UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Diseño de Microrreactores Electroquímicos para Potabilización de Aguas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Inmaculada García López

DIRIGIDA POR

Amalio Garrido Escudero
Vicente Ismael Águeda Maté

© Inmaculada García López, 2024

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Programa de Doctorado en Ingeniería Química

TESIS DOCTORAL

Diseño de Microrreactores Electroquímicos para Potabilización de Aguas

Memoria presentada por:

Inmaculada García López

Para optar al título de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de

D. Amalio Garrido Escudero

D. Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid, 2024

© Inmaculada García López, 2024

Agradecimientos

A lo largo de este viaje, lleno de esfuerzo y aprendizajes, que hoy culmina con la realización de esta tesis doctoral, quiero agradecer de todo corazón a todas las personas que, de una forma u otra, han sido clave para llegar hasta aquí.

Primero, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de tesis, Amalio e Ismael. A Amalio, porque sin tu apoyo y confianza en mí no hubiera iniciado esta aventura del doctorado. Muchas gracias por creer en mí, y por tu enorme contribución durante estos años a mi crecimiento, tanto a nivel profesional como personal. Eres un ejemplo de excelencia y sacrificio. A Ismael, gracias por tu apoyo constante, tu paciencia y tus consejos prácticos. Tu ayuda ha sido clave para superar muchos de los retos que se presentaron en el camino, y estoy muy agradecida por haberte tenido a mi lado.

Al Grupo de Catálisis y Procesos de Separación de la Universidad Complutense de Madrid, donde he tenido la suerte de desarrollar esta tesis, mi agradecimiento más sincero. Ha sido un verdadero honor formar parte de este equipo.

A Fernando Arenas, muchísimas gracias por toda tu ayuda a lo largo de este camino. Gracias por acogerme en la TU Clausthal, por enseñarme con tanta dedicación y por estar siempre ahí en los momentos clave. Tu hospitalidad y generosidad marcaron un punto de inflexión en mi doctorado. También quiero agradecer al profesor Thomas Turek de la TU Clausthal, por haberme permitido realizar mi estancia en su institución, lo cual fue esencial para esta investigación y para mi propio desarrollo.

A mis padres, no encuentro las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí. Gracias por los valores que me inculcaron, por su amor y dedicación incondicionales, y por confiar en mí incluso cuando yo dudaba. Sin su apoyo, esto no habría sido posible. Me siento increíblemente afortunada de tenerlos como ejemplo de fortaleza y entrega en mi vida. A mis hermanos, gracias por ser siempre ese apoyo incondicional. Vuestro cariño y ejemplo me han inspirado y me han impulsado en los momentos más difíciles. Y a mis tíos, que durante mi etapa universitaria fueron como unos segundos padres para mí, gracias por abrirme las puertas de su hogar y por cuidarme tanto.

A mis amigos, tanto los de siempre como los que he tenido la suerte de ir encontrando en el camino. Gracias por vuestra paciencia y comprensión, sobre todo en los momentos en que desaparecí por completo mientras me sumergía en la tesis. Vuestro apoyo ha sido fundamental para mantener el equilibrio durante estos años, y teneros en mi vida es algo que valoro muchísimo.

Por último, quiero agradecer también a todas las personas que de alguna manera han contribuido a mi formación y a mi crecimiento a lo largo de este proceso, aunque no estén mencionadas aquí específicamente. Cada conversación, consejo o gesto de apoyo ha dejado una huella importante en mí.

Gracias de corazón a todos.

.

“Al hombre se le puede arrebatar todo salvo una cosa:
la última de las libertades humanas —la elección de la
actitud personal ante un conjunto de circunstancias—
para decidir su propio camino”.

— Viktor Frankl, *El hombre en busca de sentido.*

Listado de Publicaciones

Artículos publicados

I. **García-López, I.**, Águeda, V. I., & Garrido-Escudero, A. (2023). Hydrodynamic behavior of a novel 3D-printed nature-inspired microreactor with a high length-to-surface ratio. *Chemical Engineering Journal Advances*, *13*, 100438. DOI: 10.1016/j.ceja.2022.100438

II. **García-López, I.**, Arenas, L. F., Turek, T., Águeda, V. I., & Garrido-Escudero, A. (2023). Mass transfer enhancement in electrochemical flow cells through 3D-printed biomimetic channels. *Reaction Chemistry & Engineering*, *8*(7), 1776-1784. DOI: 10.1039/D3RE00053B

III. **García-López, I.**, Arenas, L. F., Hereijgers, J., Águeda, V. I., & Garrido-Escudero, A. (2024). Drinking water electrochlorination in a single-pass biomimetic flow cell with zero salt dosing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *12*(8), 3130-3141. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c07066

IV. **García-López, I.**, Maté, V. I. Á., Aroca, S. C., & Garrido-Escudero, A. (2025). Water disinfection via nature-inspired electrochemical flow cells in resource-limited settings. *Next Sustainability*, *5*, 100072. DOI: 10.1016/j.nxsust.2024.100072

Artículos en proceso

V. **García-López, I.**, Arenas, L. F., Herrero, F., J., Águeda, V. I., & Garrido-Escudero, A. (2025). Towards efficient scale-up of Biomimetic electrochemical cells for water disinfection in developing regions.

Comunicaciones orales

I. **García-López, I.**, Arenas, L. F., Turek, T., Águeda, V. I., & Garrido-Escudero, A. (2023). *Biomimetic channels for enhancing mass transport in electrochemical cells*. Electrochemical Cell Concepts Colloquium – E3C. Fraunhofer UMSICHT. 5 de mayo 2023.

Comunicaciones en panel

I. *Mass transfer enhancement in microfluidics through biomimetic channels*. Royal Society of Chemistry Twitter Conference (#RSCPoster). 28 de febrero 2023

II. *3D printed biomimetic flow fields for the electrochemical generation of free chlorine.* 14th International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR-2023). 12-15 de septiembre 2023.

Índice

Índice de Figuras xvi
Índice de Tablas xxii
Lista de Símbolos xxiv
Lista de Abreviaturas xxvii
Summary 1
Resumen 4
Introducción 7
1.1. Desafíos y soluciones en la desinfección del agua potable 7
1.1.1. Características del agua potable 7
1.1.2. El acceso al agua potable en el mundo 9
1.1.3. Tecnologías de desinfección de agua en el punto de uso 13
1.1.4. Electrocloración como alternativa viable en países en desarrollo 15
1.1.5. Comparación de tecnologías de desinfección en el punto de uso 17
1.2. Principios de la electrocloración 20
1.2.1. Fundamentos de electroquímica 20
1.2.2. Electrodesinfección 25
1.2.3. Mecanismos de desinfección 26
1.2.4. Demanda de cloro 28
1.3. Reactores electroquímicos 29
1.3.1. Consideraciones en la geometría del reactor 29
1.3.2. Material de ánodo en electrocloración 34
1.3.3. Estrategias de aumento de la transferencia de materia electroquímica 39
1.4. Microrreactores electroquímicos 42
1.4.1. Principios de los microrreactores 42
1.4.2. Materiales y técnicas de fabricación de microrreactores 45
1.4.3. Impresión 3D como método de fabricación alternativo 48
1.4.4. Selección de la técnica de impresión 3D 51
1.5. Aplicación del diseño biomimético 51
1.5.1. Principios de la biomimética 51
1.5.2. Enfoques biomiméticos 53
Objetivos de la investigación 57
Materiales y métodos 63
3.1. Criterios de diseño del reactor 63
3.2. Diseño biomimético del campo de flujo 65

3.3. Diseño paramétrico y modelos en CAD 66
3.4. Estudio hidrodinámico de geometrías preliminares 70
3.4.1. Modelización en COMSOL Multiphysics 70
3.4.2. Ecuaciones de flujo laminar 77
3.4.3. Transporte de especies diluidas 77
3.4.4. Ecuaciones de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) 78
3.4.5. Construcción del microrreactor para determinación de DTR 80
3.4.6. Comprobación experimental de la DTR 84
3.5. Prototipado de los canales de flujo 86
3.5.1. Resistencia química de diferentes resinas 86
3.5.2. Orientación del modelo en el laminador 88
3.6. Transferencia de materia electroquímica 89
3.6.1. Modelo fluidodinámico 89
3.6.2. Técnica de la corriente límite 91
3.6.3. Ensamblaje de la celda electroquímica 92
3.6.4. Configuración experimental 94
3.7. Electrocloración en la celda biomimética 98
3.7.1. Ensamblaje de la celda electroquímica 98
3.7.2. Configuración experimental 99
3.7.3. Ensayos preliminares 101
3.7.4. Selección de variables significativas y optimización 102
3.7.5. Electrocloración en aguas sintéticas con composición real 105
3.8. Escalado de la celda electroquímica 106
3.8.1. Selección de estrategia de escalado 106
3.8.2. Modelo hidrodinámico 108
3.8.3. Ensamblado de celdas escaladas 109
3.8.4. Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) experimental 110
3.8.5. Ensayos de electrocloración en la celda escalada 113
3.9. Análisis tecnoeconómico 114
Resultados y discusión 115
4.1. Diseño biomimético del canal de flujo 115
4.2. Estudios hidrodinámicos en geometrías preliminares 121
4.2.1. Velocidad y presión 121
4.2.2. Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) 126
4.3. Prototipado de los canales de flujo 130
4.3.1. Estabilidad química 130
4.3.2. Orientación de la pieza 132

4.4. Transferencia de materia electroquímica 134
4.4.1. Hidrodinámica: geometría biomimética vs geometrías tradicionales 134
4.4.2. Medida de la corriente límite 137
4.5. Experimentos de electrocloración 147
4.5.1. Ensayos preliminares de electrocloración 147
4.5.2. Experimentos de cribado 148
4.5.3. Ensayos de optimización 151
4.5.4. Aplicación a aguas de composición real 159
4.5.5. Efecto de otros iones sobre la electrocloración 167
4.5.6. Generación de subproductos de la electrocloración 169
4.5.7. Degradación del electrodo de grafito 174
4.5.8. Ensuciamiento de los electrodos 176
4.6. Escalado del microrreactor electroquímico 178
4.6.1. Análisis fluidodinámico 178
4.6.2. Distribución de tiempos de residencia (DTR) 179
4.6.3. Generación de cloro libre 184
4.7. Análisis tecno-económico 186
Conclusiones y perspectivas futuras 191
5.1. Conclusiones 191
5.2. Futuras investigaciones 194
Referencias 197
Anexo I: Publicaciones originales 221

Índice de Figuras

Figura 1. Parámetros de la calidad del agua. 8

Figura 2. Distribución global de acceso a instalaciones de agua potable, 2022. Adaptado de [19]. 10

Figura 3.Porcentaje de muertes atribuidas al consumo de agua no gestionada de forma segura, 2019. Adaptado de [20] 11

Figura 4. Mapa global de irradiación solar: distribución de la energía solar promedio diaria y anual. Mapa obtenido y adaptado del "Atlas Solar Global 2.0." [76] 17

Figura 5. Criterios de selección tecnológica para el tratamiento del agua en el punto de uso. Elaboración propia a partir de la información de [5]. 18

Figura 6. Esquema de la celda electrolítica. 20

Figura 7. Transferencia de materia en reacciones electroquímicas. (a) Proceso electroquímico en la interfaz electrodo-disolución. Adaptado de [84] (b) Mecanismos de transferencia de materia en el reactor electroquímico. Adaptado de [85]. 23

Figura 8. Modelo de Stern de la doble capa electroquímica. Adaptado de [92]. 25

Figura 9. Especiación del cloro en función del pH de la disolución. Adaptado de [97], ... 26

Figura 10. Mecanismos de desinfección electroquímica. (a) Oxidación directa en la superficie del electrodo (b) oxidación a través de especies. 27

Figura 11. Etapas del proceso de cloración al punto de ruptura. 29

Figura 12. Decisiones en el diseño del reactor electroquímico. 30

Figura 13. Abundancia de los elementos químicos en la corteza terrestre. Adaptado de [134]. . 36

Figura 14. Precios promedio mensuales de Pt, Ir, Ru. Adaptado de [136]. 37

Figura 15. Índice de precios del grafito natural en distintas regiones. Datos procedentes de la base de datos de Business Analytiq©[141]. 38

Figura 16. Estrategias de aumento de la transferencia de materia electroquímica. Imágenes adaptadas de [79,142]. 40

Figura 17. Ejemplo de microrreactores construidos con diferentes materiales. (a) metal; (b) cerámica; (c) polidimetilsiloxano, (d) vidrio; (e) y (f) silicio. Adaptado de [157]. 43

Figura 18. Principales categorías de impresión 3D. Adaptado de [180]. 49

Figura 19. Espiral de diseño biomimético, Adaptado de [184]. 52

Figura 20. Ejemplos de aplicaciones biomiméticas en ingeniería y diseño. 53

Figura 21. Enfoques biomiméticos: Biology Push comienza con la investigación biológica, como la morfología de una hoja de loto, para desarrollar soluciones como la pintura Lotusan®;

