serie, como se muestra en la *Tabla 5.9*, se compone de la resistencia serie de la celda CDI propiamente dicha más la resistencia extra que añaden el sensor (30 mΩ) y la bobina (40 mΩ y 65 μH). El total lo hemos denominado resistencia serie “Efectiva” y con este valor es con el que se hacen los cálculos. Tanto la resistencia serie como la paralelo fueron ajustadas mediante la adición de resistencias de los valores adecuados a los supercondensadores de 5 F con los que se realizaron los test (de resistencia serie 47 mΩ y resistencia paralelo infinita respecto a la deseada).

Nº test	C	Rp	Rs			iL máx. de histéresis			Rendimiento		Voltajes en Test		Tiempo de transferencia		Diferenciales (*)	
			Celda CDI	Extra	Efectiva	iα máx.	iα mín.	Test	Teórico a i=cte.	Test	Vc1 inicial	Vc2 final	Teórico	Test	Rendi.	T.trans.
-	F	Ω	mΩ			A			%		V		%		%	
1		72	114	70	184	1,43	1,15	1,4	63,5	60,3	3	2,36	35,6	34,75	-4,98	-2,39
2	5	57	81	70	151	1,8	1,4	2,4	60,9	59,8	2,97	2,32	20,6	18,2	-1,87	-11,65
3		70	130	70	200	1,4	1,1	1,4	61,8	62,0	2,94	2,36	35,3	30,75	0,28	-12,89

(*) Diferenciales referidos a los valores teóricos: $Dif(valor) = \frac{100*(valor_{test}-valor_{teórico})}{valor_{teórico}}$

Tabla 5.9. Previsión teórica y resultados prácticos de los test realizados con el convertidor DC/DC.

Para la corriente de histéresis se utilizó, en dos casos, un valor constante correspondiente al valor máximo de las corrientes de histéresis i_{α} calculadas para cada transferencia. En el otro caso se empleó una corriente mucho mayor (un 33% mayor, $i=2,4$ A) que esta cifra para contrastar el comportamiento de una situación no ideal. En los dos primeros casos, siendo la corriente empleada (la máxima de i_{α}) mayor en menos del 15% que la media de i_{α} para toda la transferencia (*Tabla 5.10*), sabemos que la variación del rendimiento no será muy grande por lo ya discutido en este capítulo acerca del comportamiento del mínimo de pérdidas en el entorno del valor de la corriente que lo provoca (véase apartado 5.3.1). En efecto, si simulamos las transferencias con las corrientes i_{α} correspondientes vemos que hay apenas un 0,25% de diferencia en el rendimiento, como se ilustra en la *Tabla 5.10*.

Por el contrario, la situación del caso en el que aumentamos la corriente un 33% frente al valor medio de i_{α} es diferente y hay una bajada de rendimiento apreciable, que, sin embargo, no llega a significar más allá de un 2,6% (absoluto) de decremento del mismo (Tabla 5.10). Desde un punto de vista práctico es conveniente tener la posibilidad de modificar el tiempo de transferencia sin que el rendimiento sufra en gran medida. Así, en este caso, usar una corriente un 33% mayor nos permite acelerar la transferencia y completarla en la mitad de tiempo sin que el rendimiento se resienta más allá de un 2,6%.

Parámetros celda+convertidor					I. máxima de histéresis			Rendim.	Pérdidas				Tipo $i_{Lm\acute{a}x}$	T.transferenc. total 5F	
V_{c1}	L	C	R_s	R_p	máx.	mín.	media	Total	Conm.	R_p	R_s	Teórico		Test	
V	μH	F	$m\Omega$	Ω	A	A	A	%				-	s		
3	65	0,05	0,184	72	1,4	1,1	1,3	63,62	36,38	0,98	17,75	17,75	i_{α}	39,2	
					1,4 (test)			63,53	36,47	0,90	16,30	19,16	constante	35,6	34,8
			0,151	57	1,8	1,4	1,6	63,26	36,74	0,79	18,01	18,02	i_{α}	31,5	
					1,8			63,02	36,98	0,69	15,94	20,18	constante	27,7	
			0,2	70	1,4	1,1	1,2	62,04	37,96	1,00	18,54	18,54	i_{α}	40,2	
					1,4 (test)			61,83	38,17	0,88	16,47	20,67	constante	35,3	30,8

Tabla 5.10. Comparación de los resultados teóricos usando varias corrientes constantes frente al uso de la corriente óptima i_{α} . También se incluyen los resultados de los test realizados con el convertidor y presentados en la Tabla 5.9. Nótese cómo, en el test realizado a 2,4 A (rendimiento 60,9%) se supera la máxima corriente óptima (1,8 A) en más de un 33% y sin embargo el rendimiento teórico solo se reduce menos de un 2,5% (63,26%-60,90%=2,36%). Cuando se utiliza la corriente constante que equivale a la máxima teórica según i_{α} en cada caso, los rendimientos apenas disminuyen un 0,25%.

Como los resultados de la Tabla 5.9 muestran, podemos ver que hay una coincidencia significativa entre los resultados teóricos y los prácticos. Si bien hay un caso de un error de menos del 5% (en rendimiento), los otros dos tienen errores menores al 2%. Hay que tener en cuenta que no se realizó un ajuste “fino” serio del convertidor por medio de sus controles de retardo de las señales de conmutación, ajuste que hay que hacer en combinación con valor de los condensadores *snubber* que se adopten. Por ello, consideramos los resultados ciertamente mejorables.

Como muestra, en la Figura 5.36 podemos observar la captura de la pantalla del osciloscopio correspondiente a la ejecución del primer test. Las medidas del rendimiento se hicieron *a priori* con el uso de los cursores virtuales que el osciloscopio incorpora, aunque la medición final se realizó sobre los ficheros de datos proporcionados por el instrumento y analizados en un PC, observándose los voltajes iniciales y finales de la transferencia, además del tiempo, datos que se hacen constar en la Tabla 5.9.



Figura 5.36. Captura de osciloscopio del primer test listado en la Tabla 5.9. Las medidas de voltajes se hicieron en el PC sobre el volcado de datos que permite el osciloscopio (ver figuras siguientes).

Los datos registrados por el osciloscopio nos permiten contrastar los resultados de los test reales con la simulación para cada test. Las simulaciones, como se recordará, se realizan con un valor pequeño de la capacidad para acortar el tiempo de ejecución. Como también se explicó anteriormente, en nuestro modelo de simulación el rendimiento se muestra independiente de la capacidad y el tiempo de transferencia es lineal con la misma, por lo que la evolución temporal de una simulación puede extrapolarse para un valor mayor de capacidad utilizando la relación entre dicho valor (grande) y el valor (pequeño) de capacidad con la que se simula. En nuestro caso las simulaciones se realizan con una capacidad de $0,05 F$ y el valor nominal de los condensadores del test real es de $5 F$, por lo que la relación de capacidades es de 100 . Por tanto los valores de los tiempos de evolución de los voltajes para $5 F$ serán los de $0,05 F$ —valores de simulación— multiplicados por 100 .

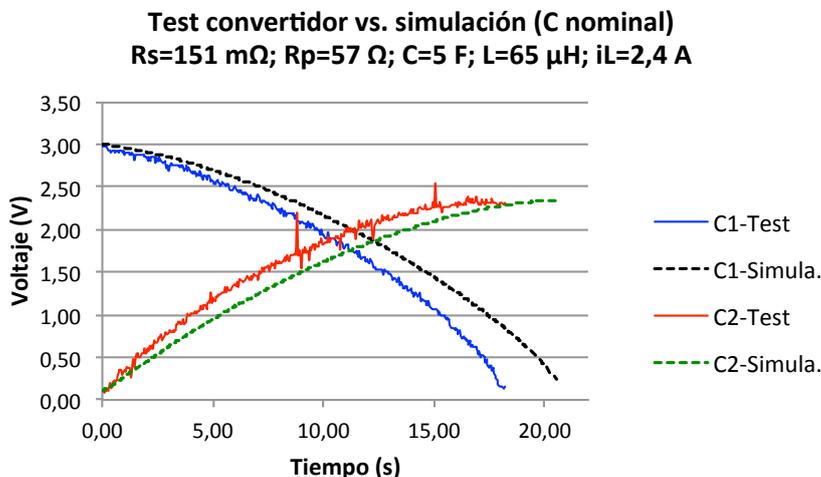


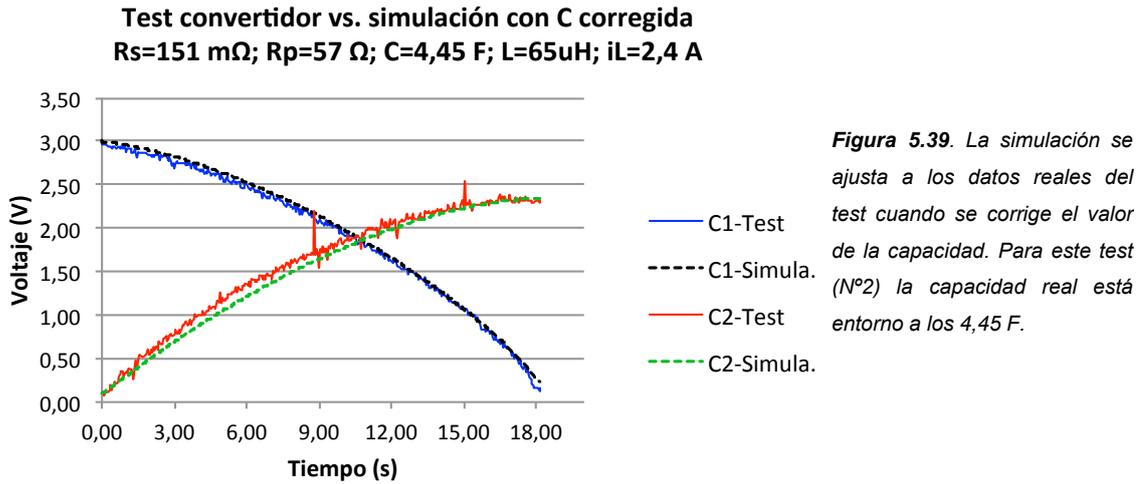
Figura 5.37. Comparación de la evolución de los voltajes reales del test N°2 (Tabla 5.9) con la predicha por la simulación. Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación de un $-1,87\%$. Nótese la diferencia en el tiempo de transferencia, debida a la simulación con el valor nominal de capacidad y no con el real.

En la *Figura 5.37* se muestra la evolución de los voltajes en los condensadores durante el test *Nº2* de la *Tabla 5.9*, (*cf. supra*). Este test presentó un diferencial de rendimiento respecto a la simulación de un -1,87%, pero sin embargo, presentó un gran diferencial en el tiempo de transferencia, casi un 12%, como se aprecia claramente en la *Fig.5.37*. Esta divergencia del tiempo de transferencia es debida a la diferencia entre el valor *real* del condensador del test y su valor *nominal*. Para verificar este extremo, se midieron las capacidades reales de los supercondensadores con ensayos de carga a corriente constante, obteniéndose de esta forma una medida de su capacidad real. Podemos ver en la *Figura 5.38* uno de estos test de medida de la capacidad real, en el que el supercondensador de 5 F nominales muestra⁶⁷ una capacidad real de 4,45 F (corresponde al condensador con el que se hicieron los test *Nº2* y *Nº3*). En la *Figura 5.39*, equivalente a la anterior *Fig.37* (test *Nº2*), se puede observar cómo al realizar la simulación con la capacidad medida (y no con la nominal) la coincidencia entre datos reales y simulación es bastante buena. Para los otros dos test, *Nº1* y *Nº3* de la *Tabla 5.9* se muestran las correspondientes comparaciones entre datos reales y simulaciones en la *Figura 7.6.6* y la *Figura 7.6.7* del *Apéndice 7.6*.



Figura 5.38. Con ensayos de carga a corriente constante se verifica la capacidad real de los supercondensadores con los que se realizan los test del convertidor. En la figura, la captura de osciloscopio determina un valor real de la capacidad de 4,45 F (valor nominal: 5 F).

⁶⁷ Según se vio en el Capítulo 2, la capacidad en este tipo de ensayos está determinada por la pendiente de la recta de carga (voltaje, traza verde de la *Fig.5.38*) y el valor de la corriente de carga (traza roja de la *Fig.5.38*). En la *Fig.5.38* se mide un incremento de voltaje de 1,427 V en un tiempo de 6 s y la corriente de carga tiene un valor de 1,06 A. Según la expresión (2.3) estas medidas corresponden a un valor de la capacidad $C=4,45 F$.



5.5 Conclusiones.

Además de haber comprobado la buena concordancia entre el modelo de simulación y los registros de los test reales que acabamos de presentar, podemos decir que el empleo de la corriente óptima i_{α} como aproximación de la corriente óptima i_{ψ} resulta apropiado ya que:

- 1 Ambas dan resultados muy similares dentro del rango de valores eléctricos estudiado, particularmente en rendimiento.
- 2 El tiempo de cálculo en simulación es mucho menor con i_{α} .
- 3 Puede implementarse para su aplicación en tiempo real.
- 4 Puede aproximarse aún más por una corriente constante igual al valor medio de i_{α} para toda la transferencia.

Por otra parte, que $i_{\alpha}(t)$ sea una recta y que el tiempo de transferencia sea lineal con la capacidad permite la implementación sencilla de un precálculo de $i_{\alpha}(t)$, de manera que no sería necesaria la operación en tiempo real. Este precálculo de $i_{\alpha}(t)$ seguiría los siguientes pasos:

- 1) Se simula una transferencia energética con un valor de la capacidad reducida, por ejemplo 0,1 o 0,05 F. El tiempo de transferencia obtenido sirve para calcular el tiempo de transferencia nominal de la capacidad nominal por medio de la relación de capacidades.

- 2) Se calcula i_α en dos ciclos, uno hacia el principio y otro hacia el final de la transferencia. Cada uno de estos valores sabemos que será muy próximo a la corriente óptima al inicio y final de la transferencia.
- 3) Se calcula la pendiente de la función $i_\alpha(t)$ usando los valores anteriores y sabiendo que es una recta, y por tanto dicha pendiente será la diferencia de corrientes calculadas en el punto 2) dividida por el tiempo de transferencia nominal calculado en 1).

Con esto obtenemos la recta de evolución temporal de i_α para toda la transferencia que puede implementarse, por ejemplo, con un generador de ondas y aplicarse a la entrada del convertidor DC/DC que acepta la señal de referencia para la corriente de histéresis máxima.

6

Resultados y conclusiones

6 Resultados y conclusiones.

En el *Capítulo uno* de esta tesis se explicaron las razones de la crisis hídrica que diferentes fuentes reputadas pronostican de aquí a unas décadas a nivel mundial y de qué manera resulta de vital importancia el aumento de la capacidad mundial de producción de agua potable, así como la consecución de nuevos métodos, más económicos y accesibles. La desionización capacitiva representa un campo nuevo y prometedor, con múltiples vías de investigación abiertas y del que se piensa que puede ser una de las respuestas. En este trabajo se explora la optimización de la transferencia energética entre celdas o módulos capacitivos según el esquema de funcionamiento regenerativo basado en la alternancia de las fases de funcionamiento de dos o más celdas, como se describe, en general, a lo largo de este trabajo, pero más específicamente en el *Capítulo uno* y en el *Capítulo 3*, donde se esquematiza cómo funcionaría un sistema CDI regenerativo con un grupo indeterminado de celdas. En el mismo *Capítulo 3* se presenta el funcionamiento y se dan ciertos detalles del convertidor electrónico DC/DC realizado para esta tesis que, de manera preliminar, mostró rendimientos por encima del 90%. Este convertidor también se utilizó para determinar la bondad de las predicciones teóricas.

Teniendo acceso a electrodos basados en carbono nanoporoso, un material comúnmente investigado en este campo, se construyeron y caracterizaron eléctricamente celdas o “condensadores” CDI basados en este tipo de electrodos. Dichas celdas capacitivas presentan diferentes configuraciones respecto a número de electrodos y separación entre los mismos. Para cada una de estas configuraciones se determinó mediante diversos test su capacidad, resistencia serie equivalente y resistencia paralelo o de fugas. Cada configuración se testó a diferentes concentraciones salinas de agua de aporte, generándose en total una tabla de datos (*Tabla 2.4*) que caracterizan eléctricamente las diversas celdas dentro de un rango de concentración de 0,06 a 0,6 molar. Estos trabajos, descritos en el *Capítulo 2*, tienen como objeto la determinación de los valores eléctricos reales de una variedad de celdas posibles en diferentes condiciones de concentración salina para así poder establecer un marco real para el funcionamiento de dichas celdas en combinación con un convertidor electrónico DC/DC. Dentro de ese marco y con herramientas de simulación puede establecerse la celda o celdas que resultan más adecuadas a nivel energético dentro del rango de concentraciones.

Respecto al acondicionamiento de los electrodos para su empleo en la experimentación, en el *Capítulo 2* también se ha podido ver que:

1. El pasivado o aislamiento eléctrico de la zona del electrodo que no es activa mejora la celda de manera importante dado que la resistencia de fugas se duplica.
2. Es muy importante que el colector de corriente de los electrodos-terminal tenga la superficie adecuada para mejorar la celda vía la disminución de la resistencia serie equivalente. No obstante las buenas uniones realizadas en esta tesis entre el grafito y el colector de cobre, que presentaron una resistencia de contacto de $6-8\text{ m}\Omega$, la vida de las mismas se ha visto comprometida, mostrando un ascenso sobresaliente del valor de la resistencia serie equivalente en unos pocos meses. Esta degeneración observada puede tener su origen en una permeabilidad del grafito (sustrato de los electrodos) a los iones en disolución. Esto permitiría a los iones acceder a la unión cobre/grafito, la cual está realizada con un adhesivo basado en plata, causando una degradación por vía química.

En el *Capítulo 2* se ha descrito asimismo una caracterización de las celdas en cuanto a su capacidad para retener la sal. Si bien las mediciones de concentración presentan aspectos problemáticos, como se referencia en el capítulo, mediante test de diversos tipos se ha llegado a poder determinar unas cifras razonables de retención a distintas concentraciones (*Tabla 2.11* y *Tabla 2.15*) para los electrodos empleados. Dichas cifras de retención entran, en general, dentro de los rangos publicados en la literatura. No obstante, como se cuenta en el capítulo, se han descartado muchas cifras de retención de otros tantos experimentos en los que se sospecha —por lo alto de la cifra— que ha existido actividad no estrictamente capacitiva. En general se ha podido observar la actividad desionizadora tal y como está descrita, aunque se han podido ver también situaciones contraintuitivas, como el no incremento de la concentración tras realizar el corto que inicia la fase de limpieza de la celda (para concentración alta, usualmente $0,6\text{M}$). Se desarrolló también un método alternativo para el análisis de la concentración basado en la pesada de volúmenes precisos de muestras antes y después de evaporar el agua disolvente. Este método, aunque laborioso, mostró una buena precisión.

Con la finalidad de explorar la capacidad regenerativa de un sistema conformado por las celdas o condensadores CDI y el convertidor DC/DC, en el *Capítulo 4* se han presentado y desarrollado los modelos de simulación numérica con los que se realiza una descripción del comportamiento de las pérdidas de energía en los condensadores a

distintos regímenes de corriente de histéresis constante. La descripción de estas pérdidas nos ha permitido conocer en qué momentos de la transferencia son más acusadas para cada uno de los condensadores y cómo existe un punto óptimo en el que, para un determinado valor de la corriente, las pérdidas son mínimas. Esto sucede, como se ha mostrado, cuando se hacen aproximadamente iguales las pérdidas energéticas en conducción y las pérdidas energéticas por fugas. También se observó cómo, en general, las pérdidas de conmutación son limitadas y en poco afectan al punto óptimo.

En el *Capítulo 5*, usando los modelos numéricos descritos, se ha desarrollado una manera de demostrar que existe el punto óptimo de la transferencia energética entre celdas y también se ha hallado una solución aproximada algebraica (5.21) que resulta rápida y sencilla de implementar. Se ha justificado mediante representación de ejemplos de simulación la tolerancia que presenta el valor de la corriente óptima frente al rendimiento y cómo, dentro de un rango de un $\pm 15\%$ del valor de corriente óptima, se pueden esperar disminuciones del rendimiento menores a algunas décimas porcentuales. Se ha comprobado cómo usar una corriente constante dentro del rango máximo-mínimo que describe la recta que representa (5.21) hace variar también en la misma medida el rendimiento, apenas unas décimas porcentuales. Adicionalmente se ha comprobado que es posible aumentar en gran medida la corriente máxima de histéresis (hasta un 33%) sin que el rendimiento se resienta más allá de un 3% .

Para probar las previsiones teóricas de las simulaciones basadas en los modelos desarrollado se testó el convertidor DC/DC con supercondensadores ajustados en sus valores de resistencias parásitas y se contrastaron los datos de rendimiento y tiempos de transferencia con los determinados teóricamente, encontrándose una desviación media del $2,3\%$. Éstos valores los consideramos aceptables si se tiene en cuenta que no se optimizó el funcionamiento del convertidor y éste podría presentar más pérdidas de energía en conmutación de las teóricamente consideradas.

En cuanto a los aspectos clave que creemos que deberían mejorarse y, sin los cuales, no parecería posible un avance, según la experiencia adquirida en la elaboración de esta tesis podríamos citar los dos siguientes:

- Acceso a electrodos basados en otros materiales y/o sustratos. En esta tesis hemos podido comprobar (*Capítulo 2*) la dificultad que tienen los electrodos empleados en liberar la sal tras la fase de retención, especialmente a concentraciones altas ($0,3/0,6 M$). Además, el sustrato de grafito de los electrodos *podría* ser permeable a los iones,

lo que podría explicar la degradación progresiva de la unión cobre-grafito que se ha observado a lo largo de la fase experimental. Resulta crítica la consecución de unos electrodos más duraderos y eficientes durante la desorción iónica para poder acercarse más a un pre-prototipo industrial.

- Investigación orientada a la obtención de un sensor *online* no basado en conductividad. Como se ha descrito en el *Capítulo 2*, la obtención de la medida de la concentración de disoluciones en tiempo real es un aspecto crucial que parece vedado cuando se trata de altas concentraciones. Sin un sensor adecuado es difícil que se pueda avanzar hacia la automatización del proceso. Tal sensor debería ser capaz de medir concentraciones de agua de mar ($0,5M$) con una exactitud de, al menos, el 1 %, y, a la vez, ser capaz de proveer la medida independientemente de las condiciones electroquímicas presentes en el medio (principalmente el pH).

7

Apéndices

7 APÉNDICES

7.1 Errores en medidas de masa, volumen y concentración

Para las mediciones de masa y volumen se utilizaron una balanza analítica y una pipeta con las siguientes especificaciones generales:

- Balanza de precisión *METTLER AE200*. Precisión: 0,1 mg (desviación típica o reproductibilidad); campo de pesada: 0 a 205 g; linealidad: $\pm 0,1$ mg relativa a 10 g (linealidad general $\pm 0,3$ mg); tiempo de estabilización de medida: 5 s.
- Pipeta de 10 ml estándar con una precisión de $\pm 0,05$ ml.

De esta manera se saben los errores absolutos en las mediciones directas de masa/volumen que son (\pm)0,1 mg/0,05 ml y que denominamos ϵ_m y ϵ_v respectivamente.

En el cálculo de la concentración se utilizan las mediciones directas de masa y volumen por lo que este cálculo indirecto de concentración tendrá un error derivado de los errores de la medida directa de m y v . Para estimar este error en la concentración, recordemos que, supuesta una medida indirecta, que denominaremos Y , que depende de dos medidas directas X_1 y X_2 a través de una determinada función Φ , esto es, $Y = \Phi(X_1, X_2)$, está afectada de un error *indirecto* dado por:

$$\epsilon_Y = \sqrt{\left(\frac{\partial \Phi(X_1, X_2)}{\partial X_1} \cdot \epsilon_{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi(X_1, X_2)}{\partial X_2} \cdot \epsilon_{X_2}\right)^2} \quad (7.1.1)$$

siendo ϵ_{X_1} y ϵ_{X_2} los errores en las medidas directas de las magnitudes X_1 y X_2 .

En nuestro caso se hacen dos mediciones directas de masa para determinar indirectamente la masa del residuo seco y luego esta cantidad se divide por el volumen de la muestra original para obtener la concentración (de nuevo, indirectamente). Es decir, primeramente tenemos:

$$m_r = m_{vr} - m_v \quad (7.1.2)$$

siendo m_r la masa del residuo sólido, m_{vr} la masa del vaso con el residuo y m_v la masa del vaso vacío o tara. Como el error absoluto en la medida directa de masa es $\epsilon_m = 0,1$ mg entonces:

$$\epsilon_{m_r} = \sqrt{\epsilon_{m_{vr}}^2 + \epsilon_{m_v}^2} \quad (7.1.3)$$

y como medimos con la misma balanza $\epsilon_{m_{vr}} = \epsilon_{m_v} = \epsilon_m = 0,1$ mg por lo que:

$$\varepsilon_{mr} = \pm 0,14 \text{ mg} \quad (7.1.4)$$

Para el cálculo indirecto de la concentración usamos:

$$c = \frac{m_r}{V} \quad (7.1.5)$$

con c la concentración, m_r la masa del residuo hallada en el paso anterior y V el volumen de la muestra. El error indirecto de la concentración vendrá dado entonces por:

$$\varepsilon_c = |c| \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{mr}}{m_r}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_v}{V}\right)^2} \quad (7.1.6)$$

que, asumiendo los valores $c= 35,1 \text{ mg/ml}$, $V= 10 \text{ ml}$, $m_r=351 \text{ mg}$, $\varepsilon_{mr}= 0,14 \text{ mg}$ y $\varepsilon_v= 0,05 \text{ ml}$ arroja un valor para este error de:

$$\varepsilon_c = \pm 0,18 \text{ mg/ml} \quad (7.1.7)$$

Los valores de error calculados y dados por (7.14) y (7.1.7) representan un error relativo del 0,04% en masa, del 0,5% en volumen y del 0,51% en concentración.

7.2 Dispersión de las mediciones de concentración mediante pesadas

Como se explicó anteriormente, se realizaron varias medidas por pesada para la determinación de la concentración de cada muestra. Previamente a la aplicación de este método se realizaron series de medidas sobre disoluciones a concentraciones nominales como las empleadas en los experimentos (0,1 M, 0,3 M y 0,6 M) para determinar la dispersión de las medidas y saber si el volumen tomado para cada muestra era el suficiente. Una muestra de estas series de *control* se muestran en la *Tabla 7.2.1*, en cuyas últimas líneas se da el cálculo de la desviación estándar y el porcentaje de error relativo que implican. Como puede verse, para el rango de concentraciones de 0,3 a 0,6 M el error puede asumirse como menor al 0,5% mientras que para concentraciones menores, como 0,2 M y 0,1 M este aumenta hasta el 0,7% aproximadamente, indicando que a menor concentración sería deseable la toma de muestras de mayor volumen si se desease mejorar el error.

En las *Figuras 7.2.1* y *7.2.2* mostramos el valor de concentración que se acepta como la media de la serie de 4 o 5 pesadas en que se divide cada muestra.

	0,6 M					0,3 M				0,2 M	0,1 M
Medida	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 1	Serie 1
1	0,5998	0,5974	0,5914	0,5936	0,5924	0,2946	0,3031	0,2978	0,3062	0,1941	0,1157
2	0,6018	0,5929	0,5902	0,5960	0,5958	0,2925	0,3023	0,2987	0,3077	0,1966	0,1151
3	0,6022	0,5987	0,5938	0,5974	0,5984	0,2932	0,3014	0,2990	0,3083	0,1937	0,1151
4	0,5960	0,5992	0,5941	0,5972	0,5939	0,2958	0,2995	0,2989	0,3072	0,1963	0,1163
5	0,5991	0,5977	0,5948	0,6013	-	0,2961	-	-	-	0,1961	0,1168
Media:	0,5998	0,5972	0,5929	0,5971	0,5951	0,2944	0,3016	0,2986	0,3074	0,1954	0,1158
Desviac. Estándar:	0,0025	0,0025	0,0020	0,0028	0,0026	0,0016	0,0015	0,0005	0,0009	0,0014	0,0007
%:	0,41	0,42	0,33	0,47	0,43	0,53	0,51	0,18	0,28	0,70	0,65

Tabla 7.2.1. Dispersión de las medidas de concentración realizadas mediante series de pesadas del residuo seco. Para concentraciones de 0,3 a 0,6 puede asumirse un 0,5% de desviación, mientras que para el rango 0,1 a 0,2 M el error sube al 0,7%.

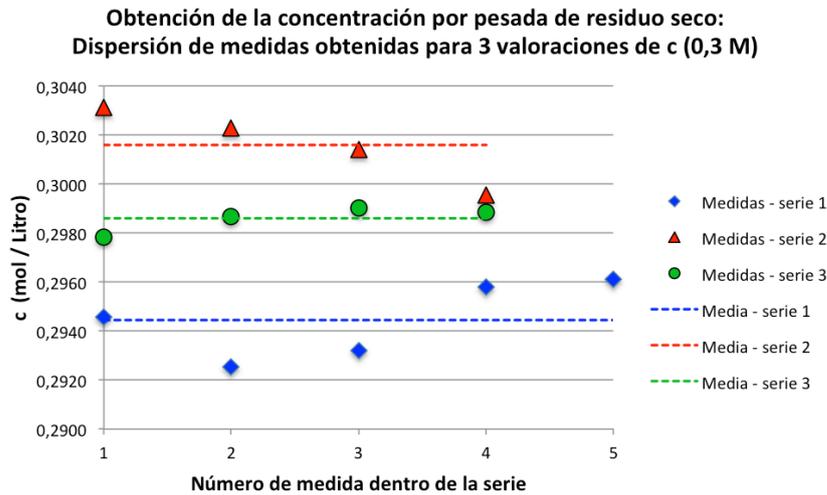


Figura 7.2.1. Cálculo de concentración como media de cada serie de medidas. En este caso se muestran 3 series correspondientes a 3 test con agua de concentración en el entorno de 0,3 M.

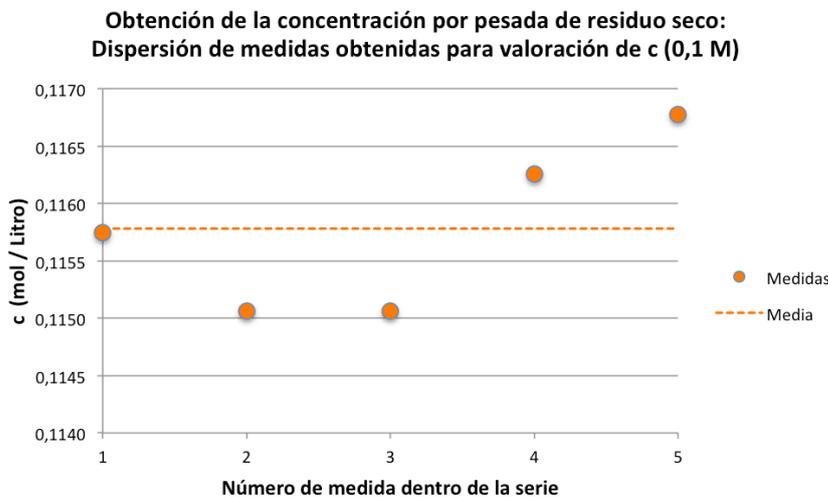
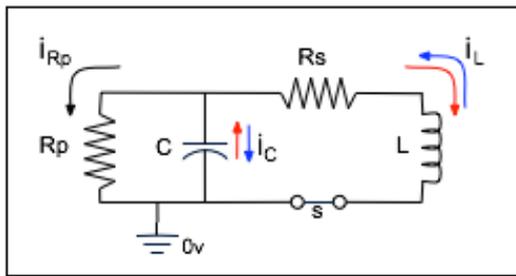


Figura 7.2.2. Cálculo de concentración como media de cada serie de medidas. En este caso se muestran una series correspondientes a un test con agua de concentración en el entorno de 0,1 M.

7.3 Solución analítica del sistema de ecuaciones diferenciales R_S - R_P - L - C .

La *Figura 7.3.1*, que repite la *Figura 4.12*, representa el circuito eléctrico para cada condensador en su estado *activo*, esto es, cuando está entregando/aceptando energía hacia/desde la bobina L . El elemento s representa el MOSFET que conmuta el estado del condensador entre *activo/pasivo*, como se vio en el *Capítulo 4*. Las flechas corresponden a las corrientes implicadas en los dos semiciclos, siendo las rojas/azules correspondientes al condensador que entrega/acepta energía hacia/desde la bobina respectivamente. Si se observan las rojas, estas corresponden al estado del condensador de entrada C_1 entregando energía a la bobina L , mientras que las azules corresponden al estado del condensador de salida C_2 cuando recibe o acepta energía desde la bobina.



$$V_C(t) = R_S i_L(t) + L \frac{di_L(t)}{dt} \quad (7.3.1)$$

$$i_L(t) + \frac{V_C(t)}{R_P} + C \frac{dV_C(t)}{dt} = 0 \quad (7.3.2)$$

Figura 7.3.1. Circuito eléctrico representativo de la carga/descarga de C_2/C_1 respectivamente y ecuaciones diferenciales que lo determinan.

Las ecuaciones diferenciales que definen este circuito son (7.3.1) y (7.3.2) y ya fueron anteriormente introducidas en el *Capítulo 4* (ecuaciones (4.43) y (4.44)). Estas dos ecuaciones constituyen un sistema de dos *ecuaciones diferenciales lineales homogéneas de primer orden y coeficientes constantes* que responde al prototipo:

$$\begin{cases} \frac{dx(t)}{dt} = Ax(t) + By(t) \\ \frac{dy(t)}{dt} = Cx(t) + Dy(t) \end{cases} \quad (7.3.3)$$

cuya ecuación característica es:

$$\lambda^2 - (A + D)\lambda + AD - BC = 0 \quad (7.3.4)$$

y cuyo discriminante es:

$$\Delta = (A - D)^2 + 4BC \quad (7.3.5)$$

Poniendo el sistema de ecuaciones dado por (7.3.1) y (7.3.2) en la forma mostrada por (7.3.3) y asociando las variables algebraicas a las eléctricas según $x(t) \Rightarrow i_L(t)$ e $y(t) \Rightarrow$

$V_C(t)$, los coeficientes A, B, C y D corresponden a las siguientes agrupaciones de parámetros eléctricos:

$$\begin{aligned} A &= -R_S/L \\ B &= 1/L \\ C &= -1/C \\ D &= -1/R_P C \end{aligned} \quad (7.3.6)$$

Para los rangos de valores eléctricos usados en el módulo CDI y el convertidor es fácil demostrar que se cumple que:

$$\begin{cases} AD - BC \neq 0 \\ \Delta > 0 \end{cases} \quad (7.3.7)$$

La primera desigualdad se da por el hecho de que todos los parámetros o valores eléctricos son siempre de signo positivo, es decir:

$$AD - BC = \frac{R_S}{R_P \cdot L \cdot C} + \frac{1}{L \cdot C} > 0 \quad (7.3.8)$$

En cuanto a la segunda desigualdad tengamos en cuenta que:

- La inductancia L tiene un valor muy bajo, como mucho de algunos cientos de μH y usualmente y en la práctica de algunas decenas de μH .
- El valor de R_P es de algunas decenas de Ω .
- El valor de R_S es como mucho de algunos Ω y normalmente por debajo de 1 Ω .
- La capacidad C es al menos de 1 F, siendo normalmente de varias decenas.

Por tanto $(A - D)^2 = \left(\frac{-R_S}{L} + \frac{1}{R_P \cdot C}\right)^2$ con $\frac{1}{R_P \cdot C} \ll 1$ y $\left|\frac{-R_S}{L}\right| \gg 1$, luego:

$$(A - D)^2 \approx \left(\frac{-R_S}{L}\right)^2 \gg 1 \quad (7.3.9)$$

Por otro lado, $4BC = -\frac{4}{L \cdot C}$ siendo $\left|\frac{-4}{L \cdot C}\right| \gg 1$, pero $\left|\frac{-4}{L \cdot C}\right| \ll \left(\frac{-R_S}{L}\right)^2$ y por lo tanto:

$$\Delta = (A - D)^2 + 4BC \approx \left(\frac{-R_S}{L}\right)^2 - \frac{4}{L \cdot C} > 0 \quad (7.3.10)$$

Cuando se cumplen las condiciones dadas por (7.3.7) traducidas al carácter eléctrico del problema por (7.3.8) y (7.3.10), entonces la solución general es descrita por [123]:

$$\begin{cases} x(t) \equiv i_L(t) = k_1 B e^{\lambda_1 t} + k_2 B e^{\lambda_2 t} \\ y(t) \equiv V_C(t) = k_1 (\lambda_1 - A) e^{\lambda_1 t} + k_2 (\lambda_2 - A) e^{\lambda_2 t} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} i_L(t) = \left(k_1/L\right) e^{\lambda_1 t} + \left(k_2/L\right) e^{\lambda_2 t} \\ V_C(t) = k_1 \left(\lambda_1 + R_S/L\right) e^{\lambda_1 t} + k_2 \left(\lambda_2 + R_S/L\right) e^{\lambda_2 t} \end{cases} \quad (7.3.11)$$

donde k_1 y k_2 son constantes de integración que dependen de las condiciones iniciales y λ_1 y λ_2 son las raíces de la ecuación característica (7.3.4).

Las raíces de la ecuación característica (7.3.4), una vez que se hacen las sustituciones de (7.3.6), vienen dadas por:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} - \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C}\right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\} \quad (7.3.12)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} + \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C}\right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\} \quad (7.3.13)$$

La diferencia de raíces $\lambda_2 - \lambda_1$ corresponde a la expresión:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C}\right)^2 - \frac{4}{LC}} \quad (7.3.14)$$

que siguiendo la argumentación que condujo a (7.3.9) y (7.3.10) podemos aproximar a la expresión:

$$\lambda_2 - \lambda_1 \cong \sqrt{\left(\frac{R_S}{L}\right)^2 - \frac{4}{LC} - \frac{2R_S}{LR_P C}} = \sqrt{\left(\frac{R_S}{L}\right)^2 - \frac{1}{LC} \left(4 + \frac{2R_S}{R_P}\right)} > \sqrt{\left(\frac{R_S}{L}\right)^2 - \frac{5}{LC}} \quad (7.3.15)$$

siendo la última desigualdad justificada por el hecho de que $R_P \gg R_S$ habiéndose elegido como valor límite de conveniencia para la desigualdad $R_P = 2R_S$, siendo en realidad la relación $\frac{2R_S}{R_P} \ll 1$. Dados los rangos anteriormente expuestos para L , C y R_S , especialmente el valor tan pequeño de L , puede concluirse que:

$$|\lambda_2 - \lambda_1| \gg 1 \quad (7.3.16)$$

lo que define dinámicamente el sistema como *rígido* (*stiff system* en inglés) cuya principal característica es una gran diferencia entre las raíces del polinomio característico que implican la existencia de un modo *rápido* y uno *lento* con gran diferencia en sus tiempos de respuesta. Así, las dos exponenciales de las soluciones tienen *constantes de tiempo muy diferentes*: una es pequeña y corresponde a la rápida cancelación del efecto de la *acción* inicial mientras que la segunda es más grande y describe la lenta tendencia hacia la posición de equilibrio. En la Tabla 7.3.1 se muestran algunos sistemas y los valores que se obtienen para λ_1 y λ_2 usando (7.3.12) y (7.3.13). Mostramos asimismo en

las Figuras 7.3.2-a/c y 7.3.3-a/c la evolución de la corriente en la bobina con sus dos modos constituyentes diferenciados tanto para la carga de L desde C_1 (Figs. 7.3.2-a/c) como para la carga de C_2 desde L (Figs. 7.3.3-a/c).

L (H)	C (F)	R_S (Ω)	R_P (Ω)	λ_1	λ_2
$200 \cdot 10^{-6}$	40	1	20	-5.000	-0,026
$40 \cdot 10^{-6}$	40	0,25	40	-6.250	-0,1
$400 \cdot 10^{-6}$	10	1	5	-2.500	-0,12

Tabla 7.3.1. Cálculo de λ_1 y λ_2 para tres sistemas diferentes.

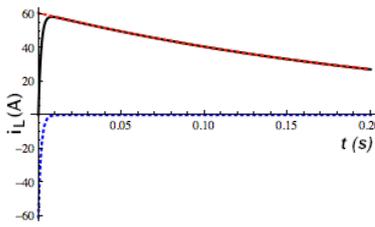


Figura 7.3.2-a.

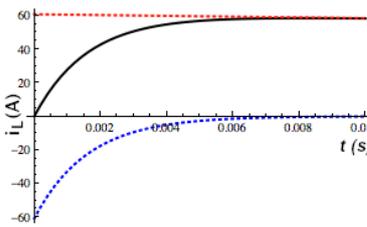


Figura 7.3.2-b.

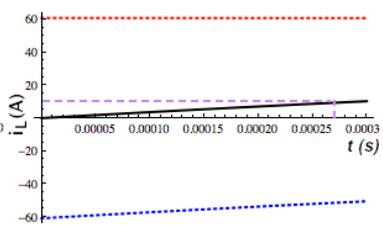


Figura 7.3.2-c.

Evolución de la corriente i_L (trazo negro) y sus modos (rojo/azul) para la transferencia de energía $C_1 \Rightarrow L$. Las Fig.7.3.2-b y 7.3.2-c estrechan el dominio temporal de la función sucesivamente, mostrándose en la Fig. 7.3.2-c la función en el entorno que correspondería al lapso t_{ON} durante el cual se mantiene C_1 en estado activo y por tanto el rango en el que sería aplicable la función en los cálculos del algoritmo continuo. Nótese que en la Fig. 7.3.2-c se ha marcado en color magenta la corriente que se alcanzaría durante t_{ON} (10 A). En este lapso la corriente en la bobina es de evolución lineal.

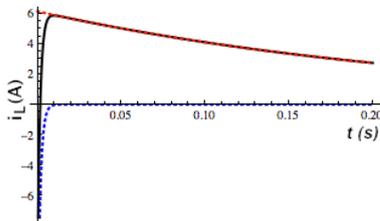


Fig. 7.3.3-a.

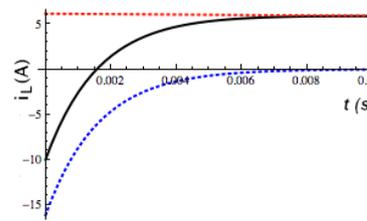


Fig. 7.3.3-b.

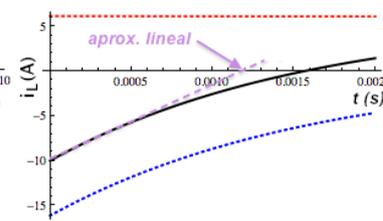


Fig. 7.3.3-c.

Evolución de la corriente en L (trazo negro) con sus componentes o modos (rojo/azul) para la transferencia de energía $L \Rightarrow C_2$. En este caso, la corriente inicial es de -10 A, y en la Fig. 7.3.3-c se aprecia la linealización que se puede emplear en i_L durante el lapso t_{OFF} que dura la transferencia (corriente mínima de histéresis $i_{Lmin} = 0$ A).

Las expresiones de (7.3.11) constituyen la solución *general* al sistema de ecuaciones diferenciales dado por (7.3.1) y (7.3.2). La solución *particular* precisa la obtención de las constantes de integración k_1 y k_2 para lo cual se aplican unas condiciones iniciales a la solución general. Las condiciones iniciales dependen del semiciclo de funcionamiento, y vienen determinadas por el *voltaje inicial del condensador activo* que completa el circuito con la bobina y *la corriente inicial en la bobina*. Nótese que cuando decimos voltaje y corriente *iniciales* esto significa los valores de voltaje en el condensador y de

corriente en la bobina tras el instante de la conmutación que cambia al estado *activo* al condensador correspondiente (C_1 al inicio del lapso t_{ON} y C_2 al inicio de t_{OFF}).

- **Cálculo de constantes de integración: semiciclo 1, el condensador de entrada C_1 carga la bobina L (MOSFET 1 ON – MOSFET 2 OFF).**

La corriente en la bobina y el voltaje en el condensador de entrada en el instante inicial (justo tras conmutación) son:

$$\begin{cases} i(0) = i_{min} \\ V_{C1}(0) = V_{10} \end{cases} \quad (7.3.17)$$

donde i_{min} es la corriente mínima de histéresis y V_{10} es el voltaje inicial del condensador C_1 .

Sustituyendo las condiciones iniciales (7.3.17) en la solución general (7.3.11) se obtienen las constantes de integración, que en este caso son:

$$k_1 = L \cdot i_{min} - k_2 \quad (7.3.18)$$

$$k_2 = \frac{V_{10} - L \cdot i_{min} \left(\lambda_1 + \frac{R_S}{L} \right)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (7.3.19)$$

En el caso en que $i_{min} = 0$, introduciendo k_1 y k_2 en la solución general obtenemos la solución particular dada por:

$$\begin{cases} i_L(t) = \frac{V_{10}}{L(\lambda_2 - \lambda_1)} (e^{\lambda_2 t} - e^{\lambda_1 t}) \\ V_C(t) = \frac{V_{10}}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left[\left(\lambda_2 + \frac{R_S}{L} \right) e^{\lambda_2 t} - \left(\lambda_1 + \frac{R_S}{L} \right) e^{\lambda_1 t} \right] \end{cases} \quad (7.3.20)$$

Nótese que la amplitud de los dos *modos* de la corriente en la bobina es la misma dado que partimos de un valor inicial nulo para la corriente por la bobina y cuando $t=0$ $i_L(t)$ ha de ser cero. Esta situación —que puede verse ilustrada en la *Figura 7.3.2-a*— permite estimar la corriente máxima que puede darse en la bobina, que equivale a la inicial del modo lento y que es máxima cuando $t=0$. Es decir, la corriente máxima en la bobina será aproximadamente:

$$\text{Máximo}(i_L(t)) \cong \frac{V_{10}}{L(\lambda_2 - \lambda_1)} = \frac{V_{10}}{\sqrt{R_S^2 - \frac{4L}{C}}} \quad (7.3.21)$$

- **Cálculo de constantes de integración: semiciclo 2, el condensador de salida C_2 es cargado por la bobina L (MOSFET 1 OFF – MOSFET 2 ON).**

La corriente en la bobina y el voltaje en el condensador de salida en el instante inicial (justo tras conmutación) son:

$$\begin{cases} i(0) = -i_{max} \\ V_{C_2}(0) = V_{20} \end{cases} \quad (7.3.22)$$

donde i_{max} es la corriente máxima de histéresis y V_{20} es el voltaje inicial del condensador C_2 . Nótese que la corriente tiene el sentido contrario, ya que en este caso “entra” en el condensador.

Sustituyendo las condiciones iniciales (7.3.22) en la solución general (7.3.11) se obtienen las constantes de integración para este segundo semiciclo:

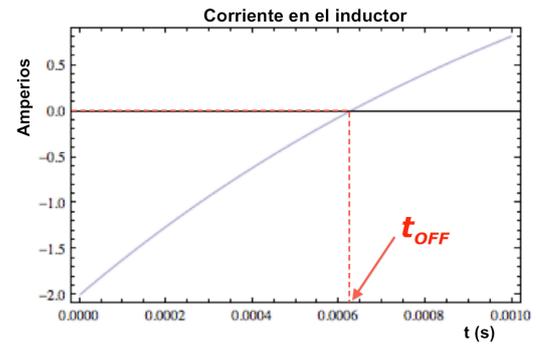
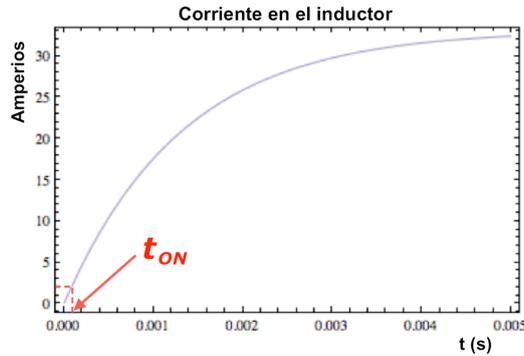
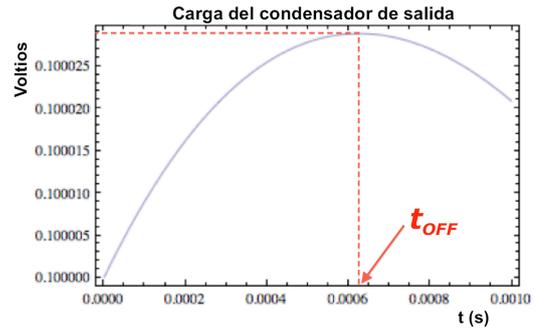
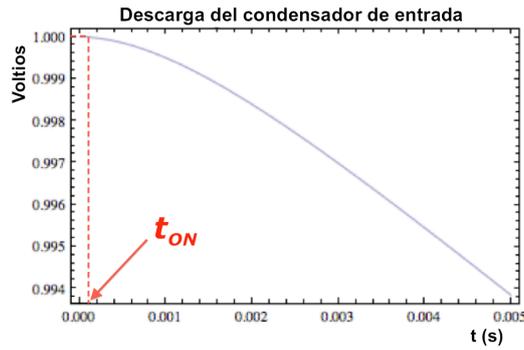
$$k_1 = -L \cdot i_{max} - k_2 \quad (7.3.23)$$

$$k_2 = \frac{V_{20} - L \cdot i_{max} \left(-\lambda_1 - \frac{R_S}{L} \right)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (7.3.24)$$

y con la introducción de estas constantes en la solución general se produce la solución particular expresada por (7.3.25):

$$\begin{cases} i_L(t) = \left[\frac{V_{20} + L \cdot i_{max} \left(\lambda_1 + \frac{R_S}{L} \right)}{L(\lambda_2 - \lambda_1)} \right] e^{\lambda_2 t} - \left[\frac{V_{20} + L \cdot i_{max} \left(\lambda_2 + \frac{R_S}{L} \right)}{L(\lambda_2 - \lambda_1)} \right] e^{\lambda_1 t} \\ V_C(t) = \left[\left(\lambda_2 + \frac{R_S}{L} \right) \frac{\left(V_{20} + L \cdot i_{max} \left(\lambda_1 + \frac{R_S}{L} \right) \right)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] e^{\lambda_2 t} - \left[\left(\lambda_1 + \frac{R_S}{L} \right) \frac{\left(V_{20} + L \cdot i_{max} \left(\lambda_2 + \frac{R_S}{L} \right) \right)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] e^{\lambda_1 t} \end{cases} \quad (7.3.25)$$

Mostramos a continuación (*Figuras 7.3.4-a/b* y *7.3.5-a/b*) gráficas de ejemplo para $i_L(t)$ y $V_C(t)$ correspondientes a las soluciones particulares (7.3.20) y (7.3.25) para cada semiciclo de un sistema con unos determinados valores eléctricos y condiciones iniciales dadas por $V_{C10}=1$ V, $V_{C20}=0,1$ V e histéresis de corriente $i_{min}=0$ A, $i_{max}=2$ A:



Figuras 7.3.4-a/b. Evolución de la descarga de C_1 y de la corriente en L durante la transferencia $C_1 \Rightarrow L$. Las funciones son definidas por (7.3.20) y se ha aumentado el rango de representación más allá de t_{ON} para una mejor visualización de la evolución de ambas curvas.

Figuras 7.3.5-a/b. Evolución de la carga de C_2 y de la corriente en L durante la transferencia $L \Rightarrow C_2$. Las funciones son definidas por (7.3.25). Nótese que la corriente durante t_{OFF} puede asimilarse a lineal con t . Si se excede el tiempo t_{OFF} , el condensador de salida comenzará a descargarse.

• **Influencia de R_p en la corriente de bobina durante t_{ON}/t_{OFF} .**

Suponiendo el caso en que no existen fugas, es decir, que $R_p \Rightarrow \infty$, se obtiene el clásico modelo *RLC serie* cuyas raíces del polinomio característico o constantes de tiempo se simplifican:

$$\lambda_1' = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{R_S}{L} - \sqrt{\left(\frac{R_S}{L}\right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\} \quad (7.3.26)$$

$$\lambda_2' = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{R_S}{L} + \sqrt{\left(\frac{R_S}{L}\right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\} \quad (7.3.27)$$

Es decir, los casos con R_p y sin R_p difieren en sus constantes de tiempo según la siguiente tabla:

	Solución con R_P	Solución ideal, sin R_P
Constante de tiempo 1:	$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} - \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} \right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\}$	$\lambda_1' = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} - \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} \right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\}$
Constante de tiempo 2:	$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} + \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} \right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\}$	$\lambda_2' = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-R_S}{L} + \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} \right)^2 - \frac{4}{LC}} \right\}$
Diferencia de constantes:	$\lambda_2 - \lambda_1 = \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} - \frac{1}{R_P C} \right)^2 - \frac{4}{LC}}$	$\lambda_2' - \lambda_1' = \sqrt{\left(\frac{R_S}{L} \right)^2 - \frac{4}{LC}}$

Tabla 7.3.2. Diferencia en las constantes de tiempo según se tenga en cuenta o no R_P , la resistencia de fugas del condensador.

Podemos observar la influencia del valor de R_P en el cálculo de las constantes de tiempo. En la *Tabla 7.3.3* se muestran algunos valores calculados variando la resistencia de fugas. En ella se comprueba cómo R_P solo afecta perceptiblemente a la constante de tiempo más pequeña —*modo rápido*— cuando tiene un valor bajo o muy bajo.

L (H)	C (F)	R_S (Ω)	R_P (Ω)	λ_1	λ_2
40*10-6	40	0,30	0,1	-7.500	-0,3333
			1	-7.500	-0,1083
			5	-7.500	-0,0883
			20	-7.500	-0,0845
			50	-7.500	-0,0838
			200	-7.500	-0,0834
			2.000	-7.500	-0,0833
			200.000	-7.500	-0,0833

Tabla 7.3.3. Cálculo de λ_1 y λ_2 en función de R_P .