Technology Pull inicia con un problema técnico resultando en diseños innovadores como el sistema de sombreado Flectofin®. Adaptado de [190,191]. 54

Figura 22. Objetivos de la tesis doctoral 61

Figura 23. Generación de geometrías de crecimiento diferencial en Grasshopper. (a) Etapas en la creación del algoritmo (b) Componentes de la simulación en el entorno Grasshopper. 69

Figura 24. Análisis del impacto del número de divisiones en la curva inicial en la generación de la geometría de crecimiento diferencial. (a) Geometría de partida (b) Algoritmo en Grasshopper. 71

Figura 25. Geometrías preliminares del estudio hidrodinámico en COMSOL Multiphysics. 73

Figura 26. Etapas para la resolución del modelo hidrodinámico en COMSOL Multiphysics. Ejemplo aplicado a los estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR)..... 76

Figura 27. Vistas del reactor para la determinación de la DTR (a) Superior (b) Perspectiva isométrica (c) Frontal. 80

Figura 28. Esquema del proceso de impresión 3D por estereolitografía, ilustrado en cuatro pasos secuenciales..... 81

Figura 29. Visualización de un diseño en el software Chitubox: (a) Modelo 3D del microrreactor (b) Laminado de la pieza..... 82

Figura 30. Microrreactor impreso en 3D para la medición de la DTR..... 83

Figura 31. Calibrado de concentración de rodamina b para los ensayos de DTR..... 85

Figura 32. Procedimiento experimental para mediciones DTR. (a) Obtención de curva de calibración para colorimetría midiendo el parámetro “a” de diferentes concentraciones de rodamina B (b) Pruebas DTR realizadas inyectando un pulso de rodamina B y midiendo la respuesta por colorimetría. Adaptado de la Publicación I [200]. 86

Figura 33. Dimensiones del campo de flujo de las pruebas preliminares de prototipado. 87

Figura 34. Modelo en el software de laminado del canal de flujo biomimético con diferentes ángulos de orientación (a) 0º, (b) 30º, (c) 45º. 89

Figura 35. Geometrías del modelo fluidodinámico del estudio de transferencia de materia electroquímico..... 89

Figura 36. Gráfico de polarización electroquímica y regiones de control de corriente para una reacción de reducción catódica. 92

Figura 37.Diseños de los canales de flujo para los ensayos de transferencia de materia electroquímica..... 93

Figura 38. Celda electroquímica empleada en los experimentos de transferencia de materia electroquímica..... 94

Figura 39. Montaje experimental para medición de corriente límite en celdas electroquímicas. (a) Esquema con los componentes. (b) Fotografía del dispositivo..... 97

Figura 40. Esquema de los ensayos de electrocloración. 98

Figura 41. Celda electroquímica empleada en los ensayos de electrocloración. 99

Figura 42. Configuración experimental del proceso de electrocloración (a) Esquema de los componentes (b) Fotografía de la configuración experimental real. 101

Figura 43. Distribución de asentamientos y ubicaciones del estudio de Akoteyon y col. en la región de Lagos, Nigeria. Rodeado en granate aparecen las localizaciones cuya composición se ha testeado en los experimentos MFD. Adaptado de [238]. 105

Figura 44. Estrategias de escalado del microrreactor biomimético. 107

Figura 45. Esquema de la celda electroquímica (a) conexión monopolar (b) conexión bipolar. 110

Figura 46. Método de adaptación del modelo de distribución de tiempos de residencia (RTD) a los resultados experimentales, considerando las alteraciones en la señal provocadas por el sistema de detección. 112

Figura 47. Proceso de diseño biomimético del canal de flujo. 116

Figura 48. Ejemplos de geometrías con crecimiento diferencial en la naturaleza. Adaptado de Publicación I [200]. 117

Figura 49. Diseños iniciales de la geometría de crecimiento diferencial. (a) Curvas generadas en función del número de divisiones de la curva inicial (b) Longitud de curva generada dependiendo del número de divisiones de la curva inicial. Adaptado de Publicación I [200]. . 120

Figura 50. Comparativa de ocupación de superficie para distintos diseños de canales para microreactores electroquímicos. Adaptado de Publicación I [200] 121

Figura 51. Distribución de la velocidad del fluido en las geometrías preliminares (a) Variando la longitud del canal (b) variando el diámetro hidráulico del canal. u_0=0.03 $m \cdot s^{-1}$ 122

Figura 52. Velocidad superficial en el centro del canal a diferentes Re de entrada. 123

Figura 53. Formación de vórtices en un canal curvado. (a) Bajo número De (b) Alto número De. F_{CF} y F_{CP} se refiere a fuerza centrífuga y centrípeta, respectivamente. Adaptado de [262]. 124

Figura 54. Vectores de velocidad normalizados en diferentes planos de corte transversal del canal a diferente Re. Adaptado de la Publicación I [200]). 125

Figura 55. Resultados de la simulación fluidodinámica: caída de presión a diferentes Re. 126

Figura 56. Resultados en COMSOL Multiphysics de las curvas DTR adimensionales en función del tiempo adimensional variando (a) longitud y (b) diámetro hidráulico. 127

Figura 57. Resultados de la simulación fluidodinámica: curva E(Θ) adimensional para diferentes Re. Adaptado de Publicación I [200]. 128

Figura 58. Número de Bodenstein a diferente Re de los resultados de la simulación. 128

Figura 59. Comparación de E(Θ) adimensional: numérica, experimental (medida por colorimetría) y ajuste del modelo de dispersión para Re=10 y Re=50 129

Figura 60. Efecto de la rugosidad superficial en la capa límite. (a) Diferencia en la formación de vórtices entre un canal rugoso y un canal liso. Adaptado de [267] (b) Representación 3D de paredes de canales rugosos y lisos para futuras simulaciones fluidodinámicas. 130

Figura 61. Campos de flujo impresos en 3D SLA en distintos materiales tras inmersión en agua. De izquierda a derecha: resina estándar, Clear, UV Tough, tipo ABS. 132

Figura 62. Canales de flujo impresos en 3D SLA con diferentes ángulos. De izquierda a derecha 0, 30 y 45º..... 133

Figura 63. Comparación de la sobreexposición de la resina en el canal biomimético. (a) 40 s de exposición de capas inferiores (b) 20 s de exposición de capas inferiores..... 133

Figura 64. Distribución de la velocidad del fluido en tres geometrías de canal (a) Canal rectangular simple (b) Canal serpenteado (c) Canal biomimético. 135

Figura 65. Pérdida de presión experimental en las tres geometrías de canal para distintos números de Re. Adaptado de la Publicación II [222]. 136

Figura 66. Curvas de polarización y regiones de limitación de transferencia de materia para la reducción de ferricianuro a diferentes caudales de entrada en tres geometrías de campo de flujo (a) canal rectangular (b) canal serpenteado (c) canal biomimético. Adaptado de la Publicación II [222]. 138

Figura 67. Corriente medida a lo largo del experimento de transferencia de materia electroquímica para la celda biomimética. 139

Figura 68. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías estudiadas. Adaptado de la Publicación II [222]. 140

Figura 69. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías. (a) Coeficiente de transferencia de materia respecto a la velocidad de entrada (b) Coeficiente de transferencia de materia respecto al Reynolds. Adaptado de la Publicación II [222]. 141

Figura 70. Imagen en microscopio óptico invertido del canal de flujo biomimético. 142

Figura 71. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías (a) Corriente límite con caudal de entrada del fluido (d) Factor de mejora. Adaptado de la Publicación II [222]..... 143

Figura 72. (a) Número de Sherwood frente a Re (b) Caída de presión a través de la celda frente Re (eje x y eje y en escala logarítmica en ambas gráficas). Adaptado de la Publicación II [222]. 144

Figura 73. Comparativa de Sherwood para varias geometrías presentadas en bibliografía, adaptado de [282]. Se han incluido los resultados del canal de crecimiento diferencial. 146

Figura 74. Efecto de las variables operativas sobre la concentración de FC en el proceso de electrocloración. (a) Efecto de la concentración de cloruros (b) Efecto del caudal de entrada (c) Efecto de la corriente aplicada. 148

Figura 75. Resultados del diseño DSD. (a) Transformación Box-Cox (b)Diagramas de Pareto (c) Gráfica de efectos principales. 151

Figura 76. Resultados del análisis del diseño Box-Behnken (a) Transformación Cox-Box de la respuesta SEC (b) Diagrama de Pareto de la respuesta FC (c) Diagrama de Pareto de la respuesta SEC..... 153

Figura 77. Generación de FC para diferentes concentraciones iniciales de cloruro; de arriba hacia abajo: $[Cl^-]$ = 25, 137.5 y 250 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. (a) Gráfico de superficie 3D y (b) Gráficos de contorno 2D. Adaptado de la Publicación III [231]. 155

Figura 78. SEC para diferentes concentraciones iniciales de cloruro, de arriba hacia abajo: $[Cl^-]$ = 25, 137.5 y 250 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. (a) Gráfico de superficie 3D y (b) Gráficos de contorno 2D. Adaptado de la Publicación III [231]. 157

Figura 79. Diagramas de caja del estudio de electrocloración con composiciones reales. (a) Respuesta FC (b) Respuesta SEC. Adaptado de la Publicación IV [301]. 161

Figura 80. Gráficos de Pareto con los Efectos Estandarizados en (a) producción de FC y (b) SEC. Adaptado de la Publicación IV [301]. 162

Figura 81. Gráficos de dispersión que comparan los valores predichos versus los experimentales para (a) la concentración de cloro libre (FC) y (b) el consumo específico de energía (SEC) en una celda electroquímica biomimética. Adaptado de la Publicación IV [301]. 163

Figura 82. Mapa de calor que ilustra los coeficientes de correlación de Pearson entre varios iones y la producción de cloro libre (FC) en la celda electroquímica biomimética. Publicación IV [301]. 165

Figura 83. Diagramas de interacción de las respuestas (a) Media de FC y (b) Media de SEC. Adaptado de la Publicación IV [301]. 167

Figura 84. Subproductos de la electrocloración, factores que afectan su formación y medidas de mitigación..... 170

Figura 85. Rutas de formación de clorato y perclorato. Adaptado de [318]. 172

Figura 86. Superficie del ánodo de grafito (a) Antes del experimento (b) Después del experimento. 176

Figura 87. Análisis fluidodinámico. (a) Velocidad superficial en el centro de cada canal del plano xy. (b)Velocidad superficial en el plano yz. 178

Figura 88. Análisis fluidodinámico de la pérdida de presión relativa en la celda escalada..... 179

Figura 89. Curvas de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) del proceso + detector ($E_{total}(t)$) y del detector ($E_d(t)$)..... 180

Figura 90. Comparación de la Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) de la celda escalada. (a) Resultados experimentales ($E_{total}(t)$) y modelo de convolución ($E_{conv}(t)$) (b) Modelo de tanques en serie con parámetros optimizados..... 181

Figura 91. Comparación de la Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) del modelo de tanques en serie, COMSOL y COMSOL desplazado..... 182

Figura 92. Evolución de la concentración del trazador con el tiempo en la celda escalada..... 183

Figura 93. Perfil de concentraciones del trazador en el centro de cada uno de los canales de la celda escalada para t=6 s. 184

Índice de Tablas

Tabla 1. Comparativa de tecnologías de tratamiento de agua en el punto de uso: evaluación multicriterio [5,78]. 19

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los diferentes ánodos de electrodos activos y no activos utilizados en la desinfección electroquímica [132,133]. 35

Tabla 3. Ejemplos de aplicaciones de microreactores y microfluídica inspiradas en la naturaleza. 54

Tabla 4. Criterios a tener en cuenta en el diseño del reactor electroquímico. 64

Tabla 5. Parámetros constantes utilizados en la simulación del algoritmo de Grasshopper. 72

Tabla 6. Condiciones del modelo de flujo laminar y transporte de especies diluidas de las geometrías preliminares. 78

Tabla 7. Parámetros de impresión 3D utilizados para cada tipo de resina. 83

Tabla 8. Parámetros de impresión de los campos de flujo de los ensayos de transferencia de materia. 87

Tabla 9. Métodos de obtención de la corriente límite. 92

Tabla 10. Dimensiones de las formas de los campos de flujo presentadas en este trabajo. Adaptado de la Publicación II [222]. 93

Tabla 11. Propiedades físico-químicas y condiciones operativas del electrolito empleado [225]. 95

Tabla 12. Condiciones de entrada del fluido en los ensayos de transferencia de materia electroquímica. 96

Tabla 13. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares. 102

Tabla 14. Factores y niveles del experimento DSD de electrocloración. 103

Tabla 15. Composición iónica de las muestras de agua subterránea de diversas ubicaciones en la región de Lagos (Nigeria) durante la estación seca. Datos recogidos del estudio de Akoteyon y col. [238]. 106