Esto es *significativo* en cuanto a que para nuestro análisis energético nos interesan las funciones en un dominio restringido a la duración de los tiempos de conmutación. En estos lapsos la dinámica de las funciones está principalmente determinada por el modo rápido, por lo que, si R_P es suficientemente alta ($>1 \Omega$) podemos obviar su valor en los cálculos dado que apenas tendrá influencia en el establecimiento de dicho modo. En la *Figura 7.3.6-a* mostramos en la misma gráfica la evolución de i_L para tres valores de R_P , 0,1/5/100.000 Ω en rojo/negro/verde, donde se ve claramente que solo para el caso de $R_P=0,1 \Omega$ existe una diferencia apreciable. Sin embargo, si se restringe en domino de representación a tiempos mucho más cortos, dentro del rango de influencia del modo rápido se comprueba que apenas hay diferencia, como se ilustra en la *Figura 7.3.6-b*, en la que una misma recta representa los tres casos.

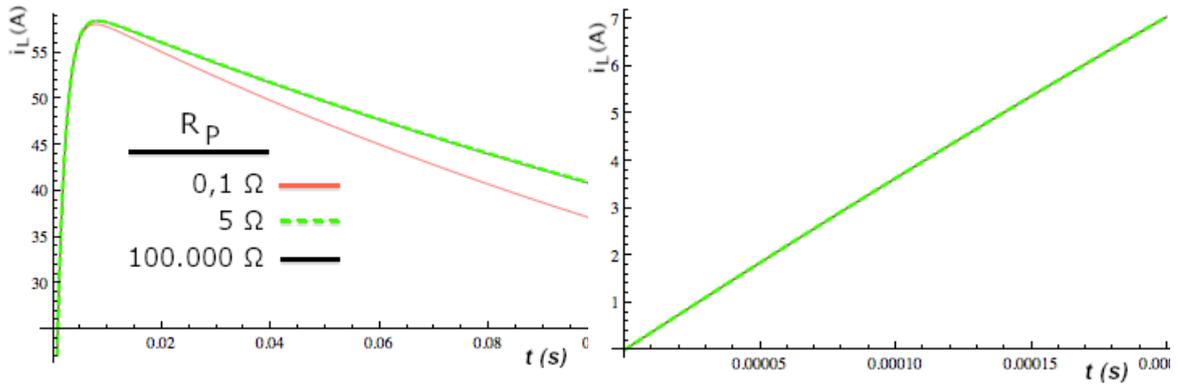


Figura 7.3.6-a. Variación de i_L con R_p . Las curvas para 5 y **Figura 7.3.6-b.** En tiempos cortos la diferencia es 100.000 Ω son coincidentes. inapreciable.

7.4 Expresiones matemáticas diversas.

- **Integral del cuadrado de una corriente de evolución temporal lineal.**

Supóngase una corriente de evolución temporal lineal como la dada por la expresión (7.4.1), que representa la corriente en la bobina L cuando existe una corriente mínima en el instante cero dada por i_{Lmin} . En la Fig. 7.4.1 se muestra la representación gráfica, y nos referimos al tramo rojo de la curva (el intervalo t_{ON}).

$$i_L(t) = i_{Lmin} + \alpha \cdot t \quad (7.4.1)$$

Entonces:

$$\int_{t=0}^{t=t_{on}} i_L^2(t) dt = \int_{t=0}^{t=t_{on}} (i_{Lmin} + \alpha \cdot t)^2 dt = \int_{t=0}^{t=t_{on}} (i_{Lmin}^2 + (\alpha \cdot t)^2 + 2 \cdot i_{Lmin} \cdot \alpha \cdot t) dt =$$

$$= \left[i_{Lmin}^2 \cdot t + \frac{\alpha^2}{3} \cdot t^3 + i_{Lmin} \cdot \alpha \cdot t^2 \right]_{t=0}^{t=t_{on}} = t_{ON} \cdot (i_{Lmin}^2 + \frac{\alpha^2}{3} \cdot t_{on}^2 + i_{Lmin} \cdot \alpha \cdot t_{on}) \quad (7.4.2)$$

Se debe tener en cuenta que:

$$i_L(t_{on}) = i_{Lmax} = i_{Lmin} + \alpha \cdot t_{on} \Rightarrow \alpha \cdot t_{on} = i_{Lmax} - i_{Lmin} \quad (7.4.3)$$

Sustituyendo (7.4.3) en (7.4.2):

$$\int_{t=0}^{t=t_{on}} i_L^2(t) dt = t_{ON} \cdot \left(i_{Lmin}^2 + \frac{(i_{Lmax} - i_{Lmin})^2}{3} + i_{Lmin} \cdot (i_{Lmax} - i_{Lmin}) \right) =$$

$$= \frac{t_{ON}}{3} \cdot (i_{Lmax}^2 + i_{Lmin}^2 + i_{Lmin} \cdot i_{Lmax}) \quad (7.4.4)$$

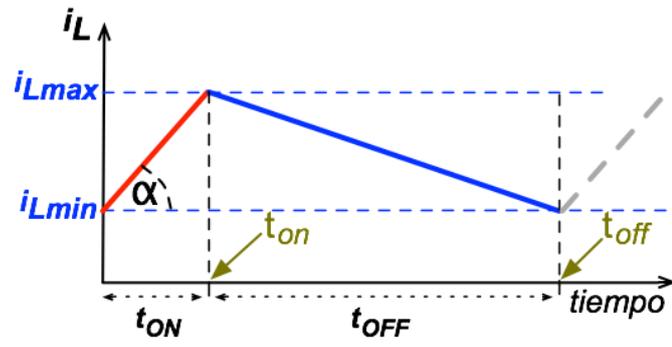
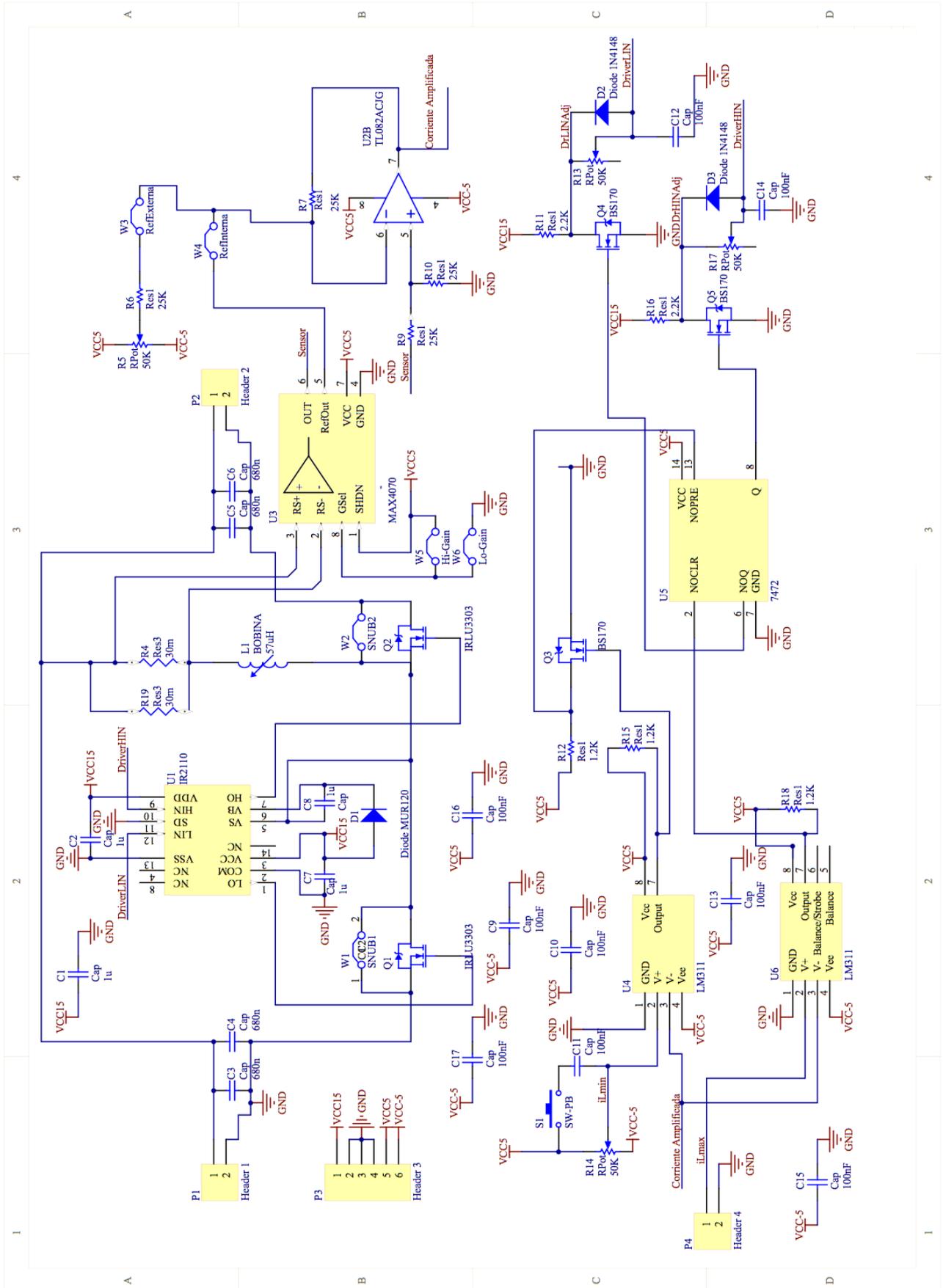


Fig. 7.4.1. Corriente por la bobina L.

7.5 Esquema eléctrico del convertidor DC/DC construido.



7.6 Figuras adicionales.

- **Del apartado 5.3.2.**

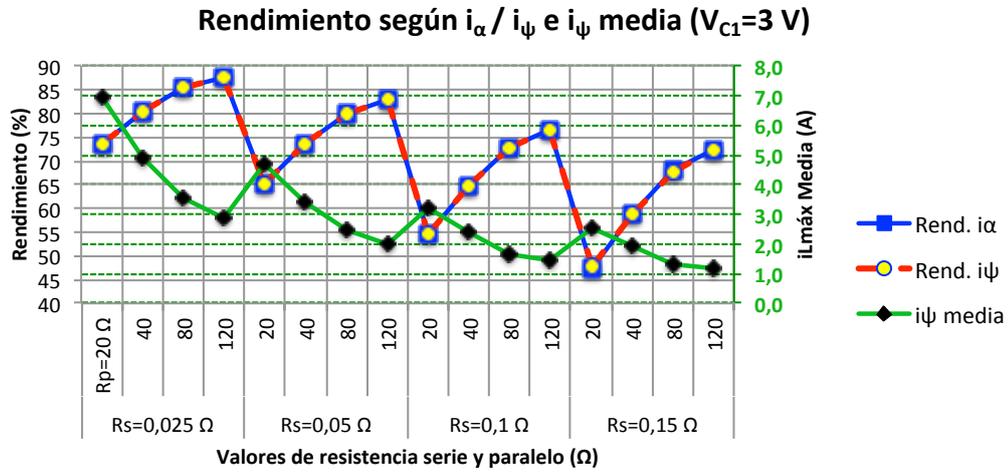


Figura 7.6.1. Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_α e i_ψ y un voltaje inicial en C_1 de 3 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_ψ a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes (véase apartado 5.3.2).

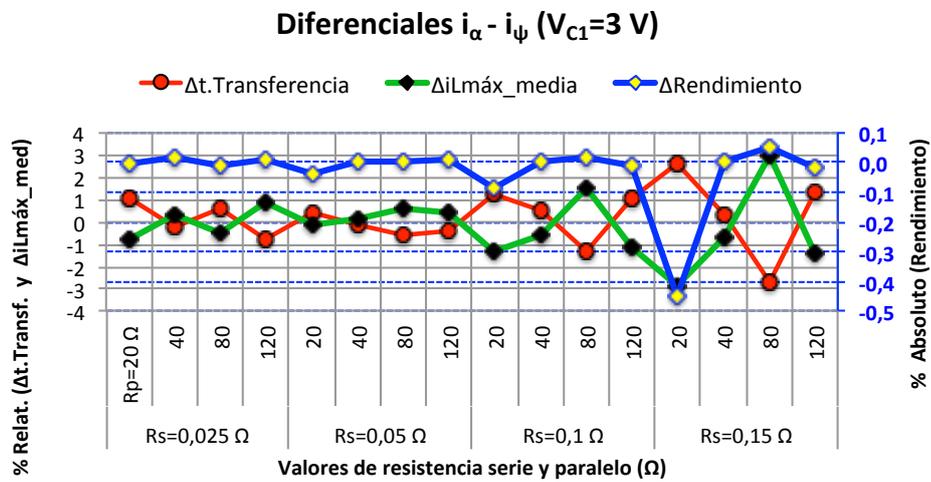


Figura 7.6.2. Diferencias entre el uso de i_α e i_ψ en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media (véase apartado 5.3.2).

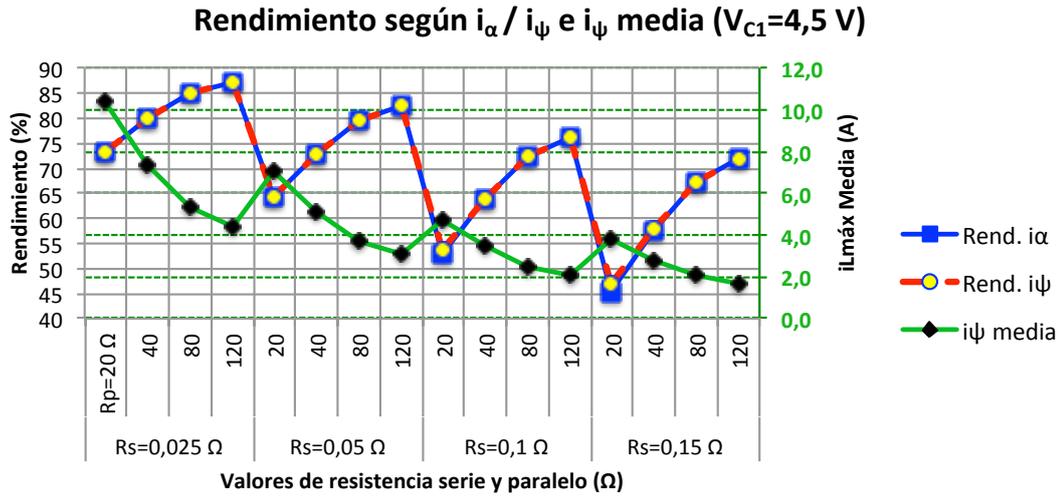


Figura 7.6.3. Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_α e i_ψ y un voltaje inicial en C_1 de 4,5 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_ψ a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes (véase apartado 5.3.2).

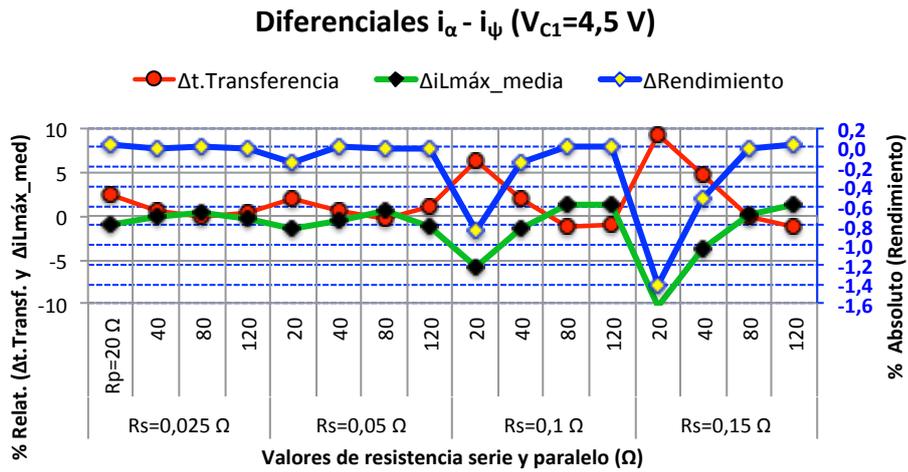


Figura 7.6.4. Diferencias entre el uso de i_α e i_ψ en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media (véase apartado 5.3.2).

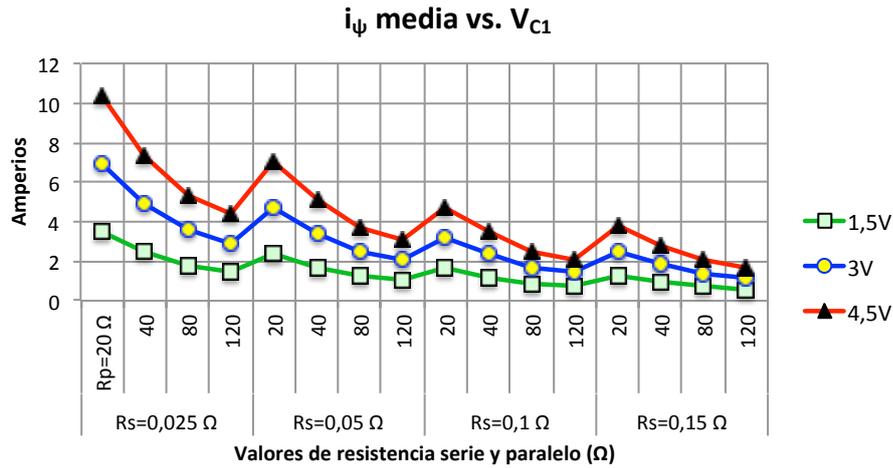


Figura 7.6.5. Corriente \dot{i}_ψ media para las transferencias de energía cuyos rendimientos se muestran en las Figs. 5.27, 7.6.1 y 7.6.3. Estas corrientes son muy similares a las mostradas en los cálculos realizados con \dot{i}_α en la Fig.5.13-c (véase apartado 5.3.2).

• **Del apartado 5.4.**

Test convertidor vs. simulación con C corregida
 $R_s=184 \text{ m}\Omega$; $R_p=72 \text{ }\Omega$; $C=4,88 \text{ F}$; $L=65 \text{ }\mu\text{H}$; $i_L=1,4 \text{ A}$

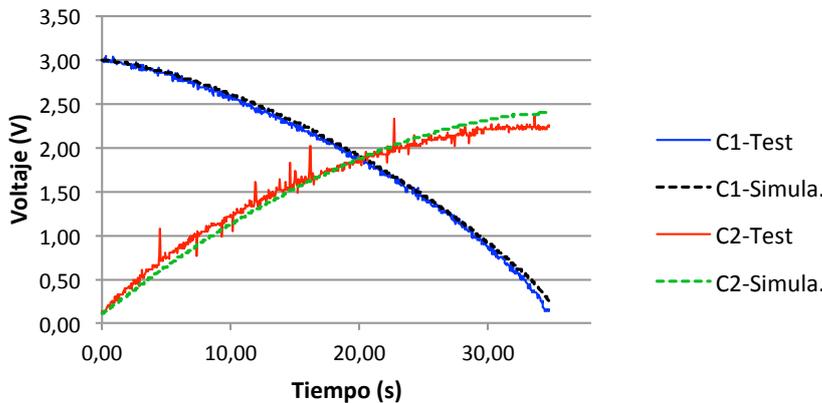


Figura 7.6.6. Comparación de la evolución de los voltajes del test real N°1 (Tabla 5.9) y la predicha por la simulación con el modelo continuo usando la capacidad real del condensador (ver apartado 5.4). Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación del -4,98%. La medida de la capacidad real fue resultó en 4,88 F.

Test convertidor vs. simulación con C corregida
 $R_s=200 \text{ m}\Omega$; $R_p=70 \text{ }\Omega$; $C=4,45 \text{ F}$; $L=65 \text{ }\mu\text{H}$; $i_L=1,4 \text{ A}$

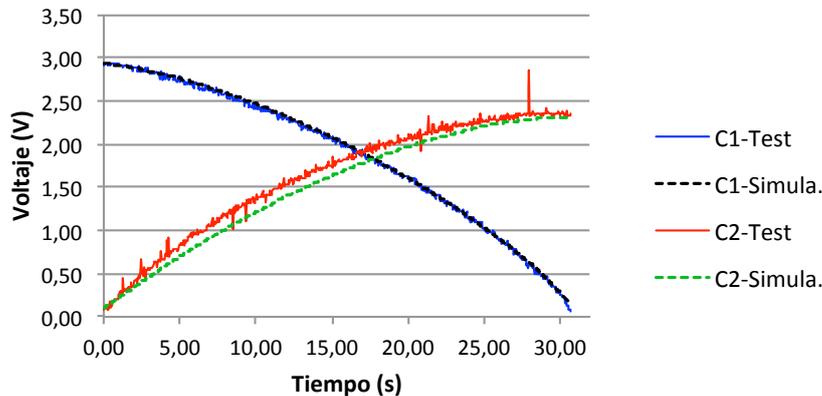


Figura 7.6.7. Comparación de la evolución de los voltajes del test real N°3 (Tabla 5.9) y la que predice la simulación con el modelo continuo con la capacidad corregida (ver apartado 5.4). Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación del 0,28%.

Referencias. Bibliografía.

8 Referencias - Bibliografía

- [1] UN-Water, "Water in a changing world. The United Nations World Water Development Report 3," UNESCO, Mar. 2009.
- [2] Veolia, "Finding the Blue Path for a Sustainable Economy," VEOLIA WATER, Dec. 2010.
- [3] WBCSD, "2005 Water facts and trends," World Business Council for Sustainable Development, Aug. 2005.
- [4] UN-Water, "Managing Water under Uncertainty and Risk. The United Nations World Water Development Report 4," UNESCO, Mar. 2012.
- [5] M. M. Mekonnen and A. Y. Hoekstra, "National Water Footprint Accounts: the green, blue and grey footprint of production and consumption," *UNESCO-Institute for Water Education*, pp. 1–50, May 2011.
- [6] A. Y. Hoekstra and A. K. Chapagain, "Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern," *Water Resources Management*, vol. 21, no. 1, pp. 35–48, Jan. 2007.
- [7] A. Y. Hoekstra and M. M. Mekonnen, "The water footprint of humanity," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Feb. 2012.
- [8] A. E. Erzin and A. Y. Hoekstra, "Water footprint scenarios for 2050: A global analysis," *Environment International*, vol. 64, pp. 71–82, Mar. 2014.
- [9] A. Y. 1. Hoekstra, *The water footprint assessment manual : setting the global standard*. London ; Washington, DC : Earthscan, 2011.
- [10] W. Gerbens-Leenes and A. Y. Hoekstra, "The water footprint of biofuel-based transport," *Energy & Environmental Science*, 2011.
- [11] OCDE, "Perspectivas ambientales de la OCDE hacia 2050: consecuencias de la inacción," *OCDE*, pp. 1–8, Mar. 2012.
- [12] M. W. Rosegrant, X. Cai, and S. A. Cline, "World Water and Food to 2025: Dealing with Scarcity," *Interface*, pp. 1–338, Jun. 2002.
- [13] J. Rockström, W. Steffen, others, "A safe operating space for humanity," *Nature*, Sep. 2009.
- [14] D. Molden, "Planetary boundaries: Identifying abrupt change," *Nature*, Oct. 2009.
- [15] R. M. Morris, "The development of the multi-stage flash distillation process: A designer's viewpoint," *DES*, vol. 93, no. 1, pp. 57–68, Aug. 1993.
- [16] O. S. Burheim, J. G. Pharoah, M. D. A. Vermaas, P. D. I. D. C. Nijmeijer, B. Hamelers, and B. B. Sales, "Reverse electrodialysis as an electric power plant," in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, E. M. V. Hoek and V. V. Tarabara, Eds. Wiley and Sons, Inc., 2013, pp. 1482–1500.
- [17] J. W. Post, "Blue Energy: electricity production from salinity gradients by reverse electrodialysis," *Thesis*, pp. 1–224, Nov. 2009.
- [18] F. Valero, Á. Barceló, and R. Arbós, "Electrodialysis Technology - Theory and Applications, Desalination, Trends and Technologies," pp. 1–20, Feb. 2011.
- [19] S. Chaudhry, "Unit Cost of Desalination," *CA Desalination Task Force*, pp. 1–5, Jul. 2003.
- [20] U. Ebensperger and P. Isley, "Review of the current state of desalination," *water policy working paper*, pp. 1–34, 2005.
- [21] I. C. Ciccolella, A. Jerez Carrizo, and J. A. Rosales Chirinos, "Destilador de agua solar: alternativa para potabilizar agua en zonas rurales. Determinación de

- costos," Jun. 2007.
- [22] H. Mahmoudi, N. Spahis, M. F. Goosen, S. Sablani, S. A. Abdul-wahab, N. Ghaffour, and N. Drouiche, "Assessment of wind energy to power solar brackish water greenhouse desalination units: A case study from Algeria," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 8, pp. 2149–2155, Oct. 2009.
- [23] G. E. D. Isiordia, R. G. Enríquez, and N. E. P. Fernández, "TÉCNICAS PARA DESALINIZAR AGUA DE MAR Y SU DESARROLLO EN MÉXICO," *Ra Ximhai*, vol. 8, no. 2, pp. 57–68, Mar. 2013.
- [24] O. A. Hamed, E. I. Eisa, and W. E. Abdalla, "Overview of solar desalination," *Desalination*, 1993.
- [25] N. Ghaffour, V. K. Reddy, and M. Abu-Arabi, "Technology development and application of solar energy in desalination: MEDRC contribution," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 9, pp. 4410–4415, 2011.
- [26] A. Gastli, Y. Charabi, and S. Zekri, "GIS-based assessment of combined CSP electric power and seawater desalination plant for Duqum—Oman," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 821–827, 2010.
- [27] D. Zejli, A. Ouammi, R. Sacile, H. Dagdougui, and A. Elmidaoui, "An optimization model for a mechanical vapor compression desalination plant driven by a wind/PV hybrid system," *Applied Energy*, vol. 88, no. 11, pp. 4042–4054, 2011.
- [28] G. Nebbia and G. N. Menozzi, "Early experiments on water desalination by freezing," *DES*, vol. 5, no. 1, pp. 49–54, 1968.
- [29] T. S. B, "Desalination by freezing," 1965.
- [30] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, "Advances in seawater desalination technologies," *Desalination*, vol. 221, no. 1, pp. 47–69, Mar. 2008.
- [31] C. A. Koh and E. D. Sloan, "Natural gas hydrates: Recent advances and challenges in energy and environmental applications," *AIChE Journal*, vol. 53, no. 7, pp. 1636–1643, 2007.
- [32] J. H. Cha and Y. Seol, "Increasing gas hydrate formation temperature for desalination of high salinity produced water with secondary guests," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013.
- [33] R. W. Bradshaw, J. A. Greathouse, R. T. Cygan, B. A. Simmons, D. E. Dedrick, and E. H. Majzoub, "Desalination Utilizing Clathrate Hydrates (LDRD Final Report)," *Sandia National Laboratories*, pp. 1–80, Jan. 2008.
- [34] T. Younos and K. E. Tulou, "Overview of Desalination Techniques," *JOURNAL OF CONTEMPORARY WATER RESEARCH EDUCATION*, no. 132, pp. 3–10, Dec. 2005.
- [35] N. Ghaffour, T. M. Missimer, and G. L. Amy, "Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability," *DES*, vol. 309, no. C, pp. 197–207, Jan. 2013.
- [36] M. E. Suss, T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadaccini, K. A. Rose, J. G. Santiago, and M. Stadermann, "Capacitive desalination with flow-through electrodes," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, p. 9511, 2012.
- [37] M. Andelman, "Flow Through Capacitor basics," *Separation and Purification Technology*, vol. 80, no. 2, pp. 262–269, Jul. 2011.
- [38] M. D. Andelman, "Method of separating ionic fluids with a flow through capacitor," US 5,547,581, 20-Aug-1996.
- [39] M. D. Andelman, "Non-Fouling flow through Capacitor System," US 5,779,891, 14-Jul-1998.