Tabla 16. Niveles experimentales de los factores considerados en el diseño factorial multinivel (MFD) 106

Tabla 17. Parámetros de escalado de la celda biomimética 108

Tabla 18. Parámetros empleados en la simulación fluidodinámica de la celda escalada. 108

Tabla 19. Masas de los campos de flujo impresos en distintos materiales inmersos en agua destilada 131

Tabla 20. Coeficientes de la correlación de la caída de presión para diferentes formas de canales de flujo y otras celdas de flujo. 137

Tabla 21. Coeficientes de la correlación de Sherwood para diferentes tipos de celdas y geometría. Adaptado de [282]. 145

Tabla 22. Matriz de diseño experimental DSD incluyendo la respuesta del cloro libre. 149

Tabla 23. Resultados del ANOVA para la respuesta del cloro libre en el estudio DSD. 149

Tabla 24. Matriz experimental del diseño de Box-Behnken, incluyendo la producción de cloro libre y el consumo específico de energía (SEC). 152

Tabla 25. Resultados del ANOVA para las respuestas del cloro libre (FC) y consumo energético específico (SEC) en el estudio Box-Behnken. 154

Tabla 26. Recomendaciones de dosificación de cloro y cloro libre residual [295]. 156

Tabla 27. Resultados del análisis de deseabilidad compuesta para la generación de cloro libre a diferentes concentraciones iniciales de cloruro. 158

Tabla 28. Consumos energéticos de diferentes sistemas de electrocloración. 158

Tabla 29. Secuencia de experimentos y resultados de electrocloración del DOE MFD. 159

Tabla 30. Resultados de ANOVA para las respuestas FC y SEC. 162

Tabla 31. Parámetros optimizados del modelo de tanques en serie para la celda escalada. 181

Tabla 32. Resultados de la electrocloración en el stack monopolar y bipolar. 186

Tabla 33. Coste de materiales de fabricación de la celda electroquímica. 187

Tabla 34. Valor Presente Neto de los Costes (VPN) desglosado por año. 189

Tabla 35. Valor Presente Neto de la producción de agua (VPN) desglosado por año. 189

Lista de Símbolos

Símbolo	Término	Unidades
A	Área del electrodo	m^2
B	Anchura del canal	m
C	Concentración	$mol \cdot L^{-1}$
C_{sol}	Concentración de la especie electroactiva en la disolución	$mol \cdot L^{-1}$
Q	Caudal del fluido	$L \cdot h^{-1}$
D	Coeficiente de difusión	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_h	Diámetro hidráulico	m
d	Distancia entre partículas	m
ΔP	Caída de presión	Pa
E	Potencial	V
E_{celda}^{0}	Voltaje de celda en condiciones estándar	V
E_c^{0}	Potencial de electrodo estándar del cátodo	V
E_a^{0}	Potencial de electrodo estándar del ánodo	V
E_{celda}^{0}	Voltaje de celda	V
$E(t)$	Función que indica la probabilidad de salida del trazador	
F_F	Constante de Faraday	$C \cdot mol^{-1}$
F	Fuerza	N
I_L	Corriente límite	A
I	Corriente	A
I_{id}	Tensor identidad	
i	Densidad de corriente	$A \cdot m^{-2}$
i_0	Densidad de intercambio de corriente	$A \cdot m^{-2}$
K	Tensor de esfuerzos turbulentos	
k	Energía cinética turbulenta	$m^2 \cdot s^{-2}$
k_m	Coeficiente de transferencia de materia	$m \cdot s^{-1}$
L	Longitud del canal	mm
M	Peso molecular	$g \cdot mol^{-1}$
N	Número de experimentos en diseño DSD	
N'	Número total de experimentos en el diseño Box-Behnken	
$N_{tanques}$	Número de tanques en el modelo de tanques en serie	

n	Número de electrones intercambiados	
P	Presión	Pa
p	Coeficiente en la ecuación de caída de presión	Pa
P_k	Producción de energía cinética turbulenta	$m^2 \cdot s^{-3}$
q	Coeficiente en la ecuación de caída de presión	
Q	Caudal	$L \cdot h^{-1}$
R	Constante de los gases ideales	$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$
R^2	Coeficiente de determinación	
R^2-*ajustado*	Coeficiente de determinación ajustado	
R^2-*pred*	Coeficiente de determinación predicho	
r	Distancia mínima permitida entre los centros de las partículas	m
Re	Número de Reynolds	
S	Distancia entre electrodos	mm
Sc	Número de Schmidt	
s_i	Coeficiente estequiométrico de la especie i	
t_0	Tiempo en el que se inyecta el pulso de trazador	s
t_{medio}	Tiempo medio de residencia	s
T	Temperatura	K
t	Tiempo	s
u	Velocidad del fluido	$m \cdot s^{-1}$
W_{el}	Trabajo eléctrico	J
x	Variable independiente	
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs	J
$C\varepsilon$	Coeficientes del modelo k-ε	
$y(t)$	Cantidad adimensional	

Símbolos Griegos

α_a	Coeficiente de transferencia de carga anódico	
α_c	Coeficiente de transferencia de carga catódico	
κ	Constante de proporcionalidad	
ν	Viscosidad cinemática	$m^2 \cdot s^{-1}$
θ	Tiempo adimensional en la ecuación de distribución de tiempos de residencia	
Ψ	Función de corriente	$A \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Φ	Flujo	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
η	Sobrepotencial	V
ρ	Densidad del electrolito	$kg \cdot m^{-3}$
μ	Viscosidad dinámica	Pa·s
μ_t	Viscosidad del modelo de turbulencia	Pa·s
σ_{cond}	Conductividad	$S \cdot m^{-1}$
σ	Desviación estándar del pulso	s
σ_k	Número de Prandtl turbulento para k	
σ_ε	Número de Prandtl turbulento para ε	
λ	Parámetro de transformación Box-Cox	
ξ	Constante de colisión de partículas	N·m

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Significado en inglés	Traducción
CAD	*Computer-Aided Design*	Diseño Asistido por Computadora
CAPEX	*Capital Expenditure*	Gastos de Capital
COMSOL	*COMSOL Multiphysics*	Software de simulación multifísica
DoE	*Design of Experiments*	Diseño de Experimentos
DSD	*Definitive Screening Design*	Diseño de Cribado Definitivo
DTR	*Residence Time Distribution*	Distribución de Tiempos de Residencia
EPA	*Environmental Protection Agency*	Agencia de Protección Medioambiental
FC	*Free Chlorine*	Cloro Libre
HER	*Hydrogen Evolution Reaction*	Reacción de Evolución de Hidrógeno
IHP	*Inner Helmholtz Plane*	Plano Interno de Helmholtz
JMP	*Joint Monitoring Programme*	Programa de Monitorización Conjunto
LCOW	*Levelized Cost of Water*	Coste Nivelado del Agua
OER	*Oxygen Evolution Reaction*	Reacción de Evolución de Oxígeno
OHP	*Outer Helmholtz Plane*	Plano Externo de Helmholtz
OPEX	*Operating Expenses*	Gastos operativos
POU	*Point Of Use*	Punto de Uso
RSM	*Response Surface Methodology*	Metodología de Superficie de Respuesta
SEC	*Specific Energy Consumption*	Consumo Específico de Energía
SHE	*Standard Hydrogen Electrode*	Electrodo de Hidrógeno Estándar
SODIS	*Solar Disinfection*	Desinfección Solar
UV	*Ultraviolet*	Ultravioleta
UV-LED	*Ultraviolet Light Emitting Diode*	Diodo Emisor de Luz Ultravioleta

Summary

Water disinfection remains a global challenge, especially in regions where access to safe drinking water is limited. Traditional water treatment methods, although effective, tend to be expensive and complex, which limits their applicability in vulnerable areas. This doctoral thesis addresses this issue by developing innovative electrochemical microreactors, specifically designed to generate disinfectants *in situ* efficiently and economically. These electrochemical microreactors are purposely devised to treat groundwater that, while safe from a physicochemical standpoint, requires disinfection to meet drinking water standards.

The central focus of the research is the application of biomimetic principles to the design of the channels within the microreactors. Inspired by natural structures that optimize fluid flow, designs based on differential growth geometries increased the contact area by 16.1% and 27.2% compared to serpentine and spiral designs, respectively. Unlike most electrochlorination systems that operate in batch mode with recirculation, these microreactors allow the desired residual chlorine amount to be achieved in a single pass, which improves the system's practicality and scalability, making it ideal for continuous water disinfection applications. Furthermore, the compact design of these channels allows for more efficient use of space, making the system ideal for decentralized water treatment environments.

The integration of 3D printing into the manufacturing process of these microreactors not only improves precision and reduces production costs but also enables decentralized production. This approach is particularly beneficial in developing countries, where conventional manufacturing infrastructure may be limited or prohibitively expensive. By facilitating local, small-scale production at a significantly lower cost, 3D printing makes the technology more accessible and adaptable to the specific needs of the region.

Through advanced hydrodynamic simulations with COMSOL Multiphysics, fluid flows within the microreactors were modeled to optimize mass transfer and hydrodynamic behavior. Using the three-dimensional Navier-Stokes equations and a convection-diffusion model, the flow was characterized in various geometries and Reynolds ranges between 1 and 100. The results demonstrated that the biomimetic geometry induces secondary vortices that enhance mixing and reduce axial dispersion, approximating the flow to a plug flow behavior.

A detailed comparison was made between the biomimetic design of the microreactor and other traditional geometries, such as rectangular and serpentine channels, using the reduction of

ferricyanide to ferrocyanide as a model reaction for evaluating mass transfer in electrochemical systems. Experimental results showed that the biomimetic design offered superior performance compared to conventional configurations, achieving a 91.2% increase in limiting current over rectangular channels and 75.8% over serpentine channels. This significant improvement in mass transfer efficiency is attributed to the generation of secondary vortices induced by the complex geometry of the biomimetic design, optimizing micromixing within the channel and reducing the thickness of the concentration boundary layer near the electrodes. As a result, the interaction between electroactive species and the electrode surface is maximized, favoring the reduction of ferricyanide and improving the overall performance of the electrochemical process.

The tests conducted to validate the performance of the microreactor, using a methodology based on Design of Experiments (DOE), confirmed its ability to generate free chlorine efficiently. Under optimal conditions, with a chloride concentration of 250 $mg \cdot L^{-1}$, a flow rate of 400 $mL \cdot h^{-1}$, and an applied current of 35.5 mA, the system achieved free chlorine concentrations of up to 3.70 $mg \cdot L^{-1}$. Additionally, it was observed that in all chloride concentrations evaluated, ranging from 25 $mg \cdot L^{-1}$ to 250 $mg \cdot L^{-1}$, the microreactor maintained free chlorine concentrations above 0.5 $mg \cdot L^{-1}$, meeting international drinking water standards.

Electrochlorination tests conducted with synthetic waters, designed to replicate the ionic compositions of real groundwater, validated the biomimetic microreactor's ability to generate free chlorine efficiently, even in the presence of interfering ions. The results indicated that the free chlorine concentrations produced ranged between 0.32 $mg \cdot L^{-}1$ and 6.13 $mg \cdot L^{-1}$, depending on the ionic concentration and operating conditions applied. The specific energy consumption (SEC) ranged from 0.49 $Wh \cdot mg^{-1}$ to 19.67 $Wh \cdot mg^{-1}$, varying according to the chloride concentrations present in the water, which ranged from 24 $mg \cdot L^{-1}$ to 146 $mg \cdot L^{-1}$. These data demonstrate the system's capability to operate under various water ionic compositions, proving its suitability for decentralized water treatment in contexts with limited resources and complex hydrogeological conditions.

As the next step in the research, the microreactor cell was scaled up to meet the basic water needs, such as drinking and cooking, of a household in a developing country. The scaling focused on ensuring that the microreactor could reliably produce sufficient amounts of disinfected water daily. A detailed study of the hydraulics of the scaled cell was conducted, complemented by tracer injection experiments to analyze the residence time distribution. Additionally, both monopolar and bipolar configurations were tested for free chlorine generation, showing significant differences in energy efficiency and disinfectant production, which helped optimize the final system design.

The thesis also includes a techno-economic analysis, evaluating the microreactor's viability in terms of capital expenditure (CAPEX), operational expenditure (OPEX), and levelized cost of water (LCOW) for an electrochemical microreactor designed to produce 1 $L \cdot h^{-1}$, with an estimated lifespan of 5 years. Considering a capital and operational cost analysis with a discount rate of 5%, the resulting LCOW is 2.10 $€ \cdot m^{-3}$. The results suggest that this technology is not only economically viable but also provides an accessible and sustainable solution to improve access to drinking water in low-resource communities.

In summary, this doctoral thesis makes a significant contribution to the field of chemical engineering and water treatment, offering innovative solutions that can improve access to safe drinking water in vulnerable regions. The innovations presented, made possible by advances in 3D printing technology, not only have immediate practical implications but also open new avenues for the development of more advanced and sustainable water treatment technologies.

Resumen

La desinfección del agua es todavía un desafío global, especialmente en regiones donde el acceso a agua potable segura es limitado. Los métodos tradicionales de tratamiento de agua, aunque efectivos, suelen ser costosos y complejos, lo que limita su aplicabilidad en áreas vulnerables. Esta tesis doctoral aborda esta problemática mediante el desarrollo de microrreactores electroquímicos innovadores, diseñados para generar desinfectantes in situ de manera eficiente y económica. Estos microrreactores electroquímicos están diseñados específicamente para tratar aguas subterráneas que, aunque seguras desde un punto de vista fisicoquímico, requieren desinfección para cumplir con los estándares de agua potable.

El enfoque central de la investigación es la aplicación de principios biomiméticos en el diseño de los canales dentro de los microrreactores. Inspirados en estructuras naturales que optimizan el flujo de fluidos, los diseños inspirados en geometrías de crecimiento diferencial incrementaron el área de contacto en un 16.1% y 27.2% respecto a los diseños serpenteado y espiral, respectivamente. A diferencia de la mayoría de los sistemas de electrocloración que operan en modo batch con recirculación, estos microrreactores permiten alcanzar la cantidad deseada de cloro residual en un solo paso, lo que incrementa la practicidad y escalabilidad del sistema, haciéndolo ideal para aplicaciones de desinfección continua de agua. Además, el diseño compacto de estos canales puede permitir un uso más eficiente del espacio, lo que hace que el sistema sea ideal para aplicaciones en entornos de tratamiento de agua descentralizados.

La integración de la impresión 3D en el proceso de fabricación de estos microrreactores no sólo mejora la precisión y reduce los costes de producción, sino que también permite la producción descentralizada. Este enfoque es particularmente beneficioso en países en desarrollo, donde la infraestructura de fabricación convencional puede ser limitada o prohibitivamente costosa. Al facilitar la producción local a pequeña escala a un coste sustancialmente menor, la impresión 3D hace que la tecnología sea más accesible y adaptable a las necesidades específicas de la región.

Mediante simulaciones hidrodinámicas avanzadas con COMSOL Multiphysics, se modelaron los flujos dentro de los microrreactores para optimizar la transferencia de materia y el comportamiento hidrodinámico. Utilizando las ecuaciones tridimensionales de Navier-Stokes y un modelo de convección-difusión, se caracterizó el flujo en diversas geometrías y rangos de Reynolds entre 1 y 100. Los resultados demostraron que la geometría biomimética induce vórtices secundarios que mejoran la mezcla y reducen la dispersión axial, aproximando el flujo al comportamiento de flujo pistón.

Se llevó a cabo una comparación detallada entre el diseño biomimético del microrreactor y otras geometrías tradicionales, como los canales rectangulares y serpenteados, utilizando la reducción de ferricianuro a ferrocianuro como reacción modelo para la evaluación de la transferencia de masa en sistemas electroquímicos. Los resultados experimentales mostraron que el diseño biomimético ofreció un rendimiento superior en comparación con las configuraciones convencionales, logrando un incremento en la corriente límite del 91.2% respecto a los canales rectangulares y del 75.8% en comparación con los canales serpenteados. Esta mejora significativa en la eficiencia de la transferencia de masa se atribuye a la generación de vórtices secundarios inducidos por la compleja geometría del diseño biomimético, lo que optimiza la micromezcla dentro del canal y reduce el espesor de la capa límite de concentración en la proximidad de los electrodos. Como resultado, se maximiza la interacción entre las especies electroactivas y la superficie del electrodo, favoreciendo la reducción del ferricianuro y mejorando el rendimiento global del proceso electroquímico.

Los ensayos realizados para validar el rendimiento del microrreactor, utilizando una metodología basada en el Diseño de Experimentos (DOE), confirmaron su capacidad para generar cloro libre de manera eficiente. En condiciones óptimas, con una concentración de cloruro de 250 $mg \cdot L^{-1}$, un caudal de 400 $mL \cdot h^{-1}$ y una corriente aplicada de 35.5 mA, el sistema alcanzó concentraciones de cloro libre de hasta 3.70 $mg \cdot L^{-1}$. Además, se observó que en todas las concentraciones de cloruro evaluadas, que fluctuaron entre 25 $mg \cdot L^{-1}$ y 250 $mg \cdot L^{-1}$, el microrreactor mantuvo concentraciones de cloro libre superiores a 0.5 $mg \cdot L^{-1}$, cumpliendo con los estándares internacionales de potabilización de agua.

Las pruebas de electrocloración realizadas con aguas sintéticas, diseñadas para replicar composiciones iónicas características de aguas subterráneas reales, validaron la capacidad del microrreactor biomimético para generar cloro libre de manera eficiente, incluso en presencia de iones interferentes. Los resultados indicaron que las concentraciones de cloro libre producidas oscilaron entre 0.32 $mg \cdot L^{-1}$ y 6.13 $mg \cdot L^{-1}$, en función de la concentración iónica y las condiciones operativas aplicadas. El consumo energético específico (SEC) se registró entre 0.49 $Wh \cdot mg^{-1}$ y 19.67 $Wh \cdot mg^{-1}$, variando según las concentraciones de cloruros presentes en el agua, que fluctuaron entre 24 $mg \cdot L^{-1}$ y 146 $mg \cdot L^{-1}$. Estos datos demuestran la capacidad del sistema para operar en condiciones de agua con composiciones iónicas variadas, demostrando su idoneidad para el tratamiento descentralizado de agua en contextos con recursos limitados y condiciones hidrogeológicas complejas.

Como siguiente paso en la investigación, se llevó a cabo el escalado de la celda del microrreactor para cubrir las necesidades básicas de agua, como beber y cocinar, de un hogar en un país en desarrollo. El escalado se centró en asegurar que el microrreactor pudiera producir de manera

fiable cantidades suficientes de agua desinfectada diariamente. Se realizó un estudio detallado de la hidráulica de la celda escalada, complementado con experimentos de inyección de trazadores para analizar la distribución del tiempo de residencia. Asimismo, se probó la configuración monopolar y bipolar para la generación de cloro libre, observando diferencias significativas en eficiencia energética y producción de desinfectante, lo que permitió optimizar el diseño final del sistema.

La tesis también incluye un análisis tecnoeconómico, evaluando la viabilidad del microrreactor en términos de gasto de capital (CAPEX), gastos operativos (OPEX) y coste nivelado del agua (LCOW) para un microrreactor electroquímico diseñado para producir 1 $L \cdot h^{-1}$, con una vida útil estimada de 5 años. Considerando un análisis de coste de capital y operativos bajo una tasa de descuento del 5%, el LCOW resultante es de 2.10 $€ \cdot m^{-3}$. Los resultados sugieren que esta tecnología no solo es económicamente viable, sino que presenta una solución accesible y sostenible para mejorar el acceso al agua potable en comunidades de bajos recursos.

En resumen, esta tesis doctoral contribuye de manera significativa al campo de la ingeniería química y el tratamiento de agua, ofreciendo soluciones innovadoras que pueden mejorar el acceso a agua potable segura en regiones vulnerables. Las innovaciones presentadas, posibilitadas por los avances en la tecnología de impresión 3D, no solo tienen implicaciones prácticas inmediatas, sino que también abren nuevas vías para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua más avanzadas y sostenibles.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Desafíos y soluciones en la desinfección del agua potable

El acceso al agua potable es una de las necesidades fundamentales de los seres humanos y un derecho reconocido por las Naciones Unidas [1]. El objetivo número seis de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 busca "garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos" [2]. Una de las metas que incluye es "lograr el acceso universal y equitativo al agua potable a un precio asequible para todos" [2].

En los siguientes apartados, se mencionarán los parámetros de calidad del agua potable, la situación actual de acceso a la misma, así como las tecnologías de desinfección aplicables en el punto de uso para garantizar la ingesta de agua libre de contaminación microbiológica.

1.1.1. Características del agua potable

- **Calidad del agua**

Agua potable es aquella que tiene una calidad aceptable en referencia a sus parámetros físicos, químicos y bacteriológicos para que pueda utilizarse de manera segura para beber y cocinar [3]. La calidad del agua depende de una serie de parámetros biológicos, químicos y físicos, tal y como se muestra en la Figura 1. En términos biológicos, los patógenos presentes en el agua pueden incluir bacterias como *Escherichia coli*, *Salmonella, Shigella, Vibrio cholerae y Campylobacter*, las cuales causan enfermedades graves como diarrea, disentería y cólera. Además, virus como el

norovirus, rotavirus, hepatitis A y enterovirus pueden provocar gastroenteritis y hepatitis, siendo más difíciles de eliminar que las bacterias. Los protozoos, como *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium parvum* y *Entamoeba histolytica*, son responsables de enfermedades como la giardiasis y criptosporidiosis. También, los helmintos, como *Dracunculus medinensis* y especies de *Schistosoma*, pueden transmitirse a través del agua contaminada, causando esquistosomiasis y dracunculiasis [4–6].

En cuanto a la calidad química, se distinguen contaminantes de origen natural y aquellos inducidos por actividades humanas. Entre los primeros, el arsénico, presente en aguas subterráneas, puede causar lesiones cutáneas, cáncer y enfermedades cardiovasculares [7,8]. El flúor en niveles altos puede causar fluorosis dental y esquelética [9]. Por otra parte, los contaminantes inducidos por el hombre, que introducen nitratos, fosfatos y pesticidas en el agua; químicos industriales, como metales pesados (plomo, mercurio, cadmio) y contaminantes orgánicos como policlorobifenilos (PCB) o hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que son tóxicos [10–12]. No obstante, no cabe esperar encontrar estos últimos en zonas de baja explotación agrícola, ganadera e industrial en países menos desarrollados.

Los parámetros físicos de calidad del agua incluyen temperatura, pH, color, sabor y olor, y turbidez. Estos parámetros afectan no solo la aceptabilidad estética del agua potable, sino también su seguridad y eficacia en procesos de tratamiento.

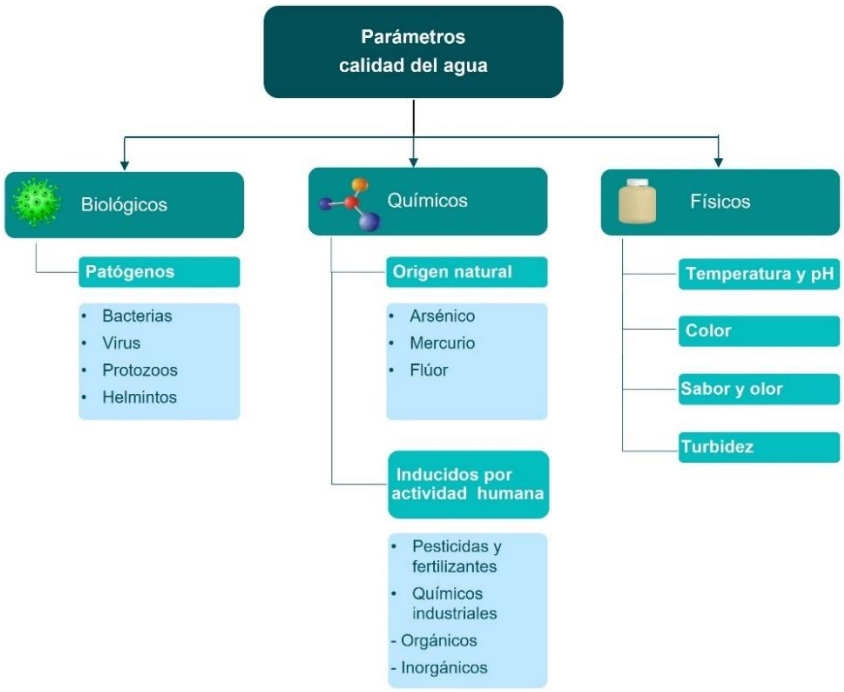


Figura 1. Parámetros de la calidad del agua.

La Agencia de Protección Medioambiental estadounidense (EPA, por sus siglas en inglés de *Environmental Protection Agency*) publicó las Regulaciones Nacionales Primarias del Agua Potable, donde se describen los estándares legalmente exigibles que se aplican a los sistemas de agua públicos para proteger la salud humana, limitando los niveles de contaminantes en el agua potable [13]. Además, existen estándares no obligatorios para 15 contaminantes que afectan al color, sabor y olor del agua, denominados contaminantes secundarios. Aunque no son exigibles, ayudan a los sistemas públicos de agua a mantener una calidad aceptable del agua [14]. En Europa, la directiva principal que regula los contaminantes primarios y secundarios en el agua potable es la Directiva (UE) 2020/2184 sobre la calidad del agua destinada al consumo humano [15].