- [40] B. A. Fellman, "Carbon-Based Electric Double Layer Capacitors for Water Desalination," pp. 1–79, Jun. 2010.
- [41] M. M. Sánchez, "Corazón oscilante de mercurio," presented at the Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2010, no. 4, pp. 304–310.
- [42] C. M. A. BRETT, *ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications*. OXFORD University Press, 1992.
- [43] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [44] J. W. Blair and G. W. Murphy, "Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area. Saline water conversion," *American Chemical Society*, pp. 206–223, 1960.
- [45] B. B. Arnold and G. W. Murphy, "STUDIES ON THE ELECTROCHEMISTRY OF CARBON AND CHEMICALLY-MODIFIED CARBON SURFACES," *J. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 135–138, Jan. 1961.
- [46] S. Evans and W. S. Hamilton, "The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 12, pp. 1314–1319, Dec. 1966.
- [47] G. W. Murphy and D. D. Caudle, "Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems," *Electrochimica Acta*, vol. 12, no. 12, pp. 1655–1664.
- [48] Johnson, Allan M., United States., Office of Saline Water., Marquardt Company., *The Electrosorb process for desalting water*. Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, 1970.
- [49] A. M. Johnson and J. Newman, "Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 3, pp. 510–517, Mar. 1971.
- [50] A. Soffer and M. Folman, "The electrical double layer of high surface porous carbon electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 38, no. 1, pp. 25–43, Jul. 1972.
- [51] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution," *Desalination*, vol. 183, no. 1, pp. 327–340, Nov. 2005.
- [52] P. M. Biesheuvel, B. van Limpt, and A. van der Wal, "Dynamic Adsorption/Desorption Process Model for Capacitive Deionization," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 14, pp. 5636–5640, Apr. 2009.
- [53] J.-H. Lee, W.-S. Bae, and J.-H. Choi, "Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process," *DES*, vol. 258, no. 1, pp. 159–163, Aug. 2010.
- [54] P. M. Biesheuvel and M. Z. Bazant, "Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes," *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 3, p. 031502, Mar. 2010.
- [55] P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization," *Journal of Membrane Science*, vol. 346, no. 2, pp. 256–262, Jan. 2010.
- [56] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 360, no. 1, pp. 239–248, Aug. 2011.
- [57] S. Porada, M. Bryjak, A. van der Wal, and P. M. Biesheuvel, "Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization," *Electrochimica Acta*, vol. 75, pp. 148–156, Jul. 2012.
- [58] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, and P.

- M. Biesheuvel, "Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1194–1199, Mar. 2012.
- [59] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *JOURNAL OF PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [60] P. M. Biesheuvel, "Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 332, no. 1, pp. 258–264, Apr. 2009.
- [61] 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.
- [62] B. B. Sales, F. Liu, O. Schaetzle, C. J. N. Buisman, and H. V. M. Hamelers, "Electrochemical characterization of a supercapacitor flow cell for power production from salinity gradients," *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 298–304, Dec. 2012.
- [63] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, M. Z. Bazant, and D. Brogioli, "Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences," *Electrochimica Acta*, vol. 92, pp. 304–314, Mar. 2013.
- [64] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, May 2000.
- [65] J. R. Miller and A. F. Burke, "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications," *Interface*, vol. 17, no. 1, pp. 53–57, Mar. 2008.
- [66] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1, pp. 10–29, Aug. 2008.
- [67] L. R. Shiue, A. Sun, C. C. Shiue, F. C. Hsieh, Y. H. Hsieh, and J. J. Jou, "Deionizers with energy recovery," US 6,661,643 B2, ~9-2003.
- [68] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Lado, J. Palma, and M. A. Anderson, "Optimizing the Energy Efficiency of Capacitive Deionization Reactors Working under Real-World Conditions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 20, pp. 11866–11872, Oct. 2013.
- [69] O. N. Demirer, R. M. Naylor, C. A. R. Perez, E. Wilkes, and C. Hidrovo, "Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water," *DES*, vol. 314, no. C, pp. 130–138, Apr. 2013.
- [70] P. Długołęcki and A. van der Wal, "Energy Recovery in Membrane Capacitive Deionization," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 9, pp. 4904–4910, May 2013.
- [71] A. M. Pernía, J. G. Norniella, J. A. Martín-Ramos, J. Díaz, and J. A. Martínez, "Up-Down Converter for Energy Recovery in a CDI Desalination System," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 27, no. 7, pp. 3257–3265, Jun. 2012.
- [72] S.-I. Jeon, H.-R. Park, J.-G. Yeo, S. Yang, C. H. Cho, M. H. Han, and D. K. Kim, "Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 5, p. 1471, 2013.
- [73] K. C. Leonard, J. R. Genthe, J. L. Sanfilippo, W. A. Zeltner, and M. A. Anderson, "Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon dioxide and magnesium doped aluminum oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 22, pp. 5286–5291,

Sep. 2009.

- [74] G. W. Reid and U. S. O. O. S. Water, *Field operation of a 20 gallons per day pilot plant unit for electrochemical desalination of brackish water*. U.S. Dept. of the Interior, 1968.
- [75] Y. Oren and A. Soffer, "Electrochemical Parametric Pumping," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 6, pp. 869–875, Jun. 1978.
- [76] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, p. 159, 1996.
- [77] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive deionization of NH₄ClO₄ solutions with carbon aerogel electrodes," *J Appl Electrochem*, vol. 26, no. 10, pp. 1007–1018, 1996.
- [78] A. M. Johnson and R. F. Gilman, "Demineralizing process and apparatus," US 3,515,664, 02-Jun-1970.
- [79] A. M. Johnson, "Electric demineralizing apparatus," US 3,755,135, 28-Aug-1973.
- [80] T. Otowa, "Planar, Flow-through, Electric, Double-Layer Capacitor and a method of treating Liquids with the Capacitor," US 5,538,611, 23-Jul-1996.
- [81] J. C. Farmer, "Method and apparatus for capacitive deionization and electrochemical purification and regeneration of electrodes," US 5,954,937, 21-Sep-1999.
- [82] J. J. Hanak, "Apparatus and method for electrocoriolysis the separation of ionic substances from liquids by electromigration and coriolis force," US 5,858,199, 12-Jan-1999.
- [83] L. R. Shiue, C. C. Shiue, S. Y. Wang, F. C. Hsieh, C. Lee, W. T. Lo, and Y. H. Hsieh, "Replaceable flow-through capacitors for removing charged species from liquids," US 6,462,935B1, ~8-2002.
- [84] J. P. Sullivan, "Method of operating a capacitive deionization cell using gentle charge," US 8,470,152 B2, 25-Jun-2013.
- [85] S. KNAPP and L. L. I. I. Marshall, "Method of regenerating a capacitive deionization cell," US 8,685,255B2, 01-Apr-2014.
- [86] H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon, and J. M. Kauffmann, "Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature," *Journal of Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 86–93, Sep. 2003.
- [87] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.
- [88] A. Krause, P. Kossyrev, M. Oljaca, S. Passerini, M. Winter, and A. Balducci, "Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8836–8842, Oct. 2011.
- [89] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology," *Water Research*, vol. 42, no. 10, pp. 2605–2617, May 2008.
- [90] C. Yan, L. Zou, and R. Short, "Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization," *DES*, vol. 290, no. C, pp. 125–129, Mar. 2012.
- [91] P. S. Goh, A. F. Ismail, and B. C. Ng, "Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles," *DES*, pp. 1–13, Aug. 2012.
- [92] G. Wang, C. Pan, L. Wang, Q. Dong, C. Yu, Z. Zhao, and J. Qiu, "Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization,"

- Electrochimica Acta*, vol. 69, pp. 65–70, May 2012.
- [93] A. G. El-Deen, N. A. M. Barakat, K. A. Khalil, M. Motlak, and H. Y. Kim, “Graphene/SnO₂ nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization,” *Ceramics International*, pp. 1–8, Jun. 2014.
- [94] K. Dermentzis and K. Ouzounis, “Continuous capacitive deionization–electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 24, pp. 7123–7130, Oct. 2008.
- [95] C. Feng, C.-H. Hou, S. Chen, and C.-P. Yu, “A microbial fuel cell driven capacitive deionization technology for removal of low level dissolved ions,” *Chemosphere*, vol. 91, no. 5, pp. 623–628, Apr. 2013.
- [96] C. Zhang, K. B. Hatzell, M. Boota, B. Dyatkin, M. Beidaghi, D. Long, W. Qiao, E. C. Kumbur, and Y. Gogotsi, “Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes,” *Carbon*, pp. 1–10, May 2014.
- [97] K. B. Hatzell, E. Iwama, A. Ferris, B. Daffos, K. Urita, T. Tzedakis, F. Chauvet, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes,” *Electrochemistry Communications*, vol. 43, pp. 18–21, Jun. 2014.
- [98] J. Kuipers and S. Porada, “Wireless desalination using inductively powered porous carbon electrodes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 120, pp. 6–11, Dec. 2013.
- [99] S.-M. Jung, J.-H. Choi, and J.-H. Kim, “Application of capacitive deionization (CDI) technology to insulin purification process,” *Separation and Purification Technology*, vol. 98, no. C, pp. 31–35, Sep. 2012.
- [100] S.-J. Kim, J.-H. Choi, and J.-H. Kim, “Removal of acetic acid and sulfuric acid from biomass hydrolyzate using a lime addition–capacitive deionization (CDI) hybrid process,” *Process Biochemistry*, vol. 47, no. 12, pp. 2051–2057, Dec. 2012.
- [101] S. Loeb and S. Sourirajan, “High flow porous membranes for separating water from saline solutions,” US 3,133,132A, 12-May-1964.
- [102] L. P. Seed, D. D. Yetman, Y. Pargaru, and G. S. Shelp, “THE DESEL SYSTEM – CAPACITIVE DEIONIZATION FOR THE REMOVAL OF IONS FROM WATER,” *Water Environment Foundation*, pp. 1–9, Sep. 2006.
- [103] K. Christen, “Desalination technology could clean up wastewater from coal-bed methane production,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 639–639, Feb. 2006.
- [104] E. Driessen, “Desalination Cooling Water with CapDI,” presented at the Voltea Water, 2010, pp. 1–18.
- [105] M. Mossad, W. Zhang, and L. Zou, “Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location,” *DES*, pp. 1–7, Jun. 2012.
- [106] I. Villar, S. Roldan, V. Ruiz, M. Granda, C. Blanco, R. Menéndez, and R. Santamaría, “Capacitive Deionization of NaCl Solutions with Modified Activated Carbon Electrodes,” *Energy Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3329–3333, Jun. 2010.
- [107] P. Díaz Baizán, “Materiales de carbono para desalinización de aguas mediante desionización capacitiva,” National Coal Institute, Oviedo, 2012.
- [108] F. A. Posey and T. Morozumi, “Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes,” *J.*

- Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 2, pp. 176–184, Feb. 1966.
- [109] B. van Limp, “Performance relations in Capacitive Deionization systems,” Wageningen University, Wageningen, 2010.
- [110] N. Bertrand, O. Briat, J. M. Vinassa, J. Sabatier, and H. El Brouji, “Porous electrode theory for ultracapacitor modelling and experimental validation,” presented at the Vehicle Power and Propulsion Conference, 2008. VPPC '08. IEEE IS - SN - VO -, 2008, pp. 1–6.
- [111] P. Sharma and T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors,” *Energy Conversion and Management*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, Dec. 2010.
- [112] R. de Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects,” *Electrochimica Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751–780, 1963.
- [113] L. Du, “Study on Supercapacitor Equivalent Circuit Model for Power Electronics Applications,” *IEEE Trans. Power Electron.*, pp. 1–4, Dec. 2009.
- [114] R. Niu and H. Yang, “Modeling and Identification of Electric Double-Layer Supercapacitors,” *ICRA Communications*, pp. 1–4, Feb. 2011.
- [115] R. L. Spyker and R. M. Nelms, “Classical equivalent circuit parameters for a double-layer capacitor,” *Aerospace and Electronic Systems, IEEE Transactions on*, vol. 36, no. 3, pp. 829–836, Jul. 2000.
- [116] P. Díaz, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, “Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions,” *DES*, vol. 344, no. C, pp. 396–401, Jul. 2014.
- [117] I. Villar, “Materiales de carbono de alta superficie para almacenamiento de energía y desalinización de agua,” Universidad de Oviedo, 2010.
- [118] I. Cordero Orille, “Aportaciones al proceso de desalinización mediante la recuperación energética entre módulos de desionización capacitiva,” Universidad de Oviedo, 2012.
- [119] Y. Xiong, S. Sun, H. Jia, P. Shea, and Z. John Shen, “New Physical Insights on Power MOSFET Switching Losses,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 24, no. 2, pp. 525–531, Feb. 2009.
- [120] V. F. Pires and J. F. A. Silva, “Teaching nonlinear modeling, simulation, and control of electronic power converters using MATLAB/SIMULINK,” *Education, IEEE Transactions on*, vol. 45, no. 3, pp. 253–261, 2002.
- [121] K. Mino, J. Rico, and E. Barrera, “Modelling and simulation of power electronic converters using the component connection model,” *Circuits and Systems, 2009. MWSCAS '09. 52nd IEEE International Midwest Symposium on*, pp. 921–928, 2009.
- [122] A. Pernía, F. J. Alvarez-González, J. Díaz, P. Villegas, and F. Nuño, “Optimum Peak Current Hysteresis Control for Energy Recovering Converter in CDI Desalination,” *Energies*, vol. 7, no. 6, pp. 3823–3839, Jun. 2014.
- [123] V. F. Zaitsev and A. D. Polyinin, *Handbook of Exact Solutions for Ordinary Differential Equations*. CRC Press, 2002.
- [124] A. M. Pernía, F. J. Alvarez-González, M. A. J. Prieto, J. A. Martín-Ramos, and F. Nuño, “Low power DC/DC converter for energy recovery in CDI Systems”, XXI Seminario Anual de Automática, Electrónica Industrial e Instrumentación, Tangier, Jul. 2014.
- [125] A. M. Pernía, F. J. Alvarez-Gonzalez, M. A. J. Prieto, P. J. Villegas, and F. Nuno, “New Control Strategy of an Up–Down Converter for Energy Recovery in a CDI Desalination System,” *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 29, no. 7, pp. 3573–3581, 2014.
- [126] A. M. Pernía, F. J. Alvarez-Gonzalez, M. A. J. Prieto, P. J. Villegas, and F. Nuno, “New Control Strategy of an Up–Down Converter for Energy Recovery in a CDI Desalination System,” *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 29, no. 7, pp. 3573–3581, 2014.

9-10

Acrónimos y símbolos

9 Acrónimos.

A.I.E.	Agencia Internacional de la Energía
B.D.M	Modelo doble capa
B.M.	Batch Mode
C.B.M.	Coal Bed Methane
C.D.I.	Capacitive De-Ionization
D.M.A.C.	Dimetilacetamida
D.C.	Direct Current
E.D.	Electrodiálisis
E.D.R.	Electrodiálisis reversible
E.D.I.	Electrodesionización
E.D.O.	Ecuaciones Diferenciales Ordinarias
F.A.O.	Food and Agriculture Organization for the United Nations
F.T.C.	Flow-Trough Capacitor
G.O.R.	Gain Output Ratio
H.E.X.F.E.T.	Hexagonal shape MOSFET
I.E.A.	International Energy Agency
I.F.P.R.I.	International Food Policy Research Institute
I.N.C.A.R	Instituto Nacional del Carbón
I.H.P.	Inner Helmholtz Plane
M.C.D.I.	Desionización capacitiva con membranas
M.E.D	Multiple Effect Distillation
M.E.D.-T.V.C	Multiple Effect Distillation -Thermo vapor compression
M.E.D.-V.C	Multiple Effect Distillation -Vapor Compression
M.S.F	Multi-Stage Flash
M.V.C.D.	Mechanical Vapor Compression Distillation
M.W.C.O.	Molecular Weight Cut-Off
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
N.F.	Nano-Filtración
O.C.D.E.	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
O.H.P	Outer Helmholtz Plane
P.E.T.	Polietileno
p.p.m.	Partes por millón
P.V.D.F.	Fluoruro de polivinilideno
R.O.	Reverse Osmosis
S.P.M.	Single Pass Mode
T.D.S.	Total Dissolved Solids
T.V.C.D..	Thermo Vapour Compression Distillation
V.C.D	Vapor Compression Distillation
W.R.	Water Recovery ratio
W.S.I.	Water Stress Index
W.B.C.S.D	World Business Council for Sustainable Development

10 Símbolos.

Capítulo 5	
$V_C(t), i_L(t)$	Voltaje de un condensador y corriente en la bobina en función del tiempo.
i_{Lmin}, i_{Lmax}	Valores mínimo y máximo de la corriente que circula por la bobina.
$V_{C1}(t), V_{C2}(t)$	Voltajes del condensador de entrada y de salida respectivamente en f. del tiempo.
t_{on}, t_{off}	Instantes de tiempo en los que se producen las conmutaciones que definen las duraciones de cada semiciclo de un ciclo del convertidor DC/DC.
t_{ON}, t_{OFF}	Duración del primer y segundo semiciclo de un ciclo del convertidor DC/DC.
C_1, C_2	Condensadores de entrada y de salida respectivamente.
t_{ONi}, t_{OFFi}	Duración del primer y segundo semiciclo del ciclo i del convertidor DC/DC.
V_{C1i}, V_{C2i}	Voltajes de los condensadores tras el ciclo i de convertidor en condiciones ideales (sin pérdidas). Sucesión de valores discretos.
V_{C1_0}, V_{C2_0}	Voltajes iniciales absolutos en los condensadores de entrada y salida repectivam.
$\Delta E_i^{C1}, \Delta E_i^{C2}$	Diferencia de energía en los condensadores tras el ciclo i en condiciones ideales.
$i_{L1}(t), i_{L2}(t)$	Corriente en la bobina en el primer y segundo semiciclo de un ciclo, respectivam.
E_{RS}^{C1}, E_{RS}^{C2}	Energía de pérdidas de conducción en los condensadores.
$E_{RSi}^{C1}, E_{RSi}^{C2}$	Energía de pérdidas de conducción en los condensadores en el ciclo i.
$E_{RPi}^{C1}, E_{RPi}^{C2}$	Energía de pérdidas por fugas en los condensadores en el ciclo i.
$E_{Toti}^{C1}, E_{Toti}^{C2}$	Energía de pérdidas totales en los condensadores en el ciclo i.
$\Delta E_{Corregidoi}^{C1}, \Delta E_{Corregidoi}^{C2}$	Diferencia de energía en los condensadores tras el ciclo i contando con pérdidas de conducción y de fugas.
$V_{C1_{i+1}}^*, V_{C2_{i+1}}^*$	Voltajes de los condensadores tras el ciclo i de convertidor teniendo en cuenta las pérdidas de conducción y fugas. Sucesión de valores discretos.
$V_{C1_0}^*, V_{C2_0}^*$	Voltajes iniciales absolutos en los condensadores.
t_{rise}, t_{fall}	Tiempos de subida y de bajada de las conmutaciones en el MOSFET.
E_K	Energía de pérdidas de una conmutación.
V_{Switch}	Voltaje a la que se produce la conmutación (voltaje DS del MOSFET).
i_{Switch}	Corriente a la que se produce la conmutación.
$E_{Ki}^{M1 ON}, E_{Ki}^{M1 OFF}$	Energía de pérdidas por conmutación en: MOSFET 1 cuando cambia a ON/OFF en el ciclo i.
$E_{Ki}^{M2 ON}, E_{Ki}^{M2 OFF}$	Energía de pérdidas por conmutación en: MOSFET 2 cuando cambia a ON/OFF en el ciclo i.
$E_{Ki}^{M1 Total}, E_{Ki}^{M2 Total}$	Suma para cada MOSFET de sus pérdidas cuando cambian a ambos estados en el ciclo i.
$\Delta E_{Finali}^{C1}, \Delta E_{Finali}^{C2}$	Diferencia de energía en los condensadores tras el ciclo i contando con pérdidas de conducción, de fugas y de conmutación.
$V_{C1_{i+1}}^{**}, V_{C2_{i+1}}^{**}$	Voltajes de los condensadores tras el ciclo i de convertidor teniendo en cuenta las pérdidas de conducción, de fugas y de conmutación. Sucesión de valores discretos.
$V_{C1_0}^{**}, V_{C2_0}^{**}$	Voltajes iniciales absolutos en los condensadores.
E_{Cedida}^{C1}	Energía cedida por el condensador de entrada C_1 .

$E_{RS}^{Total}(\%)$	Porcentaje de pérdidas energéticas de conducción respecto a la energía cedida por el condensador de entrada C_1 .
$E_{RP}^{Total}(\%)$	Porcentaje de pérdidas energéticas por fugas respecto a la energía cedida por el condensador de entrada C_1 .
$E_K^{Total}(\%)$	Porcentaje de pérdidas energéticas por conmutación respecto a la energía cedida por el condensador de entrada C_1 .
$E_{No_transfer}^{Total}$	Energía no transferida.
$E_{Pérdidas}^{Total}(\%)$	Porcentaje total de pérdidas energéticas respecto a la energía cedida por el condensador de entrada C_1 .
η	Rendimiento energético.
τ	Constante de tiempo igual al producto $R \cdot C$ (resistencia * capacidad).
$\delta V_{M_1 \rightarrow ON}, \delta V_{M_2 \rightarrow OFF}$	Diferencia de voltaje entre el estado antes y después de la conmutación de: MOSFET 1 cambia a ON, MOSFET 2 cambia a OFF (respectivamente)
$\delta V_{M_1 \rightarrow OFF}, \delta V_{M_2 \rightarrow ON}$	Diferencia de voltaje entre el estado antes y después de la conmutación de: MOSFET 1 cambia a OFF, MOSFET 2 cambia a ON (respectivamente)
V_{10}, V_{20}	Voltajes iniciales absolutos en los condensadores de entrada y salida respectivam.
$v_{C1ON_j}(t), i_{LON_j}(t)$	Funciones solución del sistema de ecuaciones diferenciales para el primer semiciclo del ciclo j del convertidor DC/DC.
$V_{C2ON_j}(t)$	Función decaimiento exponencial del voltaje del condensador de salida durante el primer semiciclo del ciclo j .
$v_{C2OFF_j}(t), i_{LOFF_j}(t)$	Funciones solución del sistema de ecuaciones diferenciales para el segundo semiciclo del ciclo j del convertidor DC/DC.
$V_{C1OFF_j}(t)$	Función decaimiento exponencial del voltaje del condensador de entrada durante el segundo semiciclo del ciclo j .
$V_{C1_n}(t), V_{C2_n}(t)$	Funciones generales definidas analíticamente en todo el ciclo n para los condensadores de entrada y de salida respectivamente.
i_{L1_n}, i_{L2_n}	Equivalentes a $i_{LON_j}(t)$ e $i_{LOFF_j}(t)$ respectivamente ($j \equiv n$).
$I_{L_n}(t)$	Función general definida analíticamente en todo el ciclo n para la corriente en la bobina.
Capítulo 5	
$\varphi(t)$	Función relación de energías a partir de la que se deduce la corriente óptima de carga teniendo en cuenta sólo el condensadore de entrada C_1 .
$\varphi^*(t)$	Aproximación de $\varphi(t)$
i_{LOPT}^*	Corriente máxima de histéresis que hace mínima la función $\varphi^*(t)$.
κ^*	Constante de proporcionalidad de valor $\sqrt{\frac{3}{R_S \cdot R_P}}$ tal que: $i_{LOPT}^* = v_c(0) \cdot \kappa^*$
φ^*_{MIN}	Valor mínimo de φ^* .
i_α	Corriente óptima aproximada teniendo en cuenta los dos condensadores. $i_\alpha = \sqrt{\frac{3(V_{C1}^2 + V_{C2}^2)}{R_S \cdot R_P}}$
$\psi_n(t)$	Función relación de energías a partir de la cual se halla el mínimo de pérdidas respecto de la energía transferida por el condensador de entrada.
i_ψ	Corriente óptima real que hace mínima la función ψ_n .

11-12

Índices de tablas y figuras

11 Índice de tablas.