1.1.2. El acceso al agua potable en el mundo

- **Datos de acceso actual al agua potable**

Para evaluar el acceso al agua potable, es posible clasificar las fuentes de agua según su gestión y accesibilidad. El Programa Conjunto de Monitorización (JMP, por sus siglas en inglés de *Joint Monitoring Programme*) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y UNICEF categorizó las siguientes fuentes de agua [16]:

- **Gestionadas de manera segura**: fuente mejorada accesible en las instalaciones, disponible cuando se necesite y libre de contaminación. Las fuentes subterráneas, como los pozos protegidos y las aguas subterráneas tratadas, suelen considerarse fuentes seguras si están adecuadamente gestionadas.
- **Básicas**: fuente mejorada a menos de 30 minutos de viaje de ida y vuelta para su recolección. Esto puede incluir tanto fuentes subterráneas tales como pozos protegidos, así como fuentes de agua superficial mejorada.
- **Limitadas**: fuente mejorada a más de 30 minutos de viaje de ida y vuelta para su recolección. También puede incluir fuentes subterráneas y superficiales mejoradas, pero con acceso más restringido.
- **No mejoradas**: pozo excavado sin protección o una fuente sin proteger. En este caso, las fuentes subterráneas sin protección se consideran no mejoradas debido al riesgo de contaminación
- **Agua superficial**: agua potable extraída directamente de un río, presa, lago, estanque, arroyo, canal o canal de riego. Estas fuentes superficiales generalmente no se consideran seguras a menos que se sometan a un tratamiento adecuado.

Pese a que el acceso global al agua potable gestionada de manera segura ha mejorado desde el 62% en 2000 al 74% en 2020, alrededor de 2.2 mil millones de personas en todo el mundo todavía carecen de acceso a la misma, incluyendo 1.5 mil millones con servicios básicos, 292 millones

con servicios limitados, 296 millones con servicios no mejorados y 115 millones consumiendo agua superficial [17]. El problema se agrava en situaciones de emergencia y conflictos, donde el acceso al agua potable se vuelve aún más precario. Por ejemplo, en la región de África subsahariana, únicamente el 65% de la población tiene acceso a servicios básicos de agua potable, en comparación con más del 90% en el resto de las regiones (Figura 2). La disparidad es aún más notable en áreas rurales, como en la República Democrática del Congo, donde sólo el 22% de la población rural tiene acceso a servicios básicos de agua potable [18].

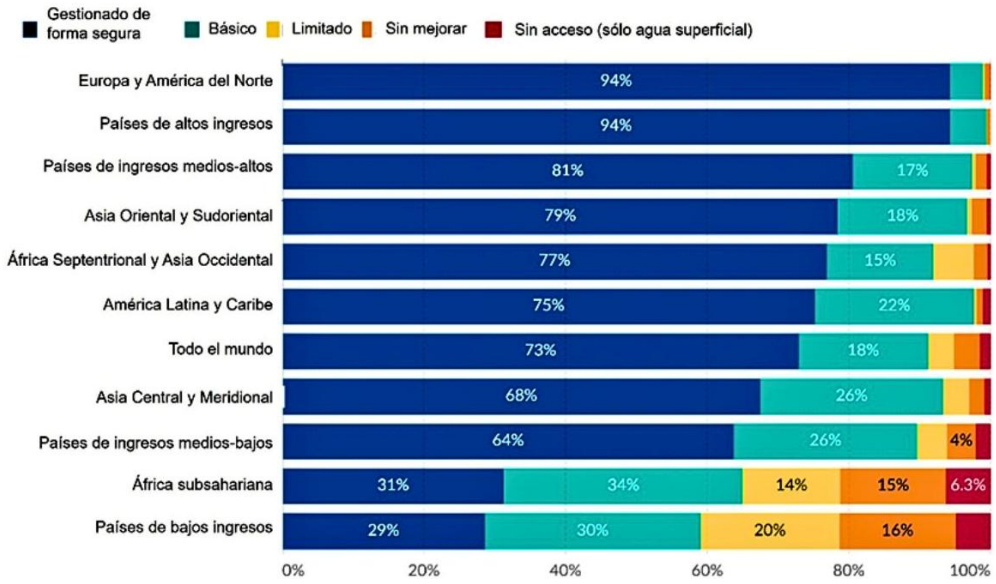


Figura 2. Distribución global de acceso a instalaciones de agua potable, 2022. Adaptado de [19].

Destacan las grandes diferencias en las tasas de mortalidad asociadas al consumo de agua no segura entre países. Las tasas son mayores en países de bajos ingresos, especialmente en África Subsahariana y Asia, superando a menudo los 50 fallecimientos por cada 100,000 personas. En contraste, en los países de elevados ingresos, como en Europa, las tasas son inferiores a 0.1 muertes por cada 100,000 [20]. La Figura 3 muestra un mapa mundial que indica la tasa de muertes atribuida al consumo de agua no segura en diferentes países, expresada en porcentajes.

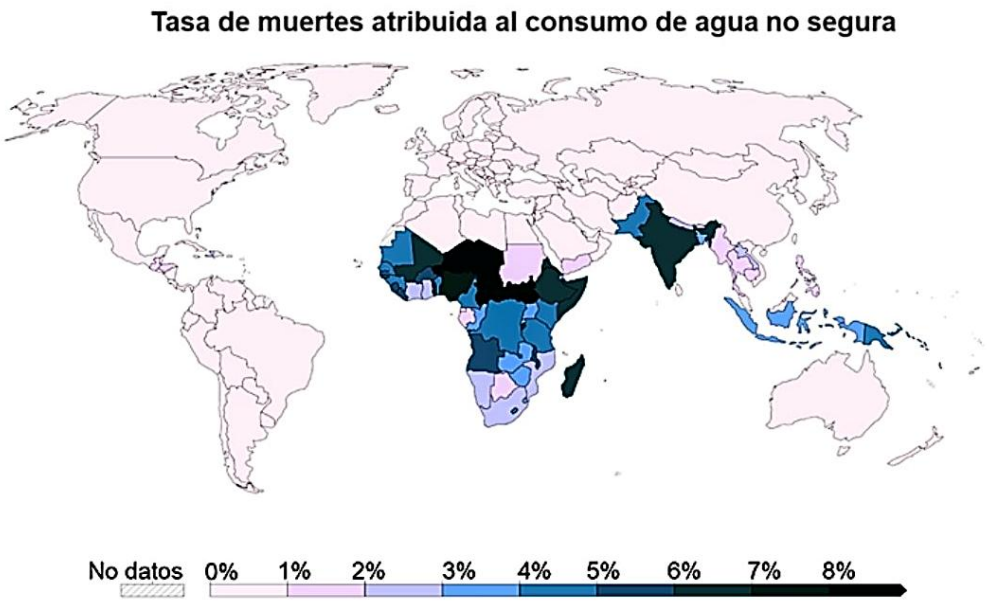


Figura 3.Porcentaje de muertes atribuidas al consumo de agua no gestionada de forma segura, 2019. Adaptado de [20]

- **Efectos sobre el bienestar socioeconómico**

Por otra parte, la falta de acceso a agua potable segura también ejerce un impacto negativo en el bienestar económico de las comunidades afectadas, ya que las enfermedades relacionadas con la ingesta de agua contaminada pueden requerir tratamiento médico costoso, interfiriendo también en la productividad y la capacidad de trabajo de esas comunidades. Se estima que alrededor de la mitad de todos los pacientes en camas de hospital africanas sufren infecciones transmitidas por el agua como resultado de la falta de acceso a agua y saneamiento de calidad [21,22].

Asimismo, la falta de agua potable y saneamiento afecta desproporcionadamente a mujeres y niñas, quienes a menudo son las encargadas de recolectar agua en sus comunidades. Esto limita su tiempo para la educación, el empleo y otras actividades, exacerbando la desigualdad de género y limitando su desarrollo socioeconómico [23,24].

- **Prácticas perjudiciales para la calidad del agua**

Existe otro problema que afecta a aproximadamente 4 mil millones de personas durante al menos un mes al año: la escasez de agua [25,26]. La distribución desigual del agua, sumada a la falta de recursos financieros y a los conflictos políticos, genera un acceso no equitativo a este recurso vital [27]. La situación se ve empeorada en algunos casos debido a la actividad de industrias con grandes huellas hídricas, como la minería y la agricultura. Otro factor crítico es el aumento de la población mundial, que se proyecta que alcance los 9 mil millones para 2070, y la creciente

urbanización, que intensifican la demanda de agua [28]. Asimismo, el cambio climático, al provocar sequías más frecuentes y severas, altera los ciclos naturales de agua, reduciendo la disponibilidad de agua dulce [29].

Como consecuencia de estas limitaciones de los recursos hídricos, se vienen realizando prácticas perjudiciales para la calidad del agua. Por ejemplo, en algunas regiones de África, Sudamérica y Asia, se ha implementado el suministro intermitente de agua, que consiste en la distribución de agua a las comunidades de manera no continua, es decir, el agua no está disponible las 24 horas del día, sino sólo durante ciertos periodos específicos, que pueden variar desde unas pocas horas al día hasta solo unos días a la semana [30,31]. Esto puede provocar el crecimiento microbiano en las paredes de las tuberías y el agua estancada en ellas, la intrusión de contaminantes microbianos del entorno a través de fugas, o el desprendimiento de los productos de la corrosión de la tubería al aumentar repentinamente la velocidad durante el resuministro [30,32]. Asimismo, otra práctica habitual consiste en la mezcla de agua tratada subterránea con agua superficial para aumentar la disponibilidad de agua, lo que provoca alteraciones en los materiales y la bio-película acumulada en las tuberías [33,34].

Durante el almacenamiento, la recontaminación del agua potable es un problema significativo. Incluso después de ser tratada, si no se almacena de forma segura, la calidad del agua tratada podría empeorar en comparación con la fuente original, debido a la intrusión de microorganismos. Este fenómeno puede ocurrir a través de prácticas de manejo y almacenamiento inadecuadas, como el uso de recipientes sin tapa o la inmersión de manos y utensilios en el agua almacenada [35–37].

- **Importancia de la desinfección**

La desinfección emerge como un paso esencial en la protección de la salud humana, siendo una barrera eficaz contra una gran variedad de patógenos. Es imprescindible para aguas superficiales y subterráneas vulnerables a contaminación fecal [38,39]. Se distinguen dos categorías: desinfección primaria, dirigida a la inactivación y erradicación de microorganismos en las fuentes de agua, y secundaria, que se emplea para impedir la recontaminación del agua ya tratada mediante la adición de un desinfectante residual [40].

Debido a las prácticas mencionadas, incluso en regiones que cuentan con una infraestructura de suministro de agua relativamente avanzada, es importante disponer de un nivel adecuado de desinfectante residual durante toda la vida útil del agua potable [41,42]. La presencia continua de este desinfectante residual ayuda a inactivar cualquier microorganismo que pueda introducirse en el sistema después del tratamiento inicial, y evita el crecimiento de biopelículas en las paredes de

los tanques de almacenamiento y las tuberías, que pueden ser fuentes de contaminación persistente.

En resumen, frente a desafíos globales como la distribución desigual del agua, el crecimiento poblacional, la urbanización y el cambio climático, se intensifica la demanda de agua potable y se hace más evidente la necesidad de implementar métodos que garanticen la seguridad del agua de consumo humano. Estos métodos deben no solo eliminar eficientemente los microorganismos, sino también garantizar la desinfección residual para proteger el agua de posible contaminación en el punto de consumo en regiones menos desarrolladas.

1.1.3. Tecnologías de desinfección de agua en el punto de uso

Los tratamientos en el punto de uso (POUs, de las siglas en inglés *Point Of Use*) se centran en mejorar la calidad del agua de "fuentes informales" directamente donde se consume, lo que se considera una solución a pequeña escala. Este enfoque aborda la contaminación en fuentes como agua de lluvia, pozos poco profundos y arroyos, adaptándose a las condiciones de cada hogar [43,44]. La mayoría de los métodos de tratamiento de agua están estructurados en dos fases principales: primero, una fase de separación sólido-líquido que actúa como un paso de pretratamiento, y luego una fase de desinfección. El pretratamiento puede involucrar métodos físicos, químicos o biológicos para reducir la turbidez del agua. Posteriormente, la fase de desinfección se encarga de eliminar los microorganismos, asegurando que el agua cumpla con los estándares de calidad [45]. A continuación, se explican las características de las tecnologías de desinfección en punto de uso más extendidas para su posterior comparación con la electrocloración.

- **Cloración**

La cloración ha sido históricamente el método de desinfección de agua más utilizado, y destaca por su prevalencia, eficacia y facilidad de implementación. Este proceso implica añadir cloro o compuestos de cloro al agua, lo que resulta en la desactivación de patógenos mediante la alteración de su estructura celular y funciones metabólicas. La cloración es efectiva contra la mayoría de bacterias y virus, aunque su rendimiento disminuye ante protozoos resistentes como *Cryptosporidium* [46,47]. La eficiencia de este proceso depende de una dosificación adecuada, ajustada a la concentración específica y al volumen de agua tratada, y es importante que el agua esté libre de turbidez para evitar interferencias en la reacción desinfectante.

Tras la adición del producto químico al agua, se requiere un período de contacto de al menos 30 minutos para la inactivación completa de los microorganismos [38,48]. Las tabletas de hipoclorito presentan una alternativa a los compuestos de cloro líquidos, facilitando la dosificación y el almacenamiento, aunque el acceso en áreas remotas sigue presentando un desafío logístico

considerable. Uno de los principales inconvenientes de la cloración es que puede generar subproductos de desinfección, tales como los trihalometanos, ácidos haloacéticos o cloratos, que pueden ser perjudiciales para la salud si se encuentran en altas concentraciones [49,50].

- **Filtración**

La filtración es un proceso de tratamiento de agua que permite eliminar coloides, sólidos en suspensión y algunos patógenos de fuentes de agua potable, y su mecanismo principal de eliminación es la exclusión por tamaño. Las tecnologías de filtración en el punto de uso más utilizadas son los filtros biológicos de arena y de membrana. Los filtros biológicos de arena son filtros de medios granulares biológicamente activos, compuestos por una cámara de cemento o plástico rellena con un medio filtrante (generalmente arena o roca triturada). Éstos generan una biocapa activa sobre el lecho de arena que ayuda a descomponer los patógenos contenidos en el agua [51,52].

Los filtros de membrana emplean membranas semipermeables para eliminar partículas, microorganismos, y otros contaminantes del agua. En la filtración por membrana, se requiere una fuerza externa para lograr que cierta tasa de flujo atraviese la membrana, y esta fuerza dependerá del tamaño de poro de la membrana, el área superficial y la calidad del agua de entrada. Las tecnologías de membrana capaces de eliminar microorganismos incluyen la microfiltración, la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Éstas necesitan mantenimiento, ya que, con el tiempo, se acumula la suciedad en la superficie de las membranas [53–55]. En la filtración de arena, el flujo puede recuperarse mediante un contralavado. En los sistemas de membrana, el contralavado elimina la suciedad reversible, pero se requiere una limpieza química para eliminar la bioincrustación [56].

- **Pasteurización y desinfección solar (SODIS)**

La pasteurización del agua se emplea como un método térmico alternativo que, al utilizar calor moderado, elimina bacterias y virus sin llegar a la ebullición [57,58]. Aunque es un método eficaz, su aplicación práctica se ve limitada por la demanda energética y la necesidad de herramientas para medir la temperatura, lo que a menudo no está disponible en entornos rurales. Sin embargo, cuando se combina con la energía solar, la pasteurización puede ser una técnica viable para la purificación del agua en países en desarrollo [59]. De forma similar, la desinfección solar (SODIS por sus siglas en inglés de *Solar Disinfection*) es una tecnología ambientalmente amigable que aprovecha la radiación ultravioleta del sol para purificar el agua en botellas de tereftalato de polietileno (PET). La inactivación térmica es significativa únicamente a temperaturas del agua superiores a 45°C, dado que el calor potencia los efectos bactericidas de la radiación ultravioleta

[60,61]. Aunque es un método de bajo coste y sencillo, su eficacia puede verse mermada en condiciones climáticas desfavorables o en agua con alta turbidez [62,63].

- **Lámparas UV-LED**

Finalmente, las lámparas UV-LED se caracterizan por su compactibilidad, durabilidad y eficiencia energética respecto a las lámparas de mercurio precedentes [64]. Su integración con fuentes de energía renovables, como paneles solares, las hace particularmente atractivas para su implementación en países en desarrollo [65]. Esta tecnología ha demostrado una alta eficacia en la eliminación de microorganismos sin alterar el olor o el sabor del agua. No obstante, la turbidez del agua también afecta a la eficiencia de desinfección [66].

1.1.4. Electrocloración como alternativa viable en países en desarrollo

Los desinfectantes basados en cloro son efectivos contra un gran número de patógenos, proporcionan una actividad desinfectante al agua, son relativamente sencillos de usar y el tiempo de tratamiento es relativamente rápido [48]. No obstante, los sistemas de cloración requieren que los usuarios rellenen periódicamente los depósitos de productos químicos, bien con tabletas de sal sólida (como $Ca(OCl)_2$) o con soluciones líquidas (como NaOCl) [67]. La obtención de estos productos puede plantear un desafío logístico en los países menos desarrollados, donde la cadena de suministro de productos químicos puede ser poco fiable y el acceso a un gran número de lugares remotos es difícil [68,69]. Esto provoca que muchos usuarios en áreas rurales abandonen las prácticas de cloración en poco tiempo.

Por otra parte, aunque el coste del cloro pueda ser bajo, aún puede ser prohibitivo para algunas comunidades ya que a menudo hay una falta de financiación sostenida para estos programas, recayendo el coste de los recambios en los usuarios. Esto puede plantear un desafío financiero para algunas comunidades.

En este contexto, la electrodesinfección de agua ha ganado popularidad en las últimas décadas. Se basa en la generación de un oxidante in-situ a través de reacciones redox en la superficie de electrodos. Los oxidantes a base de cloro son los desinfectantes generados electroquímicamente más utilizados debido a su efectividad frente a una gama amplia de patógenos y a su capacidad para mantener un desinfectante residual en el agua tratada. En contraste, los radicales hidroxilo, que también son generados durante ciertos procesos de desinfección, tienen un poder de oxidación mayor que los compuestos de cloro, pero su vida útil es extremadamente corta en la mayoría de los casos. Por ello, aunque son muy eficaces para desinfectar, se descomponen rápidamente y no permanecen activos por mucho tiempo, lo que limita su efectividad [70].

La electrocloración evita el problema de transporte de productos químicos que presenta la cloración, ya que los desinfectantes se generan en el lugar de tratamiento. Además, la electrocloración permite ajustar la cantidad de desinfectante producido de acuerdo con la demanda en el sitio, lo que hace que este modo de desinfección sea más fácil de operar [71]. Pero si bien la tecnología de generación de cloro electroquímica ha alcanzado un grado de madurez considerable, la gran mayoría de los electrocloradores comerciales siguen dependiendo de la reposición de sal para su funcionamiento. Esto puede plantear desafíos similares para su adopción a largo plazo y uso constante, ya que implica el uso de consumibles de forma continua [72].

Por otro lado, los métodos electroquímicos dependen de la electricidad para funcionar. A nivel de tratamiento en el punto de uso, este consumo energético es mínimo, pero alrededor de 733 millones de personas en todo el mundo carecen de acceso a suministros eléctricos, lo que corresponde principalmente a las mismas regiones que no tienen acceso a agua potable [73]. De hecho, el suministro de energía en las zonas rurales depende principalmente de generadores de energía a base de combustibles fósiles [74], y a menudo sufren escasez de diésel debido a precios fluctuantes o problemas de transporte y suministro. Por ello, la disponibilidad de agua potable ligada a la disponibilidad de combustibles es muy sensible a situaciones fuera de su control.

Una solución basada en sistemas de energías renovables aislados puede proporcionar soluciones a largo plazo para estas regiones rurales. Por ejemplo, la electricidad generada por pequeños paneles fotovoltaicos se puede utilizar directamente para convertir soluciones diluidas que contienen cloruro en hipoclorito utilizando celdas de electrólisis [75], considerando que los niveles de irradiación normal directa en la mayoría de los países en desarrollo son de casi 2.000 $kWh \cdot m^{-2} \cdot año^{-1}$ y un promedio de más de 320 días de luz solar [76].

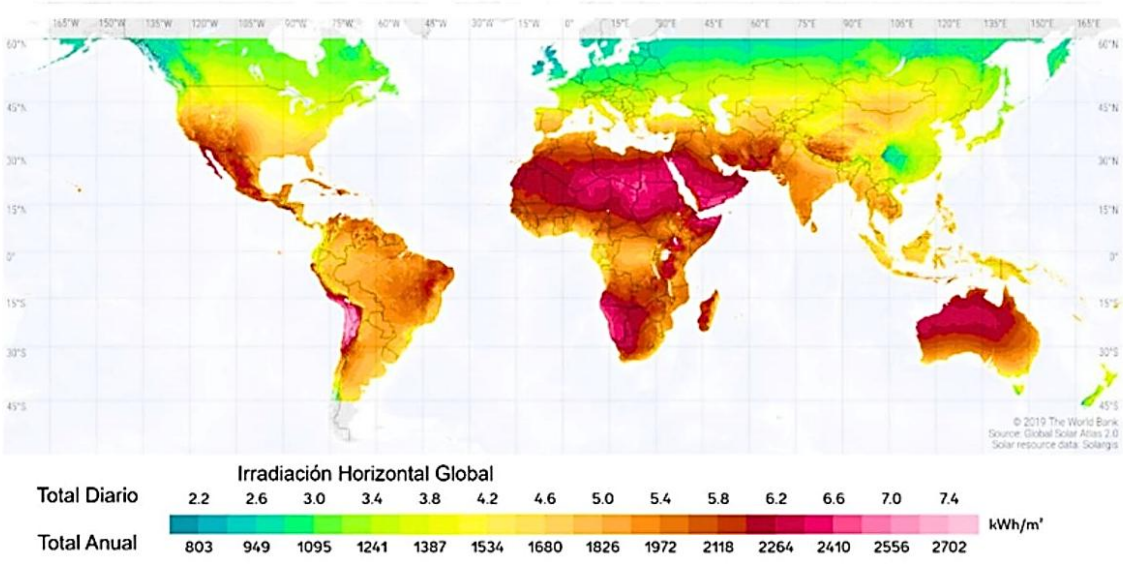


Figura 4. Mapa global de irradiación solar: distribución de la energía solar promedio diaria y anual. Mapa obtenido y adaptado del "Atlas Solar Global 2.0." [76].

1.1.5. Comparación de tecnologías de desinfección en el punto de uso

Se han propuesto diferentes metodologías para seleccionar la tecnología de desinfección más adecuada a implementar en cada localización. En general, todos tienen en cuenta coste y eficiencia, aceptabilidad por parte del usuario, capacidad de tratamiento, facilidad de uso o complejidad técnica [77]. No obstante, de acuerdo a la OMS (Organización Mundial de la Salud), el tratamiento del agua doméstica debería ser un proceso y no una sola tecnología [5]. El "proceso óptimo" viene determinado por distintos factores, tales como la eficacia del tratamiento, la cual depende de la calidad del agua original y los contaminantes locales, la pertinencia, la accesibilidad económica y la aceptación para su uso continuado en hogares con recursos limitados [5], tal y como se muestra en la Figura 5. A estos criterios, se ha añadido la capacidad de la tecnología para proporcionar actividad desinfectante residual al agua post-tratamiento. Este último punto se considera importante, dadas las posibilidades de recontaminación del agua que se expusieron en el Capítulo 1.1.2. La Tabla 1 presenta la comparativa de las tecnologías basada en los criterios anteriores. Los números que aparecen en la efectividad de las tecnologías de tratamiento de agua indican el rango logarítmico de reducción, es decir, cuántas veces se reduce la cantidad de patógenos presentes en el agua tratada.

De todos los métodos mencionados, **únicamente la cloración y la electrocloración son capaces de proporcionar al agua una actividad residual para evitar la contaminación post-tratamiento (desinfección secundaria)**. La electrocloración representa una solución prometedora y adecuada para la desinfección de agua en áreas con limitaciones logísticas y de suministro. Su capacidad para generar desinfectantes in situ, ajustables a la demanda, combinada

con la posibilidad de utilizar energías renovables, la convierte en una tecnología ideal para asegurar el acceso a agua potable segura y fiable en hogares. No obstante, se deben explorar vías de diseño de reactores eficientes que eviten la adición de sales, puesto que la mayoría de las aguas superficiales y subterráneas contienen cloruro en su composición, que se podría utilizar como precursor para generación de cloro. Se considerarán estos criterios como base para el diseño del microrreactor electroquímico para desinfección de agua.