Tabla 1.1	Agua virtual embebida en diversos productos de uso común. Datos extraídos de [6] [7] y de la UN-Water de Naciones Unidas www.unwater.org .	pág. 10
Tabla 1.2	Cantidad de agua necesaria para producir un kWh de energía eléctrica según el tipo de fuente de energía y del sistema de refrigeración que incorpore.	pág. 11
Tabla 1.3	Incremento del consumo de energía y del agua virtual que representa su producción.	pág. 12
Tabla 1.4-a	Clasificación de las aguas en cuanto a sólidos disueltos. Los métodos de desalación generan desde agua potable a ultrapura, dependiendo del uso final del agua. Como producto de desecho se genera salmuera.	pág. 15
Tabla 1.4-b	Comparativa de los principales métodos para la desalación de agua.	pág. 32
Tabla 1.5-a	Teorías clásicas para la doble-capa eléctrica. Las modernas teorías de CDI/MCDI toman base en estas teorías clásicas aplicándolas y ampliándolas específicamente según la geometría y particularidades de los materiales que configuran los electrodos (continúa en la Tabla 1.5-b).	pág. 42
Tabla 1.5-b	Continuación de la Tabla 1.5-a.	pág. 43
Tabla 1.6	Algunas de las principales patentes relacionadas con la desionización capacitiva.	pág. 48
Tabla 1.7	Algunas referencias de aplicación CDI en contexto industrial o pre-industrial en el que se exhiben prototipos más o menos completos.	pág. 51
Tabla 2.1	Características principales del carbono activo usado como recubrimiento en la celda CDI utilizada en este trabajo. Las dos columnas de datos ilustran la disminución de la porosidad debido al procedimiento de preparación del carbono para su deposición en el electrodo (datos tomados de [106]).	pág. 60
Tabla 2.2	Las características eléctricas de los electrodos varían dependiendo de cómo se realiza el electrodo. Los datos de esta tabla, adaptada de [107], recogen dos tipos de electrodos realizados con el mismo material de carbono activo utilizado en esta tesis. El formato de electrodo que se usamos en este trabajo es el tipo "placa".	pág. 61
Tabla 2.3	Lectura del código de identificación de los experimentos de carga-descarga registrados.	pág. 78
Tabla 2.4	Parámetros eléctricos obtenidos para el módulo o celda CDI en relación a las configuraciones estudiadas.	pág. 81
Tabla 2.5	Capacidad específica C_{ϵ} estimada a partir de las mediciones hechas en configuraciones de dos placas. La capacidad de la celda es la media de los tres valores correspondientes a cada distancia d entre electrodos para la concentración dada.	pág. 83
Tabla 2.6	Resultados más relevantes de desalación conseguida en disoluciones de NaCl mediante el empleo de CDI con electrodos basados en materiales de carbono (Tomada de [59]). Encuadrado en rojo dos referencias que usan un material como el empleado en este trabajo (Norit DLC Super 50).	pág. 94
Tabla 2.7	Temporización de los ciclos de carga-descarga realizados sobre la celda CDI experimental y aplicados en los test de desalación estáticos.	pág. 96
Tabla 2.8	Ejemplo de los datos que se obtienen de los análisis de muestras, en este caso, de dos test de tipo continuo de 7 minutos de duración cada uno. Como se puede observar, para cada test se toman y analizan 3 muestras durante la carga —a intervalos de un minuto— tras lo cual se deja la celda en circuito abierto durante dos minutos y se toma otra muestra, para finalmente hacer corto durante otros dos minutos y recoger una nueva muestra. Adicionalmente se recogen muestras del total que se ha hecho circular y una del agua de limpieza.	pág. 97

Tabla 2.9	Estimación de la eficiencia electrónica y la retención relativa a la masa y superficie del electrodo. En rojo se han marcado resultados de test que parecen indicar que hay otros fenómenos implicados en la desalación además de la carga eléctrica en la celda. Valores de la eficiencia de carga eléctrica menores que uno significan que un electrón ha podido retener a más de un ión, situación imposible. En el caso ideal la eficiencia es 1, y en realidad siempre es mayor o mucho mayor que 1.	pág. 105
Tabla 2.10	Extracto de la Tabla 2.9, de la que se han seleccionado los resultados que muestran eficiencia electrónica mayor que uno. Nótese que los resultados de experimentos a la misma concentración inicial c_0 , aún a separaciones distintas d , arrojan resultados muy similares (se han resaltado en la tabla con color)	pág. 106
Tabla 2.11	Estimación de la capacidad desionizadora de los electrodos. Para distintas concentraciones dentro del rango estudiado, en la tabla se muestran la eficiencia electrónica de carga (electrones/ión), la retención respecto a la masa del electrodo (la cantidad recubrimiento activo) y la retención relativa a la superficie del electrodo (en miligramos de sal retenidos por gramo y metro cuadrado respectivamente).	pág. 106
Tabla 2.12	Valores de retención informados en la referencia [107] para electrodos del mismo tipo que los empleados en este trabajo. Estos valores son mucho mayores de los obtenidos que los obtenidos en los experimentos de este trabajo.	pág. 107
Tabla 2.13	Comparación de los resultados de desalación obtenidos preliminarmente en esta tesis (fondo verde) con un conjunto de los más significativos que se encuentran en la bibliografía especializada (ver Tabla 2.6).	pág. 108
Tabla 2.14	Experimentos cuyas muestras se procesaron por el método de secado y pesado de volúmenes precisos del agua. Se probaron variaciones sobre la corriente de carga (i_c) y el voltaje de la celda (V_c). En rojo, resultados imposibles de explicar sin la intervención de mecanismos paralelos a CDI (reacciones redox).	pág. 111
Tabla 2.15	Resumen de indicadores de desalación aceptables de los experimentos de la Tabla 2.14.	pág. 112
Tabla 4.1	Parámetros del circuito simulado mostrado en la Figura 4.2.	pág. 144
Tabla 4.2	Balance de pérdidas y rendimiento de la transferencia energética simulada y representada en la Figura 4.3. Nótese el bajo porcentaje de pérdidas en conmutación.	pág. 145
Tabla 4.3	Independencia de las pérdidas porcentuales con la capacidad. Linealidad del tiempo de transferencia con la capacidad.	pág. 146
Tabla 4.4	Variación del rendimiento con R_p . Se ha usado $i_{L_{max}}=5,5A$	pág. 146
Tabla 4.5	Variación del rendimiento con $i_{L_{max}}$. El rendimiento máximo se consigue dentro de un intervalo de valores de corriente para el que las pérdidas de fugas son aproximadamente iguales a las de conducción. El tiempo de transferencia o el estrés en los MOSFET puede determinar la adopción de uno u otro valor de corriente dentro del margen que da rendimiento máximo.	pág. 147
Tabla 4.6	Cálculos que se realizan en un ciclo en el modelo continuo	pág. 158
Tabla 4.7	Funciones calculadas para el ciclo-j	pág. 158
Tabla 4.8	Valores de rendimiento y pérdidas detalladas calculados con el algoritmo basado en el modelo continuo, o modelo 2.	pág. 164
Tabla 4.9	Balance de pérdidas y rendimiento de la transferencia energética simulada con el modelo continuo y representada en la Fig. 4.14. Estos resultados son comparables a los que arroja la simulación del mismo sistema con el modelo discreto presentados en la Tabla 4.2.	pág. 165
Tabla 4.10	Sistemas simulados para comparar las pérdidas predichas por los modelos discreto (o modelo 1) y continuo (o modelo 2) respecto a la variación de la resistencia serie R_s y para diferentes corrientes máximas de histéresis. Las diferencias porcentuales entre los modelos están calculadas refiriendo el resultado del modelo 1 al del 2 según la expresión (4.72).	pág. 171

Tabla 4.11	Valores de rendimiento y pérdidas detalladas calculados con el algoritmo basado en el modelo continuo para un sistema testeado con el convertidor real y supercondensadores. El rendimiento medido en el test con el convertidor presentó un valor de cerca del 64. Los experimentos entorno a este resultado han sido publicados en [122].	pág. 176
Tabla 5.1	Diferencia entre la corriente óptima predicha mediante $i_{L_{OPT}}^*$ y la físicamente posible cuando el condensador de entrada está próximo a agotarse.	pág. 188
Tabla 5.2	Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las Figs. 5.5-a y 5.5-b. Se ha utilizado la corriente $i_{L_{OPT}}^*$ dada por (5.10) que predice la corriente óptima teniendo en cuenta sólo el condensador de entrada.	pág. 190
Tabla 5.3	Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las Figs. 5.6-a y 5.6-b. Se ha utilizado la corriente que iguala las pérdidas en conducción y fugas para los dos condensadores en cada ciclo dada por (5.21).	pág. 191
Tabla 5.4	Rendimiento global y pérdidas del sistema simulado que muestran las Figs. 5.7-a y 5.7-b. Se ha utilizado la corriente que iguala las pérdidas en conducción y fugas para los dos condensadores en cada ciclo dada por (5.21) pero sobre el modelo continuo que calcula la evolución de los voltajes utilizando las soluciones de las ecuaciones diferenciales en cada ciclo de la transferencia. Como se ve, el rendimiento total es un poco menor que el mostrado en la simulación con el modelo discreto (Tabla 5.3) pero sigue verificándose la aproximada igualdad de pérdidas de fugas y conducción.	pág. 192
Tabla 5.5	Valores de circuito para el cálculo de $\psi_n(t)$ en las Figuras 5.9-a/b/c a 5.12-a/b/c.	pág. 200
Tabla 5.6	Resultados del cálculo de ψ_n para los tres casos mostrados en las figuras 5.15, 5.16 y 5.18.	pág. 206
Tabla 5.7	Resultados de varias simulaciones en las que se calcula la diferencia de pérdidas que supondría un distanciamiento de la corriente óptima de +- 25%.	pág. 209
Tabla 5.8	Resultados de simulación con las corrientes óptimas definidas por i_ψ e i_α . Para el caso de i_ψ se ha simulado tres veces empleando distintas resoluciones en el algoritmo que encuentra el valor de i_ψ y recalculando su valor cada 20 ciclos de convertidor. Nótese cómo las diferencias en el rendimiento y pérdidas calculadas a valores de resolución de i_ψ dispares muestran diferencias despreciables. Son muy pequeñas también las diferencias con el cálculo realizado utilizando la definición de corriente i_α .	pág. 211
Tabla 5.9	Previsión teórica y resultados prácticos de los test realizados con el convertidor DC/DC.	pág.221
Tabla 5.10	Comparación de los resultados teóricos usando varias corrientes constantes frente al uso de la corriente óptima i_α . También se incluyen los resultados de los test realizados con el convertidor y presentados en la Tabla 5.9. Nótese cómo, en el test realizado a 2,4 A (rendimiento 60,9%) se supera la máxima corriente óptima (1,8 A) en más de un 33% y sin embargo el rendimiento teórico sólo se reduce menos de un 2,5% (63,26%-60,90%=2,36%). Cuando se utiliza la corriente constante que equivale a la máxima teórica según i_α en cada caso, los rendimientos apenas disminuyen un 0,25%.	pág. 222
Tabla 7.2.1	Dispersión de las medidas de concentración realizadas mediante series de pesadas del residuo seco. Para concentraciones de 0,3 a 0,6 puede asumirse un 0,5% de desviación, mientras que para el rango 0,1 a 0,2 M el error sube al 0,7%.	pág. 237
Tabla 7.3.1	Cálculo de λ_1 y λ_2 para tres sistemas diferentes.	pág. 241
Tabla 7.3.2	Diferencia en las constantes de tiempo según se tenga en cuenta o no R_p , la resistencia de fugas del condensador.	pág. 245
Tabla 7.3.3	Cálculo de λ_1 y λ_2 en función de R_p .	pág. 245

12 Índice de figuras.

12.1 Capítulo 1.

Figura 1.1	Solo el 0,5% del agua dulce del mundo permanece en estado líquido. En su vasta mayor parte se encuentra en acuíferos subterráneos.	pág. 4
Figura 1.2-a	Disponibilidad de agua dulce renovable en el mundo por países.	pág. 5
Figura 1.2-b	WSI: Water Stress Index. Este coeficiente o índice mide la relación entre el agua utilizada procedente del sistema hidrológico natural y el total de agua renovable disponible..	pág. 6
Figura 1.3	Niveles de escasez hídrica mundial.	pág. 7
Figura 1.4	Uso del agua en el mundo por sector y zona geográfica.	pág. 8
Figura 1.5	Evolución del uso del agua por sector (a,b,c) y de la capacidad de los reservorios artificiales construidos (d) con predicciones para el año 2025. La diferencia entre el agua extraída y la que finalmente se consume muestra que una gran cantidad de agua se desperdicia	pág. 9
Figura 1.6	Evolución estimada de la producción de energía eléctrica mundial hasta el año 2035 (Fuente A.I.E).	pág. 12
Figura 1.7	Histórico de consumo de combustibles y evolución estimada a 2035 (Fuente A.I.E).	pág. 12
Figura 1.8	Agua extraída mundialmente según origen y sector (FAO Aquastat).	pág. 13
Figura 1.9	Tasas de crecimiento de población en el mundo previstas para 2080.	pág. 13
Figura 1.10	Métodos más utilizados para la desalación de agua en el mundo. Datos tomados de DeSalData/Global Water Intelligence.	pág. 15
Figura 1.11	Esquema de funcionamiento de una planta MSF. Las temperaturas y presiones son decrecientes a partir de las máximas, T_1 y P_1 ($T_1 > T_2 > \dots > T_j$; $P_1 > P_2 > \dots > P_j$).	pág. 17
Figura 1.12	Esquema del funcionamiento de la destilación de múltiple efecto (MED) en configuración de evaporadores horizontales. En el primer efecto se inyecta el vapor externo se condensa en los intercambiadores, generando más vapor a partir del agua de aporte que se condensa en los intercambiadores de los siguientes efectos, produciendo el destilado del agua salina.	pág. 19
Figura 1.13	Elementos de una planta de destilación por compresión mecánica de vapor (MVCD).	pág. 21
Figura 1.14	Esquema de un conjunto de celdas de desionización mediante electrodiálisis. Puede verse un video enormemente ilustrativo del funcionamiento de la electrodiálisis en http://www.gewater.com/products/electrodialysis-reversal-edr.html (accedido 2013).	pág. 24
Figura 1.15	Principio de la ósmosis y la ósmosis invertida.	pág. 25
Figura 1.16	Membrana de arrollamiento en espiral para plantas de ósmosis inversa. El agua salina o de aporte entra coaxialmente por la base del arrollamiento y va siendo filtrada generándose un flujo helicoidal de agua permeada hacia el interior del arrollamiento, donde es evacuada al tubo central, que tiene unos orificios a tal efecto. Para ver una animación de su funcionamiento consultar http://www.gewater.com/artifacts/media/spiralwound_container.html (GE-Water, accedido en 2013).	pág. 26
Figura 1.17	Disposición típica de las membranas en una planta de ósmosis inversa de alta producción. La presión hidrostática que habitualmente imprime la bomba al agua de aporte —marina o salobre— está entre 60 y 80 atmósferas. La separación que tiene lugar en las membranas se esquematiza en la Fig. 1.16.	pág. 27
Figura 1.18	Selectividad de las membranas según el proceso de filtración.	pág. 28
Figura 1.19	Tamaños de diversas sustancias y partículas que pueden encontrarse como contaminantes y procesos de filtración indicando el rango de tamaños para el que son aptos. Se indica también la masa atómica en Daltons que corresponde aproximadamente con cada tamaño.	pág. 28

Figura 1.20	Esquema de sistema solar para destilación. El efecto invernadero que se produce dentro del depósito donde permanece remansada el agua produce la evaporación parcial que se condensa en la cubierta superior inclinada y expuesta externamente al efecto del viento. El agua destilada se recoge mediante un conducto que discurre anexo a la cubierta.	pág. 30
Figura 1.21	Estructuras de clatratos denominados sI, sII y sH usados en desalación. Los vértices de cada estructura corresponden a moléculas de agua y en cada subestructura constituyente se encierra una molécula del hidrocarburo huésped. Las fuerzas que mantienen los clatratos son los puentes de hidrógeno que se dan entre las moléculas de agua y las fuerzas de Van del Waals que introduce el hidrocarburo.	pág. 31
Figura 1.22	Esquema del proceso de desalación por formación de hidratos.	pág. 32
Figura 1.23	Evolución de la capacidad desaladora mundial instalada entre los años 1980 y 2010 (DesalData). De las dos categorías principales de desalación es evidente la predominancia de los métodos de membrana.	pág. 33
Figura 1.24	El mar provee la mayor proporción de agua de aporte en los procesos de desalación instalados (2012 DeSalData). Nótese la baja cifra de uso de aguas residuales (5,7 % del total) y salmueras (0,2 %), lo que indica que el reuso/reciclaje de este tipo de aguas en la desalación es sustancialmente mejorable.	pág. 34
Figura 1.25	Histórico y previsiones de crecimiento del mercado de desalación mundial (GWI/Desaldata).	pág. 34
Figura 1.26	Esquema de la adsorción de iones durante la polarización de las placas-electrodo. Las flechas azules indican la dirección del flujo de agua. Aniones y cationes son retenidos parcialmente en el recubrimiento activo de las placas-electrodo, generándose un flujo de salida de menor salinidad. En el recuadro: detalle de la adsorción de contra-iones y expulsión o desorción de co-iones en la porosidad del recubrimiento activo del cátodo.	pág. 36
Figura 1.27	Diagrama de un sistema de desionización basado en CDI con recuperación energética y caudal continuo. Cuando una celda o módulo CDI está en la fase de regeneración, otro módulo se encuentra en fase de purificación, transfiriéndole la energía acumulada (ver capítulo 3 para más detalles).	pág. 37
Figura 1.28	Esquema del funcionamiento de MCDI, donde se muestra el sistema compuesto por dos celdas en paralelo. Durante la fase de desionización (a) se produce la adsorción de iones en la zona activa a través de las membranas selectivas. En la fase de regeneración (b) se invierte el voltaje de los electrodos consiguiendo la expulsión o desorción de los iones previamente adsorbidos. Las membranas evitan que durante la fase de regeneración se adsorban iones de signo opuesto en los electrodos.	pág. 38
Figura 1.29	Curva de electrocapilaridad (a) cuya derivada primera respecto del voltaje da la densidad de carga superficial (b) en la interfase. La derivada segunda (c) representa la capacidad superficial. En (d) se muestran las curvas electrocapilares de un electrodo de mercurio con distintos electrolitos en disolución acuosa.	pág. 40
Figura 1.30	Disposición de la doble-capa según el modelo de Helmholtz y distancia X_H que define la capacidad C_H del condensador equivalente. Este modelo también se denomina de doble capa rígida.	pág. 41
Figura 1.31-a	Modelo de Gouy-Chapman. La densidad de carga iónica en la capa difusa está descrita por la ecuación de Poisson-Boltzman.	pág. 42
Figura 1.31-b	Modelo de Stern. Combina los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman e introduce el plano externo de Helmholtz.	pág. 42
Figura 1.31-c	Modelo de Grahame. Introduce el grado de solvatación de los iones como factor de adsorción específica que a su vez define el plano interno de Helmholtz.	pág. 43
Figura 1.31-d	Modelo de Bockris, Devanathan y Müller. Añade el comportamiento del disolvente como especie dipolar que interacciona con las especies iónicas. Redefine el plano interno de Helmholtz.	pág. 43
Figura 1.32.	Representación termodinámica de un sistema de desionización. La entropía del sistema disminuye tras la desionización y es necesario aportar la energía E para que el proceso tenga lugar, aumentando de esta manera la energía libre ΔG del sistema tras la desionización.	pág. 45

- Figura 1.33** Energía para desionizar una disolución de NaCl en función de la concentración inicial y de la eficiencia de carga/descarga del condensador (η) a que equivale el proceso CDI. En el cálculo se supone una concentración del agua desionizada de salida de 300 mg/litro y una ratio de recuperación de 0,8. Incluso a eficiencias moderadas, del 70%, el proceso sería energéticamente más barato que la ósmosis inversa para concentraciones de hasta 5.000 mg/litro. pág. 47
- Figura 1.34** Energía específica de desionización mediante CDI en función de la concentración de NaCl a diferentes voltajes en comparación con la ósmosis inversa para agua salobre y marina. pág. 48

12.2 Capítulo 2.

- Figura 2.1** Placa de grafito con recubrimiento activo de carbono activado nano-poroso (enmarcado en el recuadro a trazos) que se utiliza como electrodo CDI en este trabajo. El recubrimiento se realiza por ambas caras de la placa y por tanto la cara posterior es igual a la mostrada. pág. 57
- Figura 2.2** Agrupación de electrodos en la celda CDI experimental, que se disponen como una baraja (a- en perspectiva, b- vista lateral). El número n de placas/electrodos y su separación d determinan una geometría posible. La conexión eléctrica se hace en los electrodos exteriores del conjunto, siendo equivalente éste a una combinación serie de condensadores. pág. 58
- Figura 2.3-a/b** Placa-electrodo utilizado en los primeros test, en el que el colector de corriente de cobre está unido al lomo superior de la placa. Esta placa no tiene ningún tratamiento pasivante de la superficie del grafito no recubierta. En el detalle de la derecha se muestran marcas de oxidación del ánodo. pág. 62
- Figura 2.4** Placas-electrodo que portan los colectores de corriente de cobre unidos al grafito. El perfil del cobre puede verse a través del polímero aislante azul que los recubre. La foto corresponde al proceso de curado del polímero aislante en un horno de baja temperatura. pág. 62
- Figura 2.5** Celda CDI experimental con la primera urna realizada. Esta primera urna es abierta por arriba y no permite la inmersión total de los electrodos ni es posible hacer circular un caudal por la misma. pág. 64
- Figura 2.6** Celda CDI experimental construida entorno a la segunda urna pág. 64
- Figura 2.7** Los electrodos colocados en los soportes ranurados. El brillo que se aprecia en el sustrato de grafito corresponde a la capa pasivante de resina. pág. 65
- Figura 2.8** Una vez colocados en los soportes ranurados, los espacios muertos se cubren con láminas adicionales de metacrilato de distintos grosores. pág. 65
- Figura 2.9** Vista superior de la celda CDI estanca con la tapa superior cerrada. Los terminales de conexión están encintados con teflón que los hace pasar con ajuste a través de orificios realizados en la tapa. Las mariposas aseguran el cierre presionando la tapa, que lleva una junta tórica perimetral que ajusta contra el perfil superior de la urna. pág. 65
- Figura 2.10** Despiece de la segunda urna construida para la celda CDI. pág. 66
- Figura 2.11-a** Simulación del caudal a través de la celda CDI realizada con el paquete SolidWorks. Se ha supuesto un flujo volumétrico de entrada de 5 cc/s y una presión a la salida igual a la atmosférica. pág. 67
- Figura 2.11-b** Simulación del caudal a través de la celda CDI. Detalle a la entrada del caudal en la celda, cuya parte superior experimenta cierta turbulencia. pág. 67
- Figura 2.11-c** Simulación del caudal a través de la celda CDI. Detalle del paso del agua entre las placas y a través del colector inferior que hace converger la geometría plana del flujo entre las placas con la geometría cilíndrica del orificio de salida. pág. 68
- Figura 2.11-d** Simulación caudal a través de la celda CDI. Detalle del colector inferior, donde tiene la salida el flujo. pág. 68
- Figura 2.12** La celda CDI experimental configurada para recircular su contenido. pág. 69

Figura 2.13	Esquema de una botella o frasco de Mariotte. 1-Recipiente. 2-Tubo extraíble mediante ajuste deslizante hermético al agujero central del tapón. 3-Tapón que hermetiza el recipiente. 4-Orificio de salida. El caudal saliente sólo depende de la altura h entre el extremo interior del tubo y el orificio de salida.	pág. 70
Figura 2.14	Frasco o botella de Mariotte que se ha construido para conseguir un caudal constante sin necesidad de utilización de una bomba hidráulica. En la imagen de la derecha se muestra el tubo interior extraído. El tubo flexible a la salida de la botella se conecta a la entrada superior de la urna CDI, debiendo situarse la botella de Mariotte por encima de dicha entrada.	pág. 70
Figura 2.15	Celda CDI con depósito superior que sirve como embudo y medidor al llenar la celda y grifo a la salida de la bomba (esquina inferior-derecha). Este grifo, realizado sencillamente con un bloque de teflón, un corcho y tubo PET de 6 mm, habilita la toma de muestras de agua de manera rápida. El depósito superior se sustituye por la botella de Mariotte en los experimentos a caudal constante de un solo paso. Hacia la mitad del tubo flexible que lleva de la salida de la bomba hacia el depósito superior puede observarse el sensor de caudal.	pág. 71
Figura 2.16	Señal de salida del caudalímetro cuya frecuencia es proporcional al caudal.	pág. 71
Figura 2.17	El caudalímetro muestra una buena linealidad verificada con varios test.	pág. 71
Figura 2.18	Elaboración de las piezas de la urna de la celda CDI en fresadora CNC.	pág. 72
Figura 2.19	Modelo eléctrico para electrodo poroso en el que los poros son modelados como cilindros de radio r y longitud L (la figura es una vista en sección). El modelo eléctrico es equivalente a una línea de transmisión de 4 elementos dados por R_n y C_n .	pág. 72
Figura 2.20	Modelo de tres ramas para un supercondensador de doble-capa. Cada una de las ramas modela un intervalo temporal determinado de la dinámica de la carga-descarga.	pág. 73
Figura 2.21	Modelo derivado en el que sólo se mantiene la rama de capacidad variable y se dota de variabilidad a la resistencia de la rama. Su resolución es mucho más sencilla como se demuestra en [114].	pág. 73
Figura 2.22	Modelo eléctrico RC clásico de la celda CDI. En conexión a una fuente de corriente es posible calcular los valores de su capacidad C y resistencia serie equivalente R_s . La resistencia paralelo o de fugas R_p puede estimarse analizando la descarga en circuito abierto del conjunto cuando se desconecta la fuente de corriente.	pág. 74
Figura 2.23	Test de carga típico para medir C y R_s con una fuente de corriente constante como se ilustra en la figura 2.22. La traza superior del osciloscopio es la corriente de carga y la inferior el voltaje en los terminales de la celda CDI. La resistencia paralelo o de fuga — R_p — es estimada ajustando la evolución del voltaje a un decaimiento exponencial (poco apreciable en esta imagen) cuando se desconecta la fuente de corriente y el circuito queda abierto.	pág. 76
Figura 2.24	Traza de osciloscopio de la curva de carga/descarga típica de un test de caracterización. El voltaje crece linealmente al principio para luego establecerse en el valor máximo. Después la celda se deja evolucionar en circuito abierto.	pág. 77
Figura 2.25	Detalle de la zona de carga lineal —durante la que I_{carga} se mantiene constante— en la que se miden ΔV_1 , ΔV_2 y Δt para el cálculo de la capacidad C y la resistencia serie equivalente R_s .	pág. 77
Figura 2.26	Detalle del instante de desconexión de la alimentación y paso a circuito abierto. En este punto se puede calcular también R_s a partir de I_z y ΔV_3 . I_z puede asumirse como una estimación de la corriente de fuga de la celda.	pág. 78
Figura 2.27-a	Ajuste de la curva de descarga en circuito abierto (rojo) al modelo exponencial dado por (2.4) (verde). Test a 2 placas separadas 1,35 mm y concentración salina 0,06 M.	pág. 79
Figura 2.27-b	Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. Dado que el voltaje máximo de la celda es aprox. 1V el error porcentual es <1% (salvo al inicio).	pág. 79
Figura 2.28-a	Ajuste de curva de descarga en c.a. para test realizado con 3 placas a distancia 0,85 mm y concentración salina 0,6 M.	pág. 79
Figura 2.28-b	Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. El error máximo relativo se da al inicio de la descarga, <2%.	pág. 79