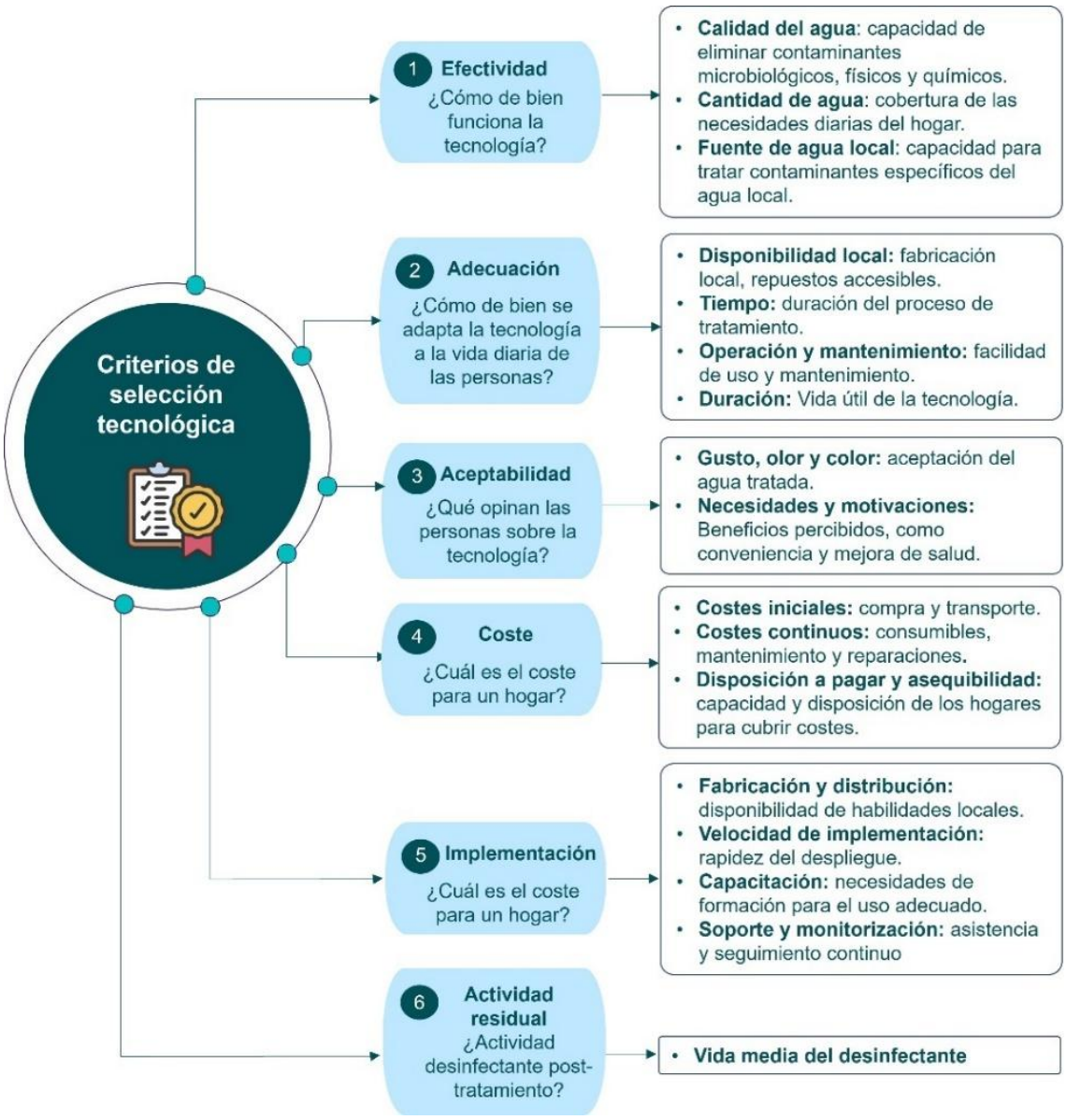


Figura 5. Criterios de selección tecnológica para el tratamiento del agua en el punto de uso. Elaboración propia a partir de la información de [5].

Tabla 1. Comparativa de tecnologías de tratamiento de agua en el punto de uso: evaluación multicriterio [5,78].

Tecnología	Efectividad	Apropiación	Aceptabilidad	Coste	Implementación	¿Proporciona desinfección residual?
Filtración (cerámica)	Alta: Bacterias 2-6, Protozoos 4-6, Virus 1-4	Media: requiere mantenimiento regular	Baja: variabilidad en calidad, sabor	Medio: coste inicial	Media: necesita cadena de suministro	No
Filtración (arena lenta)	Media: Bacterias 1-3, Protozoos 2-4, Virus 0.5-2	Alta: vida útil larga, simple de usar	Alta: aceptación generalizada	Medio-Alto: coste inicial de materiales	Alta: difícil transporte y montaje	No
Filtración (micro/ultra)	Alta: según tecnología específica	Alta: partes accesibles	Alta: mejora estética	Alto: dependiendo de la tecnología	Alta: instalación técnica y mantenimiento	No
Osmosis inversa	Muy alta	Baja: complejidad técnica	Media: cambio de sabor	Alto: instalación y mantenimiento costosos	Alta: acceso a partes, mantenimiento	No
Hervido y pasteurización	Muy Alta: Bacterias 6-9+, Protozoos 6-9+, Virus 6-9+	Alta: práctica común	Alta: aceptación sociocultural	Variable: depende del coste del combustible en la zona	Baja: sólo requiere fuente de calor	No
Desinfección solar	Media: Bacterias 3-5, Protozoos 2-4, Virus 2-4	Alta: no coste recurrente, simple de usar	Alta: cambio mínimo de sabor	Bajo: sólo necesidad inicial de botellas	Baja: educación inicial sobre método	No
Cloración	Alta: Bacterias 3-6, Protozoos 3-5, Virus 3-6	Alta: simple de aplicar, efectiva	Media: objeciones por sabor y olor	Bajo: bajo coste de producto	Media: necesidad de educación sobre dosificación	Sí
Electrocloración	Alta: Bacterias 3-6, Protozoos 3-5, Virus 3-6	Alta: generación in situ, fácil de operar	Alta: mejora estética, generación in situ	Medio: coste inicial	Media: necesidad de suministro eléctrico	Sí

1.2. Principios de la electrocloración

Este apartado abarca los fundamentos de la electroquímica, desde la termodinámica, hasta la cinética electroquímica, detallando la importancia de los mecanismos de transferencia de materia y la doble capa electroquímica en la eficiencia del proceso electroquímico. Además, se analizan las reacciones de electrocloración, los mecanismos de desinfección, la demanda de cloro y la formación de subproductos.

1.2.1. Fundamentos de electroquímica

Una celda electroquímica simple está compuesta por dos electrodos inmersos en un electrolito conectados por un circuito externo (Figura 6). Existen dos clases de celdas electroquímicas, las galvánicas y las electrolíticas. La primera clase incluye baterías y pilas de combustible donde las reacciones en los electrodos ocurren espontáneamente. La segunda clase incorpora dispositivos tales como electrolizadores de agua y reactores industriales, en cuyo caso las reacciones dependen de un suministro externo de energía. En una celda electrolítica ocurren dos reacciones parciales: oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo a través de una corriente eléctrica que induce la transferencia de electrones desde y hacia los reactivos participantes en las reacciones redox. En este caso, una especie en solución se oxida (pierde electrones) en el ánodo, mientras que otra especie se reduce (gana electrones) en el cátodo.

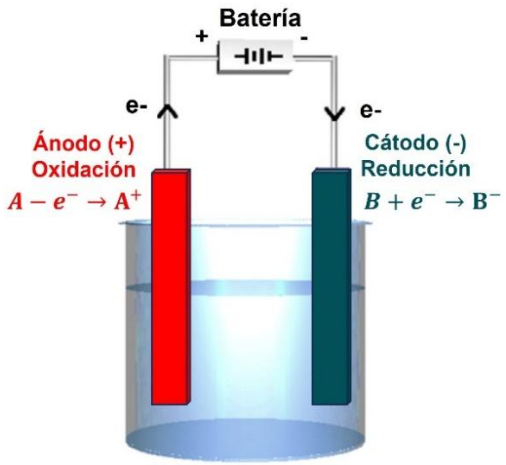


Figura 6. Esquema de la celda electrolítica.

- **Termodinámica**

El voltaje de equilibrio de una celda unitaria, E^0_{celda} (V), en modo galvánico, se determina por la diferencia entre los potenciales de electrodo estándar de las reacciones catódicas (E^0_c) y anódicas (E^0_a), tal y como se describe en la Ec. 1 [79]:

$$E^0_{celda} = E^0_c - E^0_a \quad \text{Ec. 1}$$

El voltaje de celda es el parámetro que determina el consumo de energía del reactor, y su valor mínimo viene determinado por la termodinámica de la reacción global [80], según la Ec. 2:

$$\Delta G = \left(\sum_i s_i \mu_i\right)_{productos} - \left(\sum_i s_i \mu_i\right)_{reactivos} \quad \text{Ec. 2}$$

donde *G* es la energía libre de Gibbs (J), μ_i es el potencial electroquímico de la especie *i* ($J \cdot mol^{-1}$), y s_i es el coeficiente estequiométrico de la especie *i*. Si ΔG para la reacción es negativo, entonces los electrones fluirán espontáneamente desde el ánodo hasta el cátodo. A temperatura y presión constantes, el máximo trabajo que puede realizar el sistema en el entorno es igual al cambio en ΔG. En los sistemas electroquímicos, el trabajo es eléctrico. El voltaje de equilibrio, E^0_{celda}, está relacionado con la energía libre de Gibbs a través de la Ec. 3:

$$\Delta G = -W_{el} = -nF_F E^0_{celda} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde F_F ($C \cdot mol^{-1}$) es la constante de Faraday y *n* es el número de electrones intercambiados. En realidad, el voltaje de la celda, E_{celda} (V), se desvía de las condiciones de equilibrio debido a otras pérdidas de potencial, incluidas el sobrepotencial en cada electrodo, las pérdidas óhmicas en los electrolitos, membranas/separadores y materiales de los electrodos [81], como se muestra en la Ec. 4:

$$E_{celda} = E^0_{celda} - \eta^c_{act} - \eta^a_{act} - \eta^c_{conc} - \eta^a_{conc} - \sum_k IR \quad \text{Ec. 4}$$

Los términos η^c_{act} y η^a_{act} (V) representan los sobrepotenciales en el cátodo y el ánodo necesarios para impulsar la cinética de la transferencia de carga en ambos electrodos. Estos sobrepotenciales son dominantes a bajas densidades de corriente y pueden reducirse seleccionando catalizadores adecuados para la reacción específica y operando a temperaturas más elevadas.

Por otro lado, los sobrepotenciales de concentración, η^c_{conc} y η^a_{conc} (V), se vuelven significativos a bajas concentraciones de reactivos y/o a altas densidades de corriente, lo que provoca el agotamiento de los reactantes en la superficie de los electrodos. Este es el caso de estudio en esta tesis doctoral: con bajas concentraciones de cloruro y bajos niveles de fuerza iónica característicos de las aguas subterráneas, la eficiencia de la reacción de conversión de cloruro a cloro disminuye. Esto implica la aplicación de potenciales de operación más elevados para mantener un proceso de

desinfección eficaz. Para superar esta limitación y hacer que la desinfección del agua sea más eficiente, se deben desarrollar nuevos diseños de celdas electroquímicas.

El término IR representa la suma de las resistencias electrónicas e iónicas dentro de la celda, donde I es intensidad (A) y R es resistencia (Ω). Incluye todas las caídas óhmicas en el sistema, tales como las de los electrolitos en el espacio interelectródico, la membrana, los electrodos, los colectores de corriente y los contactos eléctricos externos.

- **Leyes de Faraday**

Las leyes de Faraday de la electrólisis son dos principios fundamentales que describen la relación entre la cantidad de material transformado y la cantidad de electricidad que pasa a través de un electrodo durante una reacción electroquímica. La primera ley establece que la cantidad de cambio químico producido por una corriente en una interfaz electrodo-electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad utilizada, mientras que la segunda ley indica que las cantidades de cambios químicos producidos por la misma cantidad de electricidad en diferentes sustancias son proporcionales a sus pesos equivalentes. En las reacciones electrolíticas, el peso equivalente de una sustancia es el peso de la fórmula en gramos asociado con una ganancia o pérdida unitaria de electrones [82]. Cuando la corriente aplicada I (A) es constante y la eficiencia es 100% se tiene:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F_F} \qquad \text{Ec. 5}$$

donde m (g) es la masa de la sustancia, M (g·mol^{-1}) es la masa molecular, t (s) el tiempo, n el número de electrones intercambiados.

- **Cinética electroquímica**

La densidad de corriente que atraviesa un sistema electroquímico afecta a la velocidad de la reacción, que depende en primer lugar de la naturaleza electrocatalítica y del pretratamiento de las superficies de los electrodos. En segundo lugar, esta velocidad se ve afectada por la composición de la solución electrolítica cercana a los electrodos y por el potencial del electrodo, que se manifiesta a través del sobrepotencial de reacción. El estudio de la cinética de los electrodos tiene como objetivo establecer la relación macroscópica entre la densidad de corriente, el sobrepotencial superficial y la composición de la solución electrolítica en las proximidades de la superficie del electrodo [83]. El sobrepotencial, η (V) y la densidad de corriente, i (A·m^{-2}) en una reacción electroquímica están relacionados a través de la ecuación de Butler-Volmer [80]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \qquad \text{Ec. 6}$$

Donde i_0 es la densidad de intercambio de corriente ($A \cdot m^{-2}$), α_a es el coeficiente de transferencia de carga anódico, α_c es el coeficiente de transferencia de carga catódico, R es la constante de los gases ($J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$) y T la temperatura (K).