Figura 2.29-a	Ajuste de curva de descarga en c.a. para test realizado con 4 placas a distancia 0,85 mm y concentración salina 0,6 M.	pág. 80
Figura 2.29-b	Error absoluto cometido en el ajuste del test mostrado en la figura anterior. En este caso, el error relativo máximo, también al comienzo, es <2,9%.	pág. 80
Figura 2.30	Trazas de osciloscopio de dos descargas en circuito abierto a dos concentraciones M_1 y M_2 diferentes. La menor $-M_2-$ corresponde a una resistencia paralelo $-R_P-$ mayor.	pág. 80
Figura 2.31	Capacidad en función de M (concentración de NaCl) para diferentes configuraciones dependientes de n (número de placas-electrodo) y d (separación).	pág. 81
Figura 2.32	La capacidad de la celda en una configuración con dos electrodos equivale a las capacidades de ánodo y cátodo en serie.	pág. 83
Figura 2.33	R_S frente a M para distintas configuraciones.	pág. 83
Figura 2.34	R_P frente a M para distintas configuraciones.	pág. 84
Figura 2.35-a	Mediciones de R_S para configuraciones a dos electrodos mostrando la disminución que representan los nuevos colectores de corriente.	pág. 85
Figura 2.35-b	Diferencia porcentual del valor de R_S . Esta disminuye entre el 50 y el 80 % del valor respecto a los electrodos iniciales.	pág. 85
Figura 2.36-a	Estimación de R_P para configuraciones a dos electrodos mostrando un aumento debido al pasivado del grafito no activo.	pág. 85
Figura 2.36-b	El aumento de resistencia paralelo en los electrodos pasivados ronda el 50 %.	pág. 85
Figura 2.37-a	Capacidad medida para los dos juegos de electrodos.	pág. 86
Figura 2.37-b	La diferencia porcentual de capacidad es muy pequeña.	pág. 86
Figura 2.38	Valores de R_S para las concentraciones 0,1-0,3-0,6 M en distintos momentos de la experimentación. Los valores canónicos se registraron en Junio de 2012. El fuerte incremento de R_S se atribuye a una pérdida de la fiabilidad de la unión entre los colectores de corriente de cobre y las placas de grafito.	pág. 86
Figura 2.39	Incremento porcentual de la resistencia serie respecto de los valores inicialmente consignados o canónicos. Como se muestra, hay tres meses de lapso entre las dos series y el incremento de R_S se hace mayor con el tiempo, lo que indica una degeneración de los electrodos.	pág. 87
Figura 2.40	En un experimento de tipo SPM —caudal de un solo paso— en el que siempre entra agua a concentración inicial c_0 en la celda, la concentración del agua de salida c_x va disminuyendo en el tiempo hasta alcanzarse la saturación de los electrodos (t_1), momento en el que el agua de salida comienza a incrementar su concentración hasta igualarla al del agua de entrada (t_2).	pág. 89
Figura 2.41	En un experimento de tipo BM —caudal con recirculación— el agua de salida, parcialmente desalada en su paso previo, se reintroduce en la celda, donde vuelve a desionizarse. La concentración va disminuyendo hasta producirse la saturación de los electrodos (t_1), momento en el que el agua se mantendrá a una concentración mínima c_{min} , menor que la concentración de partida c_0 .	pág. 89
Figura 2.42	Conjunto de muestras de agua correspondientes a tres test estáticos. Los test dinámicos requieren un número mucho mayor de muestras por test, directamente proporcional a la definición temporal que se desee tener de la evolución de la concentración durante el ensayo. El volumen necesario de agua en cada muestra es de 20 ml.	pág. 96
Figura 2.43	Captura de osciloscopio de dos ciclos de carga-descarga. Se señalan los tiempos de carga y descarga como t_1 y t_2 , así como los instantes aproximados de toma de muestras M_1 y M_2 (ver texto).	pág. 97
Figura 2.44	Resultados de la serie de ensayos por aplicación de series de ciclos de carga-descarga a configuraciones de celda de más de dos electrodos.	pág. 100
Figura 2.45	No se aprecia un aumento de concentración tras el cortocircuitado de la celda, excepto en los casos de 3 electrodos. Esto parece indicar que para $n>3$ el tiempo durante el que se mantiene el corto no es suficiente para la liberación de la sal, al menos a esta c_0 (0,6 M).	pág. 101

Figura 2.46	Retención relativa estimada para configuraciones de celda de dos electrodos a diferentes separaciones (d) y para distintas concentraciones iniciales (c_0). Experimentos realizados con el primer juego de electrodos (sin pasivar y con colectores de cobre en lomo, ver Fig.2.3-a).	pág. 102
Figura 2.47	Comparación de retención entre muestras M_1 tomadas en carga (250 s) y muestras M_1' tomadas tras 240 s en circuito abierto (tras la carga). A bajas concentraciones la retención se mantiene o baja ligeramente. Sin embargo, a 0,6 M parece que los electrodos siguen reteniendo aun cuando la celda está en circuito abierto.	pág. 103
Figura 2.48-a	Ajuste logarítmico de la retención normalizada a la masa del electrodo frente a la concentración inicial para los datos de la Tabla 2.11	pág. 106
Figura 2.48-b	Ajuste lineal de retención normalizada a la masa del electrodo frente a concentración inicial a concentraciones bajas (Tabla 2.11)	pág. 106
Figura 2.49-a	Ajuste logarítmico de la retención normalizada a la superficie de electrodo frente a la concentración inicial para los datos de la Tabla 2.11.	pág. 107
Figura 2.49-b	Ajuste lineal de la retención normalizada a la superficie de electrodo frente a concentración inicial para concentraciones bajas (Tabla 2.11).	pág. 107
Figura 2.50	Vasos de precipitados con residuo seco de NaCl tras la evaporación del agua de la muestra en un horno a 60-70 °C. Cada muestra de un experimento se evalúa con cuatro o cinco pesadas del residuo seco, cada una correspondiente a 10 cc del agua de la muestra	pág. 110
Figura 2.51	Saturación de los electrodos al cabo de 1 minuto (1 y 2 A) y de 2 minutos (0,33 A). Curiosamente no parece haber diferencia entre los test realizados a 1 y 2 A de corriente de carga. Sin embargo, a 0,33 A el tiempo claramente se duplica, y la retención es ligeramente superior (aproximadamente la misma teniendo en cuenta el error de la medida).	pág. 111
Figura 2.52	Test con recirculación del agua de aporte (batch mode). El comportamiento del caso $c_0=0,06M$ es casi modélico del comportamiento CDI. Sin embargo, a $c_0=0,6M$ existe paradójicamente un aumento de retención tras el corto.	pág. 113
Figura 2.53	Test a caudal constante de un solo paso ($Q=18$ cc/s). El caso 0,3M muestra una curva coherente con lo que cabe observar en CDI. El caso 0,6M muestra retenciones muy altas y vuelve a indicar adsorción de sal incluso tras el corto.	pág. 113
Figura 2.54	Test a caudal constante de un solo paso a diferente corriente de carga mostrando que no necesariamente se consiguen mejores retenciones a mayor corriente de carga.	pág. 114
Figura 2.55	Dos ensayos mostrando la evolución de la conductividad y del pH. Nótese que a mayor corriente la variación del pH es mucho más acusada. Las curvas de conductividad son similares a la de la Fig. 2.40 aunque no muestran retorno de sal durante el cortocircuito.	pág. 115
Figura 2.56	Variaciones del pH a lo largo de los experimentos a caudal continuo de un solo paso. Esta figura se desdobra en las dos siguientes, Figuras 2.57 y 2.58.	pág. 115
Figura 2.57	Variación del pH en experimentos de caudal constante de un solo paso a $c_0=0,1M$. Mayor voltaje de celda provoca mayor cambio en el pH.	pág. 115
Figura 2.58	Variación del pH en experimentos de caudal constante a $c_0=0,3M$ y $c_0=0,6M$. La tendencia general, como en los casos anteriores, es de subir durante la carga y bajar durante el circuito abierto y el corto.	pág. 116

12.3 Capítulo 3.

Figura 3.1	Fases de funcionamiento de un sistema regenerativo de 4 módulos o celdas CDI. Ver texto para detalles.	pág. 120
Figura 3.2	Esquema del convertidor reductor/elevador (buck/boost) utilizado en este trabajo como medio para transferir la energía entre dos módulos CDI. El control por histéresis limita la corriente por la bobina comparando el valor del sensor con las referencias de corrientes máxima/mínima permitidas y actuando sobre el estado de los transistores convenientemente.	pág. 122

Figura 3.3	Circuito equivalente simplificado para el convertidor DC/DC con dos módulos CDI. Este es el sistema mínimo de desionización capacitiva con recuperación energética (dos módulos y un convertidor).	pág. 123
Figura 3.4	La corriente por la bobina está limitada por los valores máximo y mínimo. Un comparador activa el cambio de estado de conducción de los transistores del convertidor cuando se alcanzan dichos valores límite.	pág. 124
Figura 3.5	Corriente en el transistor M_1 y en el recuadro forma de onda para varios ciclos. Como se puede observar, t_{ON} se define como el tiempo durante el que M_1 está conduciendo.	pág. 124
Figura 3.6	Corriente en el transistor M_2 y en el recuadro forma de onda para varios ciclos. Como se puede observar, t_{OFF} se define como el tiempo durante el que M_1 NO está conduciendo pero sí lo hace M_2 .	pág. 124
Figura 3.7	Primer estado de conmutación del convertidor ($M_1:ON$ y $M_2:OFF$). C_1 carga L .	pág. 125
Figura 3.8	Segundo estado de conmutación del convertidor ($M_1:OFF$ y $M_2:ON$). C_2 es cargado por L .	pág. 125
Figura 3.9	Convertidor DC/DC con control por histéresis de corriente que se ha construido para esta tesis.	pág. 126
Figura 3.10	Transistores MOSFET (a y b) y bornas de conexión de los módulos CDI de entrada (c) y salida (d). Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5).	pág. 127
Figura 3.11	Bloque de sensado de corriente de bobina. El sensor lo componen dos resistencias que equivalen a $15\text{ m}\Omega$ (e), cuya caída de potencial se amplifica y acondiciona para la siguiente etapa (f), el comparador. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)	pág. 128
Figura 3.12	Bloque comparador que compara la señal amplificada del sensor de corriente con las referencias para los límites de valor máximo y mínimo. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)	pág. 128
Figura 3.13	Bloque driver. Los comparadores actúan sobre un biestable (h) cuyas salidas son adaptadas a las entradas de un driver IR2110 (i), quien se encarga de la conmutación de los MOSFET. Detalle del circuito convertidor DC/DC construido (ver Apéndice 7.5)	pág. 129
Figura 3.14	Medición del rendimiento del convertidor para varios voltajes de entrada y salida. En esta caracterización el convertidor no tiene instalados los condensadores snubber, por lo que el rendimiento puede ser aún mejorable (ver Figura 3.17.).	pág. 130
Figura 3.15	Captura de osciloscopio de un test del convertidor sin snubbers. Las conmutaciones no se producen a voltaje cero (ZVS) y aparece el fenómeno del ringing que conlleva pérdidas adicionales.	pág. 131
Figura 3.16	Captura de osciloscopio de un test del convertidor con un condensador snubbers de 8 nF instalado en cada MOSFET. Nótese cómo las conmutaciones son más limpias y se produce mucho menos ringing.	pág. 131
Figura 3.17	Mejora del rendimiento del convertidor DC/DC cuando se utilizan snubbers de 8 nF para conseguir conmutaciones más suaves.	pág.132
Figura 3.18	Curvas de evolución de los voltajes durante una transferencia energética entre condensadores C_1 y C_2 con el uso del convertidor DC/DC. Se muestra también la corriente de bobina y la referencia del valor máximo para la misma, fijado para toda la transferencia de este test a 2 A . Resultados como éste y otros acerca del comportamiento del convertidor han sido publicados en [122], [124], [125] y [126].	pág. 132

12.4 Capítulo 4.

Figura 4.1	La corriente por la bobina está limitada por los valores máximo y mínimo. La evolución de $i_L(t)$ es lineal en cada semiciclo. Nótese que t_{on} y t_{off} denotan instantes mientras que t_{ON} y t_{OFF} son intervalos temporales (esto es, $t_{OFF} = t_{off} - t_{on}$).	pág. 140
Figura 4.2	Gráfica de evolución de los voltajes en C_1 y C_2 calculados con el modelo discreto que aquí se presenta usando la configuración de sistema mostrada en la Tabla 4.1. Se diferencian las evoluciones que corresponderían a componentes ideales,	pág. 144

	componentes reales sin conmutación y finalmente la evolución teniendo en cuenta todas las pérdidas incluyendo las debidas a la conmutación. En esta simulación se han exagerado las pérdidas de conmutación para una mejor visualización diferenciada de las curvas.	
Figura 4.3	Gráfica de evolución de los voltajes en C_1 y C_2 con las pérdidas en conmutación de hecho. Los valores de cálculo son los de la Tabla 4.1 excepto que en este caso la corriente máxima de histéresis se ha fijado a $i_{L_{max}}=4,5A$.	pág. 144
Figura 4.4	Gráfica de evolución de las pérdidas en C_1 y C_2 con valores del sistema de la Tabla 4.1 e $i_{L_{max}}=4,5A$. Nótese la pequeña aportación de las pérdidas en conmutación	pág. 148
Figura 4.5	Gráfica de evolución de las pérdidas en C_1 y C_2 normalizadas a la energía máxima en la bobina en cada ciclo.	pág. 149
Figura 4.6	Gráfica de pérdidas para un sistema simulado con dos valores diferentes de corriente máxima de histéresis. Las pérdidas de conmutación son tan pequeñas que aparecen acumuladas sobre el eje y no se muestran en la leyenda (ver figura siguiente).	pág. 150
Figura 4.7	Gráfica de pérdidas debidas a la conmutación normalizadas a la energía en la bobina en cada ciclo. Se han separado de la figura anterior para mejor visualización, mostrando ser menores a mayor corriente máxima de histéresis.	pág. 150
Figura 4.8	Rendimientos calculados para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis, que es mantenida constante durante toda la transferencia.	pág. 151
Figura 4.9	Gráfica de pérdidas de conducción para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis (mantenida constante durante toda la transferencia). El aumento del porcentaje con la corriente se hace menor para voltajes iniciales altos.	pág. 151
Figura 4.10	Gráfica de pérdidas por fugas para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis (constante durante la transferencia). A mayor corriente menores pérdidas, pues el tiempo de transferencia se acorta y por tanto hay menos tiempo para la fuga de energía en C_1 y C_2 .	pág. 152
Figura 4.11	Gráfica de pérdidas de conmutación para el sistema de la Tabla 4.1 variando el voltaje inicial en C_1 y la corriente máxima de histéresis. Las pérdidas son menores a mayor corriente de histéresis ya que ello provoca un menor número global de conmutaciones.	pág. 152
Figura 4.12	Circuito RLC equivalente (resumido) de los módulos CDI junto al convertidor DC/DC. Cuando el interruptor S (MOSFET) está cerrado el condensador está en estado activo, estado en el que C descarga/carga sobre/desde la bobina L. Las flechas representan: la corriente de fugas i_{Rp} debida a la resistencia paralelo y las corrientes de bobina i_L que cargan L desde C (rojo) y C desde L (azul), dependiendo de que C se trate del condensador de entrada (C_1) o salida (C_2).	pág. 155
Figura 4.13	En este trabajo se considera que la energía perdida en la conmutación produce una disminución del voltaje de cada condensador al comienzo de cada semiciclo calculada por (4.47). La evolución de los voltajes en la figura no es real en cuanto a que muestra una discontinuidad en los instantes de conmutación que no existe. Esta discontinuidad simplemente señala gráficamente y de forma exagerada la diferencia de voltaje que se asume antes y después de la conmutación y recorta los transitorios que se producen durante la misma.	pág. 159
Figura 4.14	Evolución de los voltajes en los condensadores durante una transferencia de carga completa de un sistema conformado con los valores de la Tabla 4.1 (con $C=0,1 F$, $i_{L_{max}}=4,5A$) y simulado usando el modelo continuo. Es un sistema equivalente al simulado en la Fig. 4.3 con el modelo discreto.	pág. 165
Figura 4.15	Detalle de la evolución de la Fig. 4.14 durante los ciclos iniciales de una simulación con el modelo continuo. Se muestra también la corriente de bobina i_L . Los puntos en las curvas de voltaje son los instantes en los que cada condensador cambia de rol tras la conmutación.	pág. 165
Figura 4.16	Utilizando dos escalas de voltaje, una para cada condensador, se aprecia mejor la evolución en cada condensador. Esta figura es equivalente a la 4.15. Nótese la autodescarga o fugas en cada condensador cuando se queda en stand-by (más altas en C_1 pues $t_{OFF} \gg t_{ON}$ y $VC_1 \gg VC_2$).	pág. 166

Figura 4.17	Detalle a la mitad de la transferencia, cuando C_1 y C_2 tienen aproximadamente el mismo voltaje. Los tiempos t_{ON} y t_{OFF} son aproximadamente iguales, lo mismo que la autodescarga de cada condensador.	pág. 166
Figura 4.18	Detalle hacia el final de la transferencia. En estos ciclos finales t_{ON} es mucho mayor que t_{OFF} . En este caso durante el tiempo que C_2 permanece desconectado (t_{ON}) experimenta grandes pérdidas por fugas o autodescarga.	pág. 166
Figura 4.19	Rendimiento y pérdidas porcentuales respecto a la energía que cede en cada ciclo el condensador de entrada. Las mayores pérdidas se dan cuando los condensadores tienen un voltaje muy dispar, al principio y al final de la transferencia como ya se había comprobado con el modelo discreto.	pág. 167
Figura 4.20	Gráfica del rendimiento y pérdidas similar a la Fig. 4.19 pero en este caso el mismo sistema se ha simulado con $i_{L_{max}}=2,5$ A. Como se puede apreciar, las pérdidas por fugas aumentan y las pérdidas de conducción disminuyen. El rendimiento global de esta simulación fue del 77,9%.	pág. 167
Figura 4.21	Normalización de las energías implicadas en la transferencia respecto a la energía en la bobina en cada ciclo. Las áreas amarilla/verde representan las pérdidas en conducción+fugas durante el semiciclo en el que cada condensador está activo. Aparte se representan las fugas para cada uno durante su estado de stand-by que como puede verse son considerables.	pág. 168
Figura 4.22	Gráficas de energías similares a las de la Fig.4.21 pero para el sistema simulado con una $i_{L_{max}}=4,5$ A. En esta situación las pérdidas por fugas durante los estados de desconexión de los condensadores se reducen hasta máximos del 28% (d) y del 40% para C_1 y C_2 al principio y final de la transferencia respectivamente.	pág. 169
Figura 4.23	Cálculo de las pérdidas de un sistema con los dos modelos presentados para varios valores de corriente máxima de histéresis.	pág. 170
Figura 4.24	Cálculo de pérdidas con $R_s=125$ m Ω . Un valor más alto de la resistencia serie acentúa las diferencias entre las predicciones de ambos modelos en pérdidas por fugas mostrando cómo el modelo discreto las sobrestima respecto al modelo continuo.	pág. 172
Figura 4.25	Cálculo de pérdidas con $R_s=250$ m Ω . En este caso el valor de R_s hace que el mejor rendimiento sea aproximadamente del 50% (para una corriente máxima de histéresis de valor aprox. 1,2A) frente al rendimiento de prácticamente el 80% que se consigue con una resistencia de 25 m Ω (Fig. 4.23).	pág. 172
Figura 4.26	Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas totales que calculan los modelos.	pág. 174
Figura 4.27	Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas por fugas que calculan los modelos. Salvo para valores muy bajos de R_s hay una gran sobrestimación de pérdidas por fugas en el modelo 1.	pág. 174
Figura 4.28	Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas en conducción que calculan los modelos mostrando que el modelo 1 las subestima respecto al modelo 2. Las mayores diferencias se muestra a corrientes pequeñas sugiriendo un aumento acumulativo del diferencial con el número de ciclos de cálculo.	pág. 175
Figura 4.29	Diferencias porcentuales en los valores de pérdidas en conmutación que calculan los modelos desarrollados. Hay una subestimación a corrientes bajas y una sobrestimación a corrientes mayores.	pág. 176
Figura 4.30	(a) Esquema de las resistencias parásitas en un condensador como los empleados. La resistencia serie se compone de varias resistencias según su origen pudiendo contar al menos: R_{CuC} que es la de contacto cobre-grafito, R_{SA} , que sería la resistencia equivalente en el seno de la disolución y R_{SB} , la resistencia debida a fenómenos de arrastre y difusión en el seno de la matriz de carbono. (b) En una imagen clásica dos elementos de superficie unitaria dispuestos en paralelo tendrían, en conjunto, las resistencias parásitas colocadas también en paralelo.	pág. 177
Figura 4.31	Valores extrapolados de R_s y R_p para distintas configuraciones de dos placas y superficies de electrodo entre 0,5 y 1,5 veces la original calculados según (4.73), (4.75) y (4.76).	pág. 179

Figura 4.32	Variación del rendimiento energético con la superficie de electrodo para diversas configuraciones de celda y corriente máxima de histéresis constante de 1 A. Cálculo realizado con el modelo continuo sobre un conjunto de datos extrapolados a partir de las medidas de caracterización de cada configuración de celda a superficie nominal.	pág. 180
--------------------	--	----------

12.5 Capítulo 5.

Figura 5.1	Representación de $\varphi(t)$ y $\varphi^*(t)$, pérdidas de conducción y fugas en C_1 normalizadas a la energía en la bobina. El valor mínimo se da cuando $t=t_{OPT}$, y en este caso son aproximadamente del 6% de la energía cargada en la bobina.	pág. 186
Figura 5.2	Las pérdidas mínimas no dependen del voltaje inicial en el condensador, habiéndose calculado en este caso para $V_{C01} = 4V$.	pág. 186
Figura 5.3	A mayor R_s es necesaria menor i_L para conseguir unas pérdidas mínimas.	pág. 186
Figura 5.4	Para valores bajos de R_p aumenta la divergencia entre $\varphi(t)$ y $\varphi^*(t)$.	pág. 187
Figura 5.5-a	Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima para el condensador de entrada dada por la expresión (5.10). Como puede observarse, las pérdidas en conducción se mantienen muy bajas, pero las de fugas son bastante elevadas.	pág. 189
Figura 5.5-b	Perfil de la corriente óptima $i_{L,OPT}^*$ calculada para el sistema cuyas pérdidas se muestran en la figura anterior y se dan en la Tabla 5.2. Esta corriente optimiza el rendimiento de C_1 durante la transferencia energética a L pero no tiene en cuenta la transferencia de L a C_2 .	pág. 189
Figura 5.6-a	Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima dada por la expresión (5.21) que optimiza la transferencia para los dos condensadores. Como puede observarse, las pérdidas son bastante aproximadas durante toda la transferencia.	pág. 191
Figura 5.6-b	Perfil de la corriente que optimiza la transferencia energética teniendo en cuenta ambos condensadores C_1 y C_2 . (5.21). Correspondiente a la simulación cuyas energías y resultados globales se muestran en la Fig. 5.6-a y la Tabla 5.3.	pág. 192
Figura 5.7-a	Pérdidas normalizadas utilizando la definición de corriente óptima dada por la expresión (5.21) sobre el modelo continuo. Las pérdidas en conducción y fugas son prácticamente iguales durante todos los ciclos de la transferencia.	pág. 193
Figura 5.7-b	Evolución de los voltajes en los condensadores y perfil de corriente que optimiza la transferencia energética teniendo en cuenta ambos condensadores C_1 y C_2 . (5.21). Simulación realizada usando el modelo continuo.	pág. 193
Figura 5.8	Rendimiento de los sistemas de 4 placas caracterizados eléctricamente para distintos valores (constantes) de corriente máxima de histéresis y para la corriente óptima (variable) definida por (5.21). Nótese que en este último caso el rendimiento es máximo para todas las configuraciones y la curva hace de envolvente de los mejores rendimientos obtenidos en los casos de corriente constante.	pág. 194
Figura 5.9	Rendimiento calculado con i_α para dos sistemas (R_s/R_p) con valores de capacidad de hasta 5 F. El rendimiento es prácticamente constante respecto del valor de C. Véanse más sistemas simulados a distintos voltajes en la Fig.5.11.	pág. 195
Figura 5.10	Tiempo de transferencia calculado con i_α para dos sistemas (R_s/R_p) con valores de capacidad de hasta 5 F. Como puede observarse, el tiempo de transferencia es lineal con respecto al valor de la capacidad. (Ver también Fig.5.12).	pág. 195
Figura 5.11	El cálculo del rendimiento utilizando i_α no se ve afectado por la capacidad de los condensadores. En esta figura, para cada sistema —representado por cada combinación R_s/R_p — el rendimiento es constante independientemente del valor de la capacidad (rango mostrado 0,1-1 F).	pág. 196
Figura 5.12	El tiempo de transferencia muestra una buena linealidad con la capacidad. Por otra parte, el tiempo de transferencia parece ser prácticamente invariable respecto al voltaje inicial en C_1 .	pág. 196

Figura 5.13-a	Rendimiento conseguido con i_α para más voltajes y mayor diversidad de sistemas mostrando la poca variación del rendimiento con el voltaje inicial en el condensador de entrada.	pág. 197
Figura 5.13-b	Detalle de la figura anterior.	pág. 197
Figura 5.13-c	Corriente i_α media para las transferencias de energía cuyos rendimientos se muestran en las Figs. 5.13-a y 5.13-b.	pág. 198
Figura 5.14	El rendimiento que se consigue con i_α es independiente del valor de la bobina usada. También parece variar muy poco con el voltaje inicial en C1. En la figura se comparan varios sistemas (R_s/R_p) para dos voltajes (2,5-5V) y dos valores de inducción (40-80 μ H) diferentes.	pág. 198
Figura 5.15-a	Las pérdidas mínimas durante un ciclo para la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$ son del 52% (usando parámetros eléctricos de Tabla 5.2). Correspondiendo al inicio de la transferencia, los voltajes iniciales en los condensadores en este ciclo son $V_{01}: 2,5$ V; $V_{02}: 0,15$ V. La corriente que garantiza estas pérdidas es $i_{LMax}=4,4$ A. En esta situación las pérdidas en conducción y fugas son aproximadamente iguales.	pág.201
Figura 5.15-b	Separación de la aportación de cada condensador a las pérdidas mostradas en la Fig.5.15-a. En un ciclo al inicio de la transferencia como el que se muestra C_1 aporta una gran cantidad de pérdidas por fugas (diferencia entre las curvas "C1 Total" y "C1-Activo") mientras que en C_2 , cuyas pérdidas totales son prácticamente debidas a su estado activo (curva "C2 Total" coincidente con curva "C2-activo"), las pérdidas serán principalmente de conducción.	pág.201
Figura 5.15-c	Separación de la aportación de a las fugas en los estados activo y pasivo de ambos condensadores. Durante el un ciclo inicial de la transferencia la mayoría de las fugas se producen durante el estado pasivo de los condensadores, siendo el condensador de entrada C_1 el principal causante de las mismas.	pág. 202
Figura 5.16-a	Pérdidas mínimas en un ciclo hacia el final de la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$: 55,3%. Estado de carga en los condensadores $V_{01}: 0,25$ V; $V_{02}: 2,25$ V. En este caso la situación óptima se da para un valor de $i_{LMax}=3,9$ A aproximadamente.	pág. 203
Figura 5.16-b	Separación de las pérdidas por condensador para el caso de la figura anterior. El condensador de entrada C_1 aporta mayoritariamente las pérdidas de conducción y el de salida C_2 las de fugas.	pág. 204
Figura 5.16-c	Separación de las pérdidas de fugas mostradas en la Fig.5.16-a. La mayor parte de las mismas son producidas durante el estado pasivo, en este caso del condensador C_2 por comparación con la curva "C2 total" de la Fig.5.16-b.	pág. 204
Figura 5.17	Cuando la energía del condensador de entrada se agota, el 100% de las pérdidas ocurren por conducción y la simulación se detiene. En este ejemplo esto ocurre a alrededor de 6A en un sistema con una $R_s=25$ m Ω al simular con un voltaje inicial en C_1 de $V_{01}: 0,15$ V y en C_2 . $V_{02}: 2,5$ V. Las pérdidas mínimas de la figura son del 95,7 % y suceden a una corriente máxima de histéresis de 4,1 A.	pág. 205
Figura 5.18-a	Pérdidas mínimas para un ciclo de la transferencia $C_1 \Rightarrow L \Rightarrow C_2$ en su fase intermedia: 16%. Estado de carga idéntico en los condensadores $V_{01}=V_{02}=1,75$ V. En este caso el mínimo de pérdidas, de un 15%, se verifica para una corriente de 4,3 A aproximadamente	pág. 205
Figura 5.18-b	Pérdidas por condensador para el caso de la figura anterior, en la que los voltajes de ambos condensadores son iguales y corresponden a un ciclo de la mitad de la transferencia. Las pérdidas en ambos condensadores son prácticamente del mismo valor, tanto en el estado activo como en total.	pág. 206
Figura 5.18-c	En un ciclo a la mitad de la transferencia las pérdidas por fugas son iguales en los estados activo y pasivo. Dado que las pérdidas de ambos condensadores son también aproximadamente iguales en su estado activo, como se muestra en la Fig.5.18-b, ello implica que las pérdidas en conducción son aproximadamente iguales para ambos condensadores también.	pág. 206
Figura 5.19	Función ψ y su derivada. La derivada muestra una pendiente muy pequeña en el entorno del mínimo de ψ , lo que define un pozo de anchura considerable para el mínimo.	pág. 207
Figura 5.20	Función ψ y su derivada en una representación a doble escala.	pág. 208