Tal y como se representa en la Figura 7 (a), en una reacción electroquímica típica, la transferencia de materia del sustrato desde la disolución hacia la superficie heterogénea del electrodo es el primer paso. El sustrato se adsorbe sobre el electrodo, donde puede ocurrir una transferencia de electrones que convierte el sustrato en producto. Este producto se desorbe del electrodo y difunde de nuevo a la disolución.

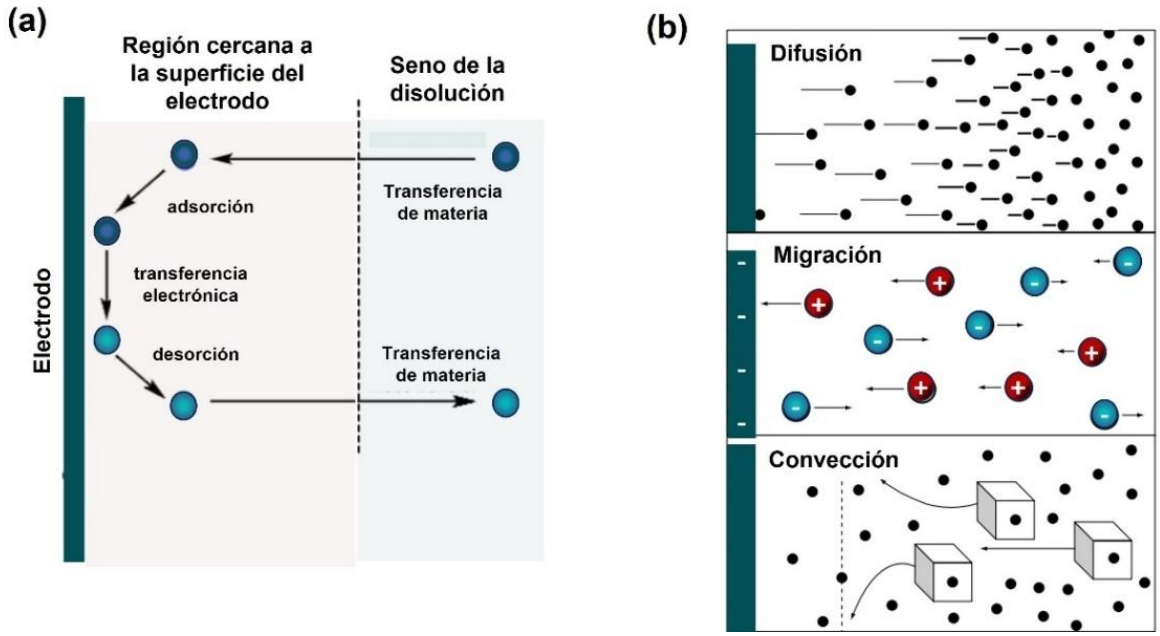


Figura 7. Transferencia de materia en reacciones electroquímicas. (a) Proceso electroquímico en la interfaz electrodo-disolución. Adaptado de [84] (b) Mecanismos de transferencia de materia en el reactor electroquímico. Adaptado de [85].

- **Mecanismos de transferencia de materia**

El transporte de materia hacia y desde la superficie del electrodo es crítico para el desarrollo de las reacciones electroquímicas. Este se lleva a cabo principalmente a través de tres mecanismos, representados en la Figura 7 (b) [85,86]:

- **Difusión:** movimiento de especies desde regiones de alta concentración a regiones de baja concentración, impulsado por el gradiente de concentración.
- **Migración:** desplazamiento de iones bajo la influencia de un campo eléctrico, moviéndose hacia el electrodo de carga opuesta.

- **Convección:** movimiento de materia inducido por flujos de fluidos, que puede ser natural debido a diferencias de densidad (convección natural) o forzada mediante agitación mecánica o flujo de solución (convección forzada).

Estos procesos de transporte son fundamentales para el suministro continuo de reactivos a la superficie del electrodo y la eliminación de productos de reacción, lo que permite el mantenimiento de la reactividad en la interfase electrodo/solución. Diversos estudios han demostrado que la geometría de los reactores juega un papel crucial en la optimización de la transferencia de materia electroquímica [87], materia que será la base de investigación de esta tesis doctoral.

- **Doble capa electroquímica**

El fenómeno observado al sumergir un electrodo metálico en una solución electrolítica se describe mediante el concepto de doble capa eléctrica [88]. Cuando un electrodo se carga mediante una fuente externa, ya sea introduciendo o extrayendo electrones, induce un desbalance de carga en su superficie, creando un potencial eléctrico con respecto a la solución. Este desbalance de carga en el electrodo se compensa mediante la reorganización de los iones en la solución, formando lo que se conoce como la doble capa electroquímica. Características como la composición, el espesor y la estructura de la doble capa eléctrica están influenciadas por el material del electrodo, la naturaleza y concentración del electrolito y la interacción entre ambos [89]. Tal y como se muestra en la Figura 8, la doble capa se compone de dos partes distintas [80]:

- **Capa compacta (capa de Stern):** esta área está directamente en contacto con la superficie del electrodo y contiene iones que están fuertemente adsorbidos. Dentro de esta capa compacta, distinguimos dos planos según su proximidad al electrodo: el Plano de Helmholtz Interno (IHP, por sus siglas en inglés de *Inner Helmoltz Plane*) y el Plano de Helmholtz Externo (OHP, por sus siglas en inglés de *Outer Helmoltz Plane*). El IHP marca la distancia de aproximación más cercana de los iones específicamente adsorbidos, mientras que el OHP se refiere a la ubicación de los contraiones adsorbidos de manera no específica [90].
- **Capa difusa (capa de Gouy-Chapman):** se extiende desde el OHP hacia el seno de la solución electrolítica. Aquí, los iones están distribuidos de manera que su concentración disminuye con la distancia desde el electrodo, un gradiente impulsado por el movimiento térmico de los iones. Esta distribución responde tanto a las fuerzas electrostáticas originadas por la carga del electrodo como a la agitación térmica, dando como resultado un equilibrio dinámico [91].

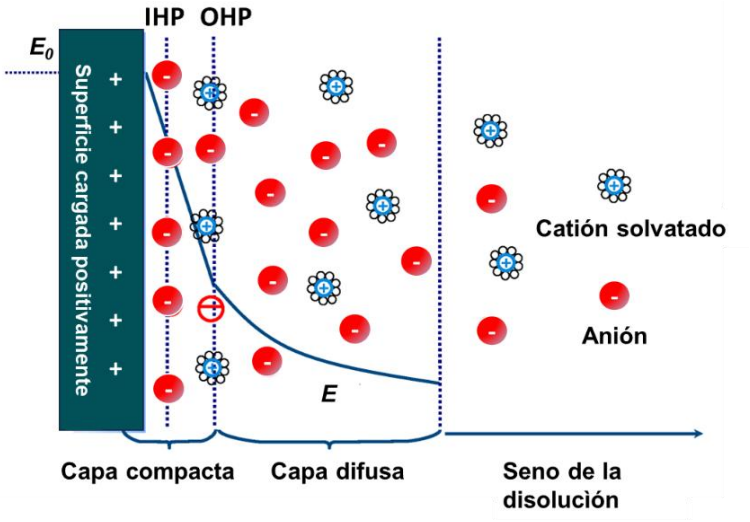


Figura 8. Modelo de Stern de la doble capa electroquímica. Adaptado de [92].

La doble capa electroquímica puede impedir el acceso de reactivos a la superficie del electrodo debido a la formación de una zona de exclusión de carga, compuesta por IHP y OHP, bloqueando físicamente los sitios activos, y la difusión de las especies reactivas a través de esta región. La fluidodinámica es esencial para perturbar la doble capa electroquímica, ya que el flujo de fluidos reduce el espesor de la capa de difusión, mejorando la transferencia de materia. Éste desorbe iones bloqueados en la superficie del electrodo y aumenta la eficiencia de las reacciones al asegurar que las especies reactivas puedan acceder más fácilmente a la superficie del electrodo.

1.2.2. Electrodesinfección

La electrodesinfección de agua es un proceso de tratamiento de agua que utiliza corriente eléctrica para inactivar microorganismos patógenos, como bacterias, virus y hongos. Se basa en la aplicación de una corriente eléctrica a través del agua, generalmente mediante el uso de electrodos, lo que genera reacciones electroquímicas que producen sustancias desinfectante directamente en el agua [93].

Cuando el agua a desinfectar contiene cloruros, la reacción principal en el ánodo es la oxidación de dichos cloruros para formar cloro, lo que se conoce como reacción de evolución de cloro (CER, por sus siglas en inglés de *Chlorine Evolution Reaction*) (Ec. 7). Como reacción secundaria se produce la oxidación del agua, que produce una acidificación en la zona próxima al ánodo y se denomina reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés de *Oxygen Evolution Reaction*) (Ec. 8) [94].

CER: $$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \ (E° = \ +1.36 \text{ V vs SHE})$$ Ec. 7

OER: $$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \ (E° = \ +1.23 \text{ V vs SHE})$$ Ec. 8

Cuando el cloro entra en contacto con el agua, sufre una hidrólisis, lo que resulta en la formación de ácido hipocloroso (HClO) (Ec. 9):

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad \text{Ec. 9}$$

El ácido hipocloroso y el anión hipoclorito forman un equilibrio dependiente del pH (Ec. 10):

$$HClO \leftrightarrows ClO^- + H^+ \quad \text{Ec. 10}$$

El cloro disuelto, el ácido hipocloroso y los iones hipoclorito se conocen colectivamente como especies activas de cloro, y su formación depende del pH de la solución, de acuerdo a la Figura 9 [95]. En condiciones ácidas, el HClO es predominante, y esto es relevante porque el potencial de reducción estándar del HClO (E°=1.49 V vs SHE) supera significativamente al de ClO^- (E^{o}=0.89 V vs SHE). Esto sugiere que la capacidad oxidante del cloro generado electroquímicamente depende del pH [96].

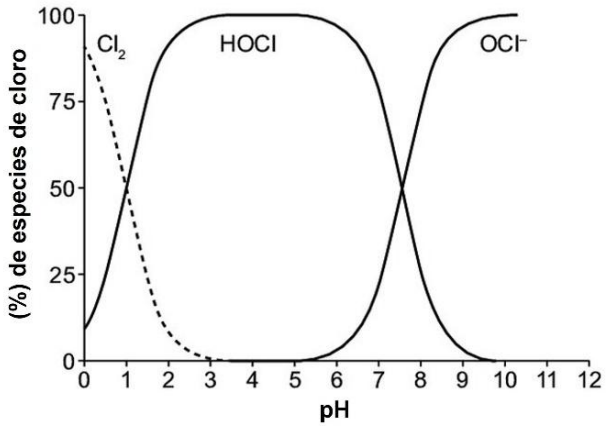


Figura 9. Especiación del cloro en función del pH de la disolución. Adaptado de [97],

En el cátodo ocurre la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés de *Hydrogen Evolution Reaction)*, acompañada por un incremento de pH en la cercanía del cátodo (Ec. 11):

HER: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ($E^{\circ} = -0.83$ V vs SHE) Ec. 11

1.2.3. Mecanismos de desinfección

- **Oxidación directa en la superficie del electrodo**

En la oxidación directa, las bacterias interactúan directamente con la superficie del ánodo, lo que provoca una reacción de transferencia de múltiples electrones en las proteínas o grupos funcionales de la membrana celular. Este mecanismo conduce a la inactivación instantánea de las

bacterias a través de la transferencia directa de electrones o el efecto del campo eléctrico presente en la superficie del electrodo (Figura 10 (a)) [98]. La muerte de microorganismos por la acción directa del campo eléctrico se basa en la ruptura de la membrana celular o la electroporación, donde la membrana celular se comprime mecánicamente bajo la acción del campo eléctrico, desintegrándose y liberando el citoplasma. Además, las células se hinchan y rompen tras la entrada libre de pequeñas moléculas, posiblemente debido a la desestabilización de las bicapas de fosfolípidos y proteínas por efecto del campo eléctrico.

- **Oxidación indirecta por especies oxidantes generadas**

Las especies de cloro activas (Cl_2, HClO, ClO^-) se han identificado como agentes eficaces para la eliminación de microorganismos. La bicapa lipídica de la membrana citoplasmática tiene una región interna hidrofóbica y regiones externas hidrofílicas. Las moléculas cargadas, como los iones (por ejemplo, Na^+, K^+, Ca^{2+}), y las moléculas de mayor tamaño y polares, no pueden atravesar la membrana con facilidad debido a la naturaleza hidrofóbica de las colas de los fosfolípidos. Sólo ciertas moléculas, principalmente pequeñas y apolares, puedan difundirse libremente a través de la membrana sin ayuda [99].

El HClO