Figura 5.21	Derivada de ψ en el entorno del mínimo. Nótese cómo en el entorno del mínimo la variación de las pérdidas es pequeña: a 4 A y a 5 A las pérdidas aumentan alrededor del 0,6 % por Amperio. Véase Fig. 5.22.	pág. 209
Figura 5.22	Función ψ en el entorno del mínimo, que corresponde a un 51,89 % de pérdidas totales a una corriente de 4,4 A. Nótese cómo un desvío de 1 Amperio por debajo o por encima del mínimo aumenta las pérdidas a aproximadamente el 52,6-52,4 % respectivamente. A 4 A las pérdidas son del 52 % y a 5 A del 52,1 % mostrando que una variación del 10 % de la corriente óptima aumenta las pérdidas en sólo un 0,2 %	pág. 209
Figura 5.23	Evolución de la transferencia completa de C_1 a C_2 utilizando la corriente óptima definida por i_ψ con una resolución de 100 mA (Tabla 5.8). El algoritmo recalcula el valor de la corriente óptima cada 20 ciclos de convertidor.	pág. 212
Figura 5.24	Corriente óptima calculada según i_α para la transferencia cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.8. Utilizando esta corriente el rendimiento calculado es tan solo un 0,3 % menor respecto al cálculo realizado con i_ψ mostrado en la figura anterior.	pág. 213
Figura 5.25	Comparación de las corrientes óptimas definidas por i_α e i_ψ junto a un ajuste lineal de i_ψ . Éste último muestra muy buena coincidencia con i_α . La diferencia entre i_ψ e i_α es aproximadamente menor o igual al 5 %.	pág. 213
Figura 5.26	Comparación de las corrientes óptimas definidas por i_α e i_ψ junto a un ajuste lineal de i_ψ . En este caso se ha calculado i_ψ con una resolución de 25 mA. Aunque la diferencia de los resultados no es apreciable, como se muestra en la Tabla 5.8, con esta resolución, se aprecia mejor el grado de coincidencia entre i_ψ e i_α .	pág. 214
Figura 5.27	Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_α e i_ψ y un voltaje inicial en C_1 de 1,5 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_ψ a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes.	pág. 215
Figura 5.28	Diferencias entre el uso de i_α e i_ψ en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media.	pág. 215
Figura 5.29	Rendimiento que se obtiene con i_ψ a distintos voltajes iniciales en el condensador de entrada para un conjunto de sistemas R_S/R_P . Como puede observarse, hay una ligera disminución según aumenta el voltaje (ver detalle en figura siguiente).	pág. 216
Figura 5.30	Detalle de la Fig.5.29 en el que puede apreciarse una diferencia de rendimientos entre el nivel mayor y menor de voltaje de entre el 2 y el 3%.	pág. 217
Figura 5.31	El cálculo del rendimiento utilizando i_ψ e i_α no se ve afectado por la capacidad de los condensadores. En esta figura, para cada sistema —representado por cada combinación R_S/R_P — el rendimiento es constante independientemente del valor de la capacidad (rango mostrado 0,1-1 F). Véase detalle en la siguiente figura.	pág. 218
Figura 5.32	Detalle de la Fig.5.31 en el que se ha eliminado la serie de 3 V para apreciar mejor que el rendimiento calculado según i_ψ e i_α para cada sistema presenta una alta coincidencia. Además podemos observar que la diferencia de rendimiento entre los dos niveles de voltaje es aproximadamente del 2,5 % absoluto.	pág. 218
Figura 5.33	Hay una buena coincidencia en los tiempos de transferencia calculados según i_ψ e i_α , mostrando linealidad con respecto al valor de la capacidad. Además, el tiempo de transferencia es prácticamente invariable respecto al voltaje inicial en C_1 .	pág. 219
Figura 5.34	Tiempos de cálculo para las transferencias energéticas simuladas en la Fig.5.29. Nótese que el cálculo con i_α es más rápido y además independiente del voltaje.	pág. 220
Figura 5.35	Proporción entre los tiempos de cálculo con i_ψ e i_α para las transferencias simuladas en la Fig.5.29. El tiempo de simulación con i_ψ es varias veces (hasta 12) mayor que el tiempo de simulación con i_α .	pág. 220
Figura 5.36	Captura de osciloscopio del primer test listado en la Tabla 5.9. Las medidas de voltajes se hicieron en el PC sobre el volcado de datos que permite el osciloscopio (ver figuras siguientes).	pág. 223

Figura 5.37	Comparación de la evolución de los voltajes reales del test N°2 (Tabla 5.9) con la predicha por la simulación. Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación de un -1,87%. Nótese la diferencia en el tiempo de transferencia, debida a la simulación con el valor nominal de capacidad y no con el real.	pág. 223
Figura 5.38	Con ensayos de carga a corriente constante se verifica la capacidad real de los supercondensadores con los que se realizan los test del convertidor. En la figura, la captura de osciloscopio determina un valor real de la capacidad de 4,45 F (valor nominal: 5 F).	pág.224
Figura 5.39	La simulación se ajusta mejor a los datos reales del test cuando se corrige el valor de la capacidad. En este test (N°2) la capacidad real está entorno a los 4,45 F.	pág. 225

12.6 Apéndices.

Figura 7.2.1	Cálculo de concentración como media de cada serie de medidas. En este caso se muestran 3 series correspondientes a 3 test con agua de concentración en el entorno de 0,3 M.	pág. 237
Figura 7.2.2	Cálculo de concentración como media de cada serie de medidas. En este caso se muestran una series correspondientes a un test con agua de concentración en el entorno de 0,1 M.	pág. 237
Figura 7.3.1	Circuito eléctrico representativo de la carga/descarga de C_2/C_1 respectivamente y ecuaciones diferenciales que lo determinan.	pág. 238
Figuras 7.3.2-a 7.3.2-b 7.3.2-c	Evolución de la corriente i_L (trazo negro) y sus modos (rojo/azul) para la transferencia de energía $C_1 \Rightarrow L$. Las Fig.7.3.2-b y 7.3.2-c estrechan el dominio temporal de la función sucesivamente, mostrándose en la Fig. 7.3.2-c la función en el entorno que correspondería al lapso t_{ON} durante el cual se mantiene C_1 en estado activo y por tanto el rango en el que sería aplicable la función en los cálculos del algoritmo continuo. Nótese que en la Fig. 7.3.2-c se ha marcado en color magenta la corriente que se alcanzaría durante t_{ON} (10 A). En este lapso la corriente en la bobina es de evolución lineal.	pág. 241
Figuras 7.3.3-a 7.3.3-b 7.3.3-c	Evolución de la corriente en L (trazo negro) con sus componentes o modos (rojo/azul) para la transferencia de energía $L \Rightarrow C_2$. En este caso, la corriente inicial es de -10 A, y en la Fig. 7.3.3-c se aprecia la linealización que se puede emplear en i_L durante el lapso t_{OFF} que dura la transferencia (corriente mínima de histéresis $i_{Lmin} = 0$ A).	pág. 241
Figura 7.3.4-a/b	Evolución de la descarga de C_1 y de la corriente en L durante la transferencia $C_1 \Rightarrow L$. Las funciones son definidas por (7.3.20) y se ha aumentado el rango de representación más allá de t_{ON} para una mejor visualización de la evolución de ambas curvas.	pág. 244
Figura 7.3.5-a/b	Evolución de la carga de C_2 y de la corriente en L durante la transferencia $L \Rightarrow C_2$. Las funciones son definidas por (7.3.25). Nótese que la corriente durante t_{OFF} puede asimilarse a lineal con t. Si se excede el tiempo t_{OFF} , el condensador de salida comenzará a descargarse.	pág. 244
Figura 7.3.6-a	Variación de i_L con R_P . Las curvas para 5 y 100.000 Ω son coincidentes.	pág. 246
Figura 7.3.6-b	En tiempos cortos la diferencia es inapreciable.	pág. 246
Figura 7.4.1	Corriente por la bobina L.	pág. 247
Figura 7.6.1	Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_{α} e i_{ψ} y un voltaje inicial en C_1 de 3 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_{ψ} a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes (véase apartado 5.3.2).	pág. 251

Figura 7.6.2	Diferencias entre el uso de i_{α} e i_{ψ} en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media (véase apartado 5.3.2).	pág. 251
Figura 7.6.3	Rendimiento de transferencias energéticas simuladas para un conjunto de sistemas empleando las corrientes óptimas i_{α} e i_{ψ} y un voltaje inicial en C_1 de 4,5 V. Se muestra también la corriente máxima de histéresis media calculada sobre los valores de i_{ψ} a lo largo de la transferencia para cada sistema. Como puede observarse, los rendimientos que producen ambas corrientes son prácticamente coincidentes (véase apartado 5.3.2).	pág. 252
Figura 7.6.4	Diferencias entre el uso de i_{α} e i_{ψ} en los resultados de las simulaciones de la figura anterior. Se muestran la diferencia porcentual absoluta de rendimiento (lectura en eje vertical derecho) y las diferencias porcentuales relativas del tiempo de transferencia y de la corriente máxima de histéresis media (véase apartado 5.3.2).	pág. 252
Figura 7.6.5	Corriente i_{ψ} media para las transferencias de energía cuyos rendimientos se muestran en las Figs. 5.27, 7.6.1 y 7.6.3. Estas corrientes son muy similares a las mostradas en los cálculos realizados con i_{α} en la Fig. 5.13-c (véase apartado 5.3.2).	pág. 253
Figura 7.6.6.	Comparación de la evolución de los voltajes del test real N°1 (Tabla 5.9) y la predicha por la simulación con el modelo continuo usando la capacidad real del condensador (ver apartado 5.4). Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación del -4,98%. La medida de la capacidad real fue resultó en 4,88 F.	pág. 253
Figura 7.6.7.	Comparación de la evolución de los voltajes del test real N°3 (Tabla 5.9) y la que predice la simulación con el modelo continuo con la capacidad corregida (ver apartado 5.4). Este test real mostró una desviación del rendimiento respecto de la simulación del 0,28%.	pág. 253

13

Software

13 Software.

Se dan en las páginas siguientes los listados que permiten realizar la simulación de la transferencia energética entre condensadores y el cálculo de pérdidas utilizando cualquier tipo de corriente de las definidas en esta tesis. El orden de ejecución de los scripts de Mathematica (versión 7.0.1) provistos es el orden de aparición en este apéndice. Cada uno de ellos lleva comentarios de ayuda para su uso. Evidentemente, son libres de uso y modificación y el autor de esta tesis agradecerá cualquier comunicación al respecto. Asimismo, a pesar de su sencillez y de que el código mostrado es manifiestamente mejorable, el autor contestará con sumo gusto cualquier consulta acerca de su funcionamiento.


```

(*Nombre: "CDI_EstilosPresentacion.nb"*)
(*EJECUTAR ANTES DE SIMULAR LA TRANSFERENCIA*)

(* ESTILOS PARA PRESENTACION de los DATOS *)
encoding="WindowsANSI";(*"ISOLatin1";*)(*WindowsANSI*)
tamanoImagen=500;
labeliLmax=Subscript["i", "LMax"];
labeliL=Subscript["i", "L"];
labelRp=Subscript["R", "P"];
labelRs=Subscript["R", "S"];
labelC1=Subscript["C", "1"];
labelC2=Subscript["C", "2"];
labelVC1=Subscript["V", "C1"];
labelVC2=Subscript["V", "C2"];
labeliPSI=Subscript["i",  $\psi$ ];
labeliALFA=Subscript["i",  $\alpha$ ];
estiloLetra={FontSize→14,FontFamily→"Arial", Italic,CharacterEncoding→encoding};
estiloNombreyEjesPlot={FontSize→15,FontFamily→"Arial", Bold,CharacterEncoding→encoding};
tamLetraLeyen=14;
estiloLeyen={tamLetraLeyen,FontFamily→"Arial",CharacterEncoding→encoding};
estiloTablaEnGrafico={FontSize→12,FontFamily→"Arial", Italic,CharacterEncoding→encoding};
lineStyleEpilog={Magenta,Dashed};
colorMinimo=Blue;
tablaPerdidasEntornoMinimoCAB={{ "Vc1 (V)", "Vc2 (V)", "Rs (m0)", "Rp (0)", "iLopt (A)", "PerdMin (%)",
"+iLopt", "-iLopt", "DifIiOpt+ (A)", "DifIiOpt- (A)", "DifPerdSup (%)", "DifPerdInf (%)"};
tablaPerdidasEntornoMinimos=tablaPerdidasEntornoMinimoCAB;
tablaResumenTIT={
  {"Condiciones",SpanFromLeft,SpanFromLeft,SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Simulación",SpanFromLeft,
  "iL máx. de histéresis",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Totales",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Conmutación",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Fugas (interpol. VC)",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Conducción Rs",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Fugas (sum. cicl.)",SpanFromLeft,
  "Ajuste lineal iMax, iLM=k1+k2*t",SpanFromLeft,SpanFromLeft,
  "Fugas C* Activo/Pasivo",SpanFromLeft,SpanFromLeft},
  {"V01", "L(uH)", "C", "Rs", "Rp", "Ciclos", "tCalc(s)", "máx(A)", "min(A)",
  "media(A)",
  "tTrans(s)", "%PERD", "%REND", "%MOSF1", "%MOSF2", "%Total", "%Rp1", "%Rp2",
  "%Total",
  "%Rs1", "%Rs2", "%Total", "%Rp1", "%Rp2", "k1", "k2", "Algoritmo iMax",
  "%C1a", "%C1p", "%C2a", "%C2p"};

```



```

(*Nombre: "CDI_DefinicionCorrientes.nb"*)

(*EJECUTAR ANTES DE SIMULAR LA TRANSFERENCIA*)
(*DEFINICIONES DE CORRIENTE EN LOS ALGORITMOS CDI Funciones para iMáxima variable*)
Resultados=List[];
ResOptimos=List[];(*Lista de valores que se van guardando para verificar*)
(*IALFA*)
corrienteoptima2B[voltajeC1_,voltajeC2_,rs_,rp_]:= {
  iexigida=Sqrt[3*(Abs[voltajeC1^2]+Abs[voltajeC2^2])/(rs*rp)];
  imaxposible=voltajeC1/rs;
  If[Abs[iexigida]<Abs[imaxposible],iexigida,0.35*imaxposible]};
(*IMPLEMENTACIÓN MÓDULO PARA CÁLCULO INTERNO DE ioptima
Partimos de datos de entrada:
-corriente mínima a escanear: será la óptima predicha por la función aproximada para C1
-Corriente máxima a escanear: será la máxima que provea el conjunto V01/C/L
-Paso con el que queremos escanear la corriente óptima;
-voltajes y características del circuito, C,V01/2,L, Rs,Rp *)
iOptima[Ilimit_,stepI1_,vc1init_,vc2init_]:=Module[{perdMin=1000,porcAnterior=1000,ideMin=0,
  indice=1,ibarridoinit=Ilimit,deltai=stepI1,iMMAX=8.5,iMM,ton,toff,ErpC1on,ErsC1on,
  ErsC1,ErpC2on,NuevoVoltajeC2,NuevoVoltajeC1,ErpC1off,ErpC2off,ErsC2,VoltajeFinalC1,
  VoltajeFinalC2,EBobina,porcErsC1,porcErsC2,porcErpC1ON,porcErpC1OFF,porcErpC2ON,
  porcErpC2OFF,porcTotal,porcC1,porcC2},
iMMAX=vc1init/(Rs/.sustituciones);(*iMMAX barrido: máx. posible f.(VC1,Rs) principalm. *)
While[ibarridoinit<iMMAX,
{
  iMM=ibarridoinit;
  ton=tonF[iMM,vc1init];
  toff=toffF[iMM,vc2init];
(*Cálculo energía disipada durante la transferencia C1→L *)
  If[utilizaRpActivoNoCero==True,ErpC1on=ErpC1onF[ton,vc1init],ErpC1on=0];
  ErsC1=ErsC1F[ton,vc1init];
(*Mientras se habrá perdido una energía en C2 por leak durante ton*)
  ErpC2on=energiaLeakDesconectado[vc2init,ton](* =APROX= *);
  NuevoVoltajeC2=N[postLeakVc[vc2init,ton],10];
  NuevoVoltajeC1=Re[N[vC1[ton,vc1init],10]];
(*Transferencia L→C2 *)
  ErpC1off=energiaLeakDesconectado[NuevoVoltajeC1,toff];
  If[utilizaRpActivoNoCero==True,ErpC2off=ErpC2offF[toff,iMM,vc2init],ErpC2off=0];
  ErsC2=ErsC2F[toff,iMM,vc2init];
  VoltajeFinalC1=N[postLeakVc[NuevoVoltajeC1,toff],10];
  VoltajeFinalC2=Re[N[vC2[toff,vc2init,iMM],10]];
  EBobina=EL[iMM];
  energiaTransferidaPorC1=0.5*(vc1init^2-VoltajeFinalC1^2)*Cc;
(*Rendimientos respecto a la energía transferida*)
  (*****
  porcErsC1=100*(ErsC1/energiaTransferidaPorC1);
  porcErsC2=100*(ErsC2/energiaTransferidaPorC1);
  porcErpC1ON=100*(ErpC1on/energiaTransferidaPorC1);
  porcErpC1OFF=100*(ErpC1off/energiaTransferidaPorC1);
  porcErpC2ON=100*(ErpC2on/energiaTransferidaPorC1);
  porcErpC2OFF=100*(ErpC2off/energiaTransferidaPorC1);
  porcTotal=porcErsC1+porcErpC1ON+porcErpC1OFF+porcErsC2+porcErpC2ON+porcErpC2OFF;
  porcC1=porcErsC1+porcErpC1ON+porcErpC1OFF;
  porcC2=porcErsC2+porcErpC2ON+porcErpC2OFF;
  porcTotalRs=porcErsC1+porcErsC2;
  porcTotalRp=porcErpC1ON+porcErpC1OFF+porcErpC2ON+porcErpC2OFF;
  If[porcTotal<perdMin,{perdMin=porcTotal;ideMin=iMM}];
  AppendTo[Resultados,{iMM,porcTotal(*,porcC1,porcC2,*),vc1init,vc2init,VoltajeFinalC1,
    VoltajeFinalC2,ton,toff,porcC1,porcC2,porcTotalRs,porcTotalRp}];
(*EL RES. OPTIMO SERÁ PENÚLT.del VECTOR DE RESULTADOS; EL ÚLTIMO DEBE MOSTRAR VALOR MAYOR*)
  If[porcAnterior<porcTotal,Break[]];
  porcAnterior=porcTotal;
  ibarridoinit=ibarridoinit+deltai;
  indice++;
}];
AppendTo[ResOptimos,Resultados[[-2]]];
Print["V01:",vc1init," V02:",vc2init," -iOpt.:",ideMin,"- Perd.min:",perdMin];
Return[{ideMin,perdMin}];
];
(*FIN MODULO*)

```



```

(*Nombre: "CDI_FuncionesUtilidad.nb"*)
(*EJECUTAR ANTE DE SIMULAR LA TRANSFERENCIA *)

(*FUNCIONES DE USO EN LOS ALGORITMOS CDI*)
(*Tiempo aproximado*)
t1ON=Abs[ (iM-im) ]*LL/Vc0;
(*ALGORITMO CONTINUO*)
(*Decrecimiento exponencial por Rp, para comparación posterior*)
VcRC[V0_,R_,C_,t_]:=V0*Exp[-t/(R*C)];
energiaC[c_,v_]:=0.5*c*v^2;
energiaL[l_,i_]:=0.5*l*i^2;
ePerdRs[Rs_,i_,ton_]:=ton*(Rs/3)*i^2; (*APROXIMACIÓN iL Lineal*)
ePerdRp[Rp_,f_,ton_]:= (1/Rp)*NIntegrate[f^2,{t,0,ton}];
ePerdCommMOSFET[v_,i_]:=0.5*v*i*(trise+tfall)*ctePconnm;
voltajeCapPostConmuta[v0_,eleak_,cap_]:=Sqrt[v0^2-(2/cap)*eleak];
(*Tiempos aproximados; si V0 es suficientemente grande, el error es pequeño*)
tonAprF[imax_,v01_]:=imax*Ll/v01/.sustituciones;
toffAprF[imax_,v02_]:=imax*Ll/v02/.sustituciones;
EL[i_]:=0.5*L*i^2/.sustituciones;
energiaLeakDesconectado[vinit_,tleak_]:= (tleak/Rp)*vinit^2/.sustituciones;
postLeakVc[vinit_,tleak_]:=vinit*Sqrt[1-2*tleak/(Rp*C)]/.sustituciones;
EtotCedidaC1[vinit_,vfin_]:=0.5*(vinit^2-vfin^2)*C/.sustituciones;
(* FUNCIONES SOLUCIÓN *)
iL1[t_,vc10_]:=iLcompleta[t,k1F[vc10],k2F[vc10]]/.sustituciones;
iL2[t_,imax_,vc20_]:=iLcompleta[t,k1bF[vc20,imax],k2bF[vc20,imax]]/.sustituciones;
vC1[t_,vc10_]:=vC[t,k1F[vc10],k2F[vc10]]/.sustituciones;
vC2[t_,vc20_,imax_]:=vC[t,k1bF[vc20,imax],k2bF[vc20,imax]]/.sustituciones;
(* ENERGÍAS *)
ErpClonF[ton_,vc10_]:=Re[(1/Rp)*Integrate[(vC1[t,vc10])^2,{t,0,ton}]/.sustituciones];
ErsC1F[ton_,vc10_]:=Re[Rs*Integrate[(iL1[t,vc10])^2,{t,0,ton}]/.sustituciones];
ErpC2offF[toff_,imax_,vc20_]:=Re[(1/Rp)*Integrate[(vC2[t,vc20,imax])^2,{t,0,toff}]/.sustituciones];
ErsC2F[toff_,imax_,vc20_]:=Re[Rs*Integrate[(iL2[t,imax,vc20])^2,{t,0,toff}]/.sustituciones];
(* TIEMPOS REALES *)
tonF[imax_,vc10_]:=Re[t/.FindRoot[iL1[t,vc10]==imax,{t,0.7*tonAprF[imax,vc10]}]];
toffF[imax_,vc20_]:=Re[t/.FindRoot[iL2[t,imax,vc20]==0,{t,0.7*toffAprF[imax,vc20]}]];

```



```

(*Nombre: "CDI_VariablesyParametros.nb"*)
(* CONFIGURACIÓN DE LA TRANSFERENCIA:
  VARIABLES Y PARÁMETROS EN LOS ALGORITMOS CDI
  -Inicializa los valores eléctricos de la simulación.
  -Controla el tipo de corriente a aplicar.
  -Control de otros switches de la simulación.*)
(*EJECUTAR ANTES DE SIMULAR LA TRANSFERENCIA *)
Rp;Rs;L;C1;Vc0;iL0;
Clear[Rp,Rs,L,C1,Vc0, Vc, iL];
(*****CONSTANTES*****
trise=216*10^-9; (*Tiempo de subida MOSFET*)
tfall=69*10^-9; (*Tiempo de bajada MOSFET*)
ctePconm=1; (*constante sin uso actual*)
(*****CONFIG*****
utilizaRpActivoNoCero=True;(*TRUE: Consideramos fugas durante estado activo*)
corrigeVcFugasTOFF=1; (*TRUE: Corrige caída por fugas durante los TOFF*)
corrigeVcEConmutacion=1; (*TRUE: corrige la caída por pérd. conmutación*)
factorCorrecc=1;(*1.160; sin uso actual*)
(*Para el barrido de corriente algoritmo PHI*)
iminbarrido=1; (*A Ajustar según los resultados con iAlfa (i2B)*)
pasobarrido=0.025;(*A Un valor de 0.1 acelera los cálculos, empeora resoluc.*)
nConnNuevaIopt=25;(*cada este Núm. de conmutaciones se calcula una nueva iPHI*)
(*CONFIG TIPO DE CORRIENTE*)
IPHI=True; (*si TRUE se activa EL USO Y la búsqueda de corriente óptima*)
IConstante=False;(*Si TRUE activa la simulación con iLmax constante; IPHI=FALSE *)
(*LA CORRIENTE IALFA SE SELECCIONA CON IPHI=FALSE e IConstante=False *)
(* ***** CONFIGURACIÓN VALORES ELÉCTRICOS PARA LA TRANSFERENCIA ***** *)
(* ***** VALORES L/C/Rs/Rp ***** *)
Ll=0.000065;(* uH DE LA BOBINA*)
Cc=0.00488;(* CAPACIDAD EN F; se usa un valor mucho < valor real *)
Rss=0.1840;(* Resistencia serie ohmios*)
Rpp=72; (* Resistencia paralelo ohmios*)
(* ***** Corriente y VOLTAJES DE C1 Y C2 ***** *)
imaxCteInicial=1.4; (* corrien. MÁX hist. constante (A) q se usa si IConstante=TRUE*)
imm=0; (* corriente mínima de histéresis (A) *)
VoltajeC01=3; (*V inicial en C1*)
VoltajeC02=0.10; (*V inicial en C2 - ha de ser >0*)
VoltajeLimiteC1=0.150; (*V límite hasta el que evoluciona Vc1; valores muy
bajos pueden dar error de convergencia; usar entre 0.1 y 0.25*)
(* ***** AQUÍ TERMINA CONFIGURACIÓN DEL SCRIPT ***** *)
ResistenciaParalelo=Rpp;(* Variables "phantom" :P NO TOCAR!! *)
ResistenciaSerie=Rss;
bobinaL=Ll;
CapacidadC1=Cc;
sustituciones={C→Cc, Rs→Rss, Rp→Rpp, L→Ll, im→imm};
SistemaVars=List[Rp→ResistenciaParalelo, Rs→ResistenciaSerie, L→bobinaL, C1→CapacidadC1];
(* ** ** PARA LAS SOLUCIONES DEL SISTEMA DE EDO ** ** *)
(*raices de la ecuación característica definidas por lambdas*)
lambda1=0.5*(-1/(Rp*C)-Rs/L-Sqrt[(Rs/L)^2+(1/(Rp*C))^2-4/(L*C)-2Rs/(L*Rp*C)]);
lambda2=0.5*(-1/(Rp*C)-Rs/L+Sqrt[(Rs/L)^2+(1/(Rp*C))^2-4/(L*C)-2Rs/(L*Rp*C)]);
deltalambdas=lambda2-lambda1;
raiz1=lambda1/.sustituciones;
raiz2=lambda2/.sustituciones;
deltaraices=raiz2-raiz1;
(*FUNCIONES SOLUCIÓN, EN FUNCIÓN DE VALORES INICIALES*)
iLrapida[t_,k1_]:= (k1/L)*E^(lambda1*t);
iLlenta[t_,k2_]:= (k2/L)*E^(lambda2*t);
iLcompleta[t_,k1_,k2_]:=iLrapida[t,k1]+iLlenta[t,k2];
vCrapido[t_,k1_]:=k1*(lambda1+(Rs/L))*E^(lambda1*t);
vClento[t_,k2_]:= k2*(lambda2+(Rs/L))*E^(lambda2*t);
vC[t_,k1_,k2_]:=vCrapido[t,k1]+vClento[t,k2];
(*Ctes. de integración, val. inic.*)
(*carga de bobina desde C fuente*)
k2F[vc1_]:=vc1/deltalambdas;
k1F[vc1_]:= -vc1/deltalambdas;
(*carga de C sumidero desde bobina*)
k2bF[vc20_,imax_]:= (vc20-L*imax*(-lambda1-Rs/L))/deltalambdas;
k1bF[vc20_,imax_]:= -L*imax-k2bF[vc20,imax];

```



```
(*Nombre: "CDI_TranfEnerg_ModContinuo.nb"*)
(* BUCLE PRINCIPAL simulación TRANSFERENCIA*)
(* NECESITA HABER EJECUTADO ANTES:
=====
"CDI_EstilosPresentacion.nb", "CDI_DefinicionCorrientes.nb", "CDI_FuncionesUtilidad.nb"
=====
>>>>> Y TAMBIÉN la CONFIGURACIÓN DE LA TRANSFERENCIA:
"CDI_VariablesyParametros.nb"
===== *)
(* ***** ECUACIONES PARA EL CASO COMPLETO RP-C-RS-L ***** *)
ODEV=List[C1*Vc'[t]+(1/Rp)*Vc[t]==-iL[t]]; (*Las incógnitas son Vc(t) e iL(t)*)
ODEIL=List[Rs*iL[t]+L*iL'[t]==Vc[t]];
CondInitVIL=List[iL[0]==iL0,Vc[0]==Vc0];
ODEVCompleta =Join[ODEV,ODEIL,CondInitVIL];
solODEVCompleta=DSolve[ODEVCompleta,{Vc[t],iL[t]},t];
(*Soluciones generales*)
Vct[t_]=Vc[t]/.Flatten[solODEVCompleta][[1]];
iLt[t_]=iL[t]/.Flatten[solODEVCompleta][[2]];
(*iCt=D[C1*Vct[t],t];iRp=(1/Rp)*Vct[t];*)
TiempoInicial=SessionTime[];
limitepasos=25000; (*Limite general bucle cálculo ciclos*)
pasos=0; (*contador de ciclos*)
(*DEFINICION DEL SISTEMA PARTICULAR*)
Clear[nivelCarga,tiemposConmutacion,vc1puntos,vc2puntos,iMaxpuntos,energiasTransfer,
energiasPerdRs1,energiasPerdRs2,energiasPerdRp1,energiasPerdRp2,energiasPerdConm1,
energiasPerdConm2];
(* ***** *)
histeresis=List[iMax->imaxCteInicial,iMin->0.0];
nivelCarga=List[{VoltajeC01,VoltajeC02}]; (*nivelCarga guarda los v. intermedios*)
tiemposConmutacion=List[];
vc1puntos=List[]; (*pares v/t para cada periodo*)
vc2puntos=List[];
iMaxpuntos=List[]; (*contiene valores para iMax variable, valores en cada semiperiodo *)
energiasTransfer=List[];(*contiene energ. que:pierde C1, gana C2 y dif.en cada paso*)
energiasPerdRs1=List[{0,0}]; (*energ. pérdidas por Rs y Rp en cada semiperiodo para C1*)
energiasPerdRs2=List[{0,0}]; (*tiene el vector {tiempo,Ers/Erp}*)
energiasPerdRp1=List[{0,0}];
energiasPerdRp2=List[{0,0}];
ePerdCiclo=List[]; (*Ers1,Ers2,Erp1_ACTIV,Erp2_ACTIV,Erp1_PASIV,Erp2_PASIV
Contiene este vector con las pérdidas en cada ciclo*)
energiasPerdConm1=List[]; (*E perdidas en conmutación en cada ciclo para MOSFET1*)
energiasPerdConm2=List[];
(* ***** *)
SistemaVars=List[Rp->ResistenciaParalelo,Rs->ResistenciaSerie,L->bobinaL,C1->CapacidadC1];
(* ***** SOLUCIONES en funcion de condiciones iniciales ***** *)
solv1a= FullSimplify[Vct[t]/.SistemaVars];
sol1l1a= iLt[t]/.SistemaVars;
(*Estimación de ciclos cuando se utiliza iALFA*)
iMaxEstim=corrienteOptima2B[VoltajeC01,VoltajeC02,Rs/.SistemaVars,Rp/.SistemaVars][[1]];
ciclosEstimados=(Cc*VoltajeC01^2)/(bobinaL*iMaxEstim^2);
nCommPRINT=IntegerPart[ciclosEstimados/10];(*CONTR. INDICADOR DE PROGRESO en pantalla*)
Print["Ciclos estimados: ",IntegerPart[ciclosEstimados]];
(* ***** COMIENZO BUCLE ***** *)
voltajeActualC1=Last[nivelCarga][[1]]; (* voltajes iniciales *)
voltajeActualC2=Last[nivelCarga][[2]];
AppendTo[vc1puntos,{0,voltajeActualC1}];
AppendTo[vc2puntos,{0,voltajeActualC2}];
AppendTo[iMaxpuntos,{0,iMin/.histeresis}];(* inicio del vector de corrientes *)
If[IPHI==True,{
corrienteOptima=iOptima[iminbarrido,pasobarrido,voltajeActualC1,voltajeActualC2];
histeresis[[1]]=iMax->corrienteOptima[[1]]*factorCorrecc}];
cuentaGrupoConmut=1; (* contador conmutaciones para renovar iPSI *)
```

```

cuentaGrupoConmutPRINT=1; (* contador conmutaciones para impresión progreso *)
While[(Last[nivelCarga][[1]]>VoltajeLimiteC1)&&pasos<limitepasos,{
  pasos++;
  (* energias C1/C2 a la entrada del paso *)
  energiaC1Paso0=energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC1];
  energiaC2Paso0=energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC2];
  porcientoCalculo=NumberForm[100*pasos/ciclosEstimados,3];
  If[IPHI=False&&IConstante=False,
    histeresis[[1]]=iMax→corrienteOptima2B[voltajeActualC1,voltajeActualC2,
      Rs/.SistemaVars,Rp/.SistemaVars][[1]];
  If[IPHI=True&&cuentaGrupoConmut ≥ nConnNuevaIopt,
    {
      corrienteOptima=iOptima[iminbarrido,pasobarrido,voltajeActualC1,voltajeActualC2];
      histeresis[[1]]=iMax→corrienteOptima[[1]]*factorCorrecc;
      Print["Calculando con iL: ",iMax/.histeresis," ** % progreso del cálculo=",
        porcientoCalculo," **"];
      cuentaGrupoConmut=0    };
  If[cuentaGrupoConmutPRINT ≥ nConnPRINT,
    {
      Print[" ** % progreso del cálculo=",porcientoCalculo," ** (iLMax: )",iMax/.histeresis];
      cuentaGrupoConmutPRINT=0};
  (* ***** *)
  (* *****  CONDENSADOR DE ENTRADA C1 EN DESCARGA ***** *)
  (* ***** *)
  CondicionesIniciales1=List[Vinicial→voltajeActualC1,iInicial→iMin/.histeresis];
  ConmutaCondicion1 = List[iM→iMax/.histeresis,im→iMin/.histeresis,
    Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales1];
  (*Soluciones particularizadas a las CI*)
  solv1=solv1a/.{iL0→iInicial/.CondicionesIniciales1,Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales1};
  soliL1=soliL1a/.{iL0→iInicial/.CondicionesIniciales1,Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales1};
  (*t REAL TARDA LA BOBINA -> IMAX*)
  t1ON1real=Re[t/.FindRoot[soliL1=iM/.ConmutaCondicion1,{t,0.00000001}]];
  voltajeActualC1=Re[solv1/.t→t1ON1real]; (*VOLTAJE de C1 para ese tiempo*)
  perdRs1=ePerdRs[Rs/.SistemaVars,iM/.ConmutaCondicion1,t1ON1real];(*PERDIDAS RS C1 EN TON*)
  perdrp1a=ePerdRp[Rp/.SistemaVars,solv1,t1ON1real]; (*PERDIDAS RP C1 EN TON*)
  AppendTo[energiasPerdRs1,{Last[energiasPerdRs1][[1]]+t1ON1real,perdrp1a};
  AppendTo[energiasPerdRp1,{Last[energiasPerdRp1][[1]]+t1ON1real,perdrp1a};
  (* ***** *)
  (** HASTA AQUÍ SE HAN CALCULADO LOS VALORES CORRESPONDIENTES A C1 DURANTE EL TIEMPO QUE
    PERMANECE CONECTADO O CONMUTADO A "ON".
  AHORA:
    SE CORRIGE EL VALOR DEL VOLTAJE INICIAL DEL CONDENSADOR DE SALIDA C2 TENIENDO EN CUENTA
    EL DECAIMIENTO EXPONENCIAL POR RP DURANTE EL TIEMPO QUE HA ESTADO NO CONECTADO, TON1.
  ** ***** *)
  (*PERDIDAS RP C2 TOFF*)
  perdrp2a=ePerdRp[Rp/.SistemaVars,VcRC[voltajeActualC2,Rp/.SistemaVars,C1/.SistemaVars,t],
    t1ON1real];
  AppendTo[energiasPerdRp2,{Last[energiasPerdRp2][[1]]+t1ON1real,perdrp2a};
  If[corrigeVcFugasTOFF=1,
    voltajeActualC2=VcRC[voltajeActualC2,Rp/.SistemaVars,C1/.SistemaVars,t1ON1real]];
  voltajeC2Intermedio=voltajeActualC2;
  (*PARA CALCULAR AL FINAL LA ENERG. NETA TRANSF. DESCONTANDO EL LEAK EN TOFF*)
  (*CORREG. DESCONT. LA ENER. DE LA CONMUT., APAGADO MOSFET1 ENCENDIDO DEL MOSFET 2
  *)
  If[corrigeVcConmutacion=1,{
    perdcnm1=ePerdConmMOSFET[voltajeActualC1,iMax/.histeresis];
    voltajeActualC1 = voltajeCapPostConmuta[voltajeActualC1,perdcnm1,C1/.SistemaVars];
    AppendTo[energiasPerdConm1,perdcnm1];
    perdcnm2=ePerdConmMOSFET[voltajeActualC2,iMax/.histeresis];
    voltajeActualC2 = voltajeCapPostConmuta[voltajeActualC2,perdcnm2,C1/.SistemaVars];
    AppendTo[energiasPerdConm2,perdcnm2]};
  (*AÑADIMOS A LOS VECTORES LOS VALORES DE VOLTAJES TRAS LA CONMUTACIÓN DE C1:*)
  (*valor hasta el que ha desc. C1 EN TON y valor real DE C2 antes de SU SEMICICLO de carga*)

```

```

AppendTo[vc1puntos, {Last[vc1puntos][[1]]+t1ON1real, voltajeActualC1}];
AppendTo[vc2puntos, {Last[vc2puntos][[1]]+t1ON1real, voltajeActualC2}];
(* ***** *)
(* ***** CONDENSADOR DE SALIDA C2 EN CARGA ***** *)
(* ***** *)
CondicionesIniciales2=List[Vinicial→voltajeActualC2,iInicial→-iMax/.histeresis];
ConmutaCondicion2 = List[iM→-iMin/.histeresis,im→-iMax/.histeresis,
    Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales2];
solv2=solv1a/.{iL0→iInicial/.CondicionesIniciales2,Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales2};
soliL2=soliL1a/.{iL0→iInicial/.CondicionesIniciales2,Vc0→Vinicial/.CondicionesIniciales2};
(*t REAL LA BOBINA EN DESC. LA IMAX*)
t1ON2real=Re[t/.FindRoot[soliL2==iM/.ConmutaCondicion2,{t,0.00000001}]];
voltajeActualC2=Re[solv2/.t→t1ON2real]; (*VOLTAJE de C2 para ese tiempo*)
perdRs2=ePerdRs[Rs/.SistemaVars,iM/.ConmutaCondicion1,t1ON2real];(*PERD. RS C2 EN TON2*)
perdRp2b=ePerdRp[Rp/.SistemaVars,solv2,t1ON2real]; (*PERD. RP C2 EN TON2*)
(*PERDIDAS RP C1 TOFF*)
perdRp1b=ePerdRp[Rp/.SistemaVars,VcRC[voltajeActualC1,Rp/.SistemaVars,C1/.SistemaVars,t],
t1ON2real];
(*Ers1,Ers2,Erp1_ACTIV,Erp2_ACTIV,Erp1_PASIV,Erp2_PASIV*)
AppendTo[ePerdCiclo,{perdRs1,perdRs2,perdRp1a,perdRp2b,perdRp1b,perdRp2a}];
AppendTo[energiasPerdRp2,{Last[energiasPerdRp2][[1]]+t1ON2real,perdRp2b}];
AppendTo[energiasPerdRp1,{Last[energiasPerdRp1][[1]]+t1ON2real,perdRp1b}];
AppendTo[energiasPerdRs2,{Last[energiasPerdRs2][[1]]+t1ON1real,0}]; (*PERD.RS=0 C2 TON1*)
AppendTo[energiasPerdRs2,{Last[energiasPerdRs2][[1]]+t1ON2real,perdRs2}];
AppendTo[energiasPerdRs1,{Last[energiasPerdRs1][[1]]+t1ON2real,0}]; (*PERD. RS=0 C1 TON2*)
(*Durante el tiempo TON2, el condensador C1 se ha descargado, corregimos el valor*)
voltajeC1Intermedio=voltajeActualC1;
If[corrigeVcFugasTOFF==1,
    voltajeActualC1=VcRC[voltajeActualC1,Rp/.SistemaVars,C1/.SistemaVars,t1ON2real]];
AppendTo[vc1puntos, {Last[vc1puntos][[1]]+t1ON2real, voltajeActualC1}];
AppendTo[vc2puntos, {Last[vc2puntos][[1]]+t1ON2real, voltajeActualC2}];
AppendTo[nivelCarga, {voltajeActualC1, voltajeActualC2}];
(*Aqui añadimos vectores que contienen energías y tiempos*)
AppendTo[tiemposConmutacion, {t1ON1real,t1ON2real}];
AppendTo[iMaxpuntos, {Last[iMaxpuntos][[1]]+t1ON1real,iMax/.histeresis}];
AppendTo[iMaxpuntos, {Last[iMaxpuntos][[1]]+t1ON2real,iMin/.histeresis}];
energiaC1Intermedio=energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeC1Intermedio];
energiaC2Intermedio=energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeC2Intermedio];
(*Energia que sale de C1 en ton y Energia que entra en C2 NETA*)
energiaC1TransferidaPasoNeta=energiaC1Paso0-energiaC1Intermedio;
energiaC2TransferidaPasoNeta=energiaC2Intermedio-energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC2];
energiaC1LeakToff=energiaC1Intermedio-energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC1];
energiaC2LeakToff=energiaC2Paso0-energiaC2Intermedio;
(*A continuación se tiene el "bruto" del sistema: C1 descarga más y C2 carga menos por la
autodescarga o leak durante toff *)
(*Ener. que sale de C1 más autodescarga C1 en toff*)
(*Ener. que entra en C2 MENOS autodescarga C2 en ton*)
energiaC1TotTransfPaso=energiaC1Paso0-energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC1];
energiaC2TotTransfPaso=energiaC2Paso0-energiaC[C1/.SistemaVars,voltajeActualC2];
difEnergiasTransfer=energiaC1TransferidaPasoNeta+energiaC2TransferidaPasoNeta;
(*difEnergiasTransfer = Energias totales en pérdidas *)
AppendTo[energiasTransfer, {energiaC1TransferidaPasoNeta, energiaC2TransferidaPasoNeta,
    difEnergiasTransfer, energiaL[L/.SistemaVars,iMax/.histeresis], energiaC1LeakToff,
    energiaC2LeakToff, energiaC1TotTransfPaso, energiaC2TotTransfPaso}];
cuentaGrupoConmut++;
cuentaGrupoConmutPRINT++;
}]
(* ***** FIN DE BUCLE ***** *)
(* ***** Rendimiento por voltaje en los condensadores ***** *)
Print["Sale del bucle..."];
energiaTransferidaPorC1=0.5*(VoltajeC01^2-Last[vc1puntos][[2]]^2)*C1/.SistemaVars;
energiaRecibidaPorC2=0.5*(Last[vc2puntos][[2]]^2-VoltajeC02^2)*C1/.SistemaVars;
energiaPerdidas=energiaTransferidaPorC1-energiaRecibidaPorC2;

```

```

porcentajePerdidas=100*energiaPerdidas/energiaTransferidaPorC1;
tTransferencia=Last[vc2puntos][[1]];
iMaxAbsoluta=Max[iMaxpuntos];
iMinAbsoluta=Min[iMaxpuntos];
numIteraciones=pasos;
(** ***** ENERGIA PERDIDA EN CORRIENTE DE FUGAS ***** *)
funcv1=Interpolation[vc1puntos,InterpolationOrder→1];
funcv2=Interpolation[vc2puntos,InterpolationOrder→1];
rfugas=Rp/.SistemaVars;
funcifugas1[t_]:=funcv1[t]*(1/rfugas);
funcifugas2[t_]:=funcv2[t]*(1/rfugas);
perdidasfugas1=rfugas*NIntegrate[funcifugas1[t]^2,{t,0,tTransferencia},PrecisionGoal→4,
MaxRecursion→20,Method→{GlobalAdaptive,MaxErrorIncreases→1000}];
perdidasfugas2=rfugas*NIntegrate[funcifugas2[t]^2,{t,0,tTransferencia},PrecisionGoal→4,
MaxRecursion→20,Method→{GlobalAdaptive,MaxErrorIncreases→1000}];
porcentajePerdidasFugas1=100*perdidasfugas1/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdidasFugas2=100*perdidasfugas2/energiaTransferidaPorC1;
(* ***** Comprobación con los datos recopilados en cada ciclo ***** *)
perdRsSumCiclo1 = Sum[energiasPerdRs1[[j]][[2]],{j,1,Length[energiasPerdRs1]};
perdRsSumCiclo2 = Sum[energiasPerdRs2[[j]][[2]],{j,1,Length[energiasPerdRs2]};
perdRpSumCiclo1 = Re[Sum[energiasPerdRp1[[j]][[2]],{j,1,Length[energiasPerdRp1]};
perdRpSumCiclo2 = Re[Sum[energiasPerdRp2[[j]][[2]],{j,1,Length[energiasPerdRp2]};
perdConm1=Sum[energiasPerdConm1[[i]],{i,1,Length[energiasPerdConm1]};
perdConm2=Sum[energiasPerdConm2[[i]],{i,1,Length[energiasPerdConm2]};
(* ***** *)
porcentajePerdRs1=100*perdRsSumCiclo1/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdRs2=100*perdRsSumCiclo2/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdRp1=100*perdRpSumCiclo1/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdRp2=100*perdRpSumCiclo2/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdConm1=100*perdConm1/energiaTransferidaPorC1;
porcentajePerdConm2=100*perdConm2/energiaTransferidaPorC1;
CronoStop1=SessionTime[];
TiempoEjecucion01=CronoStop1-TiempoInicial;
TiempoCalculo=TiempoEjecucion01;
Print["Número pasos:", pasos," Tiempo total transferencia:",tTransferencia,
" Tiempo CÁLCULO-1:",TiempoCalculo];
(* ***** *)
(* ***** PRESENTACIÓN DE RESULTADOS ***** *)
(* ***** *)
Needs["PlotLegends`"];
CorrientesMaximas=List[];
For[i=1,i<=Length[iMaxpuntos],i++,{(* SELECCIONA SÓLO LOS DATOS DE CORRIENTES MÁXIMAS *)
If[iMaxpuntos[[i]][[2]]≠0,AppendTo[CorrientesMaximas,iMaxpuntos[[i]]]}]
iMaxAbsoluta=Max[iMaxpuntos[[All,2]]];
iMinAbsoluta=Min[CorrientesMaximas[[All,2]]];
iMedia=Mean[CorrientesMaximas[[All,2]]];
iLmaxAlgoritNombre="-";
If[IPHI==True,iLmaxAlgoritNombre="iPHI",
If[IConstante==False,iLmaxAlgoritNombre="i2B",iLmaxAlgoritNombre="iCTE"]];
condicionesCalculoLabel=StringJoin[{"CONDICIONES: L(uH):",ToString[10^6*bobinaL]," Vc10(v):",
ToString[VoltajeC01]," Vc1Límite(v):",ToString[VoltajeLimiteC1]," Vc20(v):",
ToString[VoltajeC02]," Capacidad(F):",ToString[C1/.SistemaVars]};
lineaInicial={condicionesCalculoLabel,SpanFromLeft};
resumenLinea={VoltajeC01,10^6*bobinaL,C1/.SistemaVars,ResistenciaSerie,ResistenciaParalelo,
numIteraciones,NumberForm[TiempoCalculo,4],NumberForm[iMaxAbsoluta,4],
NumberForm[iMinAbsoluta,4],NumberForm[iMedia,4],tTransferencia,
NumberForm[porcentajePerdidas,4],NumberForm[100-porcentajePerdidas,4],
NumberForm[porcentajePerdConm1,3],NumberForm[porcentajePerdConm2,3],
NumberForm[porcentajePerdConm1+porcentajePerdConm2,3],
NumberForm[porcentajePerdidasFugas1,4],NumberForm[porcentajePerdidasFugas2,4],
NumberForm[porcentajePerdidasFugas1+porcentajePerdidasFugas2,4],

```

```

NumberForm[porcentajePerdRs1,4],NumberForm[porcentajePerdRs2,4],
NumberForm[porcentajePerdRs1+porcentajePerdRs2,4],NumberForm[porcentajePerdRp1,4],
NumberForm[porcentajePerdRp2,4],NumberForm[parAjuste1,4], NumberForm[parAjuste2,4],
iLmaxAlgoritNombre};
AppendTo[tablaResumenTIT,resumenLinea];
PrependTo[tablaResumenTIT,lineaInicial];
(* ***** TABLA DE DATOS RESULTADOS DETALLADOS DE LA TRANSFERENCIA ***** *)
respantalla=Grid[tablaResumenTIT, Alignment -> Left, Spacings -> {1, 1}, Frame->All,
ItemStyle->{Directive[FontSize->10]},
Background->{None,None,{
  {{2,2},{1,26}}->LightGray,{{3,4},{12,12}}->LightRed, {{3,4},{13,13}}->LightGreen,
  {{3,4},{8,8}}->LightBlue,{{3,4},{16,16}}->LightRed,{{3,4},{19,19}}->LightRed,
  {{3,4},{17,17}}->LightYellow,{{3,4},{18,18}}->LightOrange,{{3,4},{22,22}}->LightRed,
  {{3,4},{23,23}}->LightYellow,{{3,4},{24,24}}->LightOrange}}]
(* ***** DATOS PARA PLOTS ***** *)
ratioeC2C1Bruta=Table[100*(-energiasTransfer[[i]][[8]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];(* uno de los factores es negativo*)
ratioErs1=Table[100*(ePerdCiclo[[i]][[1]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
ratioErs2=Table[100*(ePerdCiclo[[i]][[2]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
ratioErp1Activ=Table[100*(Re[ePerdCiclo[[i]][[3]]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
ratioErp2Activ=Table[100*(Re[ePerdCiclo[[i]][[4]]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
ratioErp1Pasiv=Table[100*(ePerdCiclo[[i]][[5]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
ratioErp2Pasiv=Table[100*(ePerdCiclo[[i]][[6]]/energiasTransfer[[i]][[7]]),
  {i,Length[energiasTransfer]}];
(* ***** PLOT PÉRDIDAS-RENDIMIENTO ***** *)
ListPlot[{ratioeC2C1Bruta,
  ratioErp1Activ+ratioErp2Activ+ratioErp1Pasiv+ratioErp2Pasiv,ratioErs1+ratioErs2,
  ratioErp1Activ+ratioErp2Activ,ratioErp1Pasiv+ratioErp2Pasiv},
  PlotRange->All,AxesOrigin->{0,0},
  PlotLegend->{Style["Rendimiento",12],Style["Pérdidas Rp totales",12],
  Style["Pérdidas Rs",12],Style["Pérdidas Rp activo",12],
  Style["Pérdidas Rp pasivo",12]},
  LegendPosition->{0.0,0},LegendSize->{0.75,0.35},ImageSize->tamanoImagen,
  PlotStyle->{{Green,Thick},{Blue,Thick},{Red,Thick,Dashed,Dashing[Large]},
  {Cyan,Thick,Dashed,Dashing[Tiny]},{Magenta,Thick,Dashed,Dashing[Tiny]}},
  Joined->True,LegendShadow->False,Frame->True,
  FrameLabel->{"Ciclos","% Rendimiento / Pérdidas"},BaseStyle->estiloLetra]
(* ***** PLOT VOLTAJES - CORRIENTE ***** *)
framelabelsPlot001x=Style["tiempo (s)",estiloNombreEjesPlot];
framelabelsPlot001y=Style["Voltios - Amperios",estiloNombreEjesPlot];
framelabelsPlot001={framelabelsPlot001x,framelabelsPlot001y};
leyendaPlot001a=Style[labelVC1,estiloLeyen];
leyendaPlot001b=Style[labelVC2,estiloLeyen];
leyendaPlot001c=Style[labeliL,estiloLeyen];
leyendaPlot001={leyendaPlot001a,leyendaPlot001b,leyendaPlot001c};
ListPlot[{vc1puntos,vc2puntos,iMaxpuntos},AxesOrigin->{0,0},Joined->{True,True,False},
  PlotRange->All,PlotStyle->{{Blue,Thick},{Red,Thick},{Green,Dashed}},
  PlotLegend->leyendaPlot001,LegendPosition->{0.3,0.12},LegendSize->{0.250,0.30},
  LegendShadow->False,Frame->True,FrameLabel->framelabelsPlot001,
  BaseStyle->estiloLetra,ImageSize->tamanoImagen]

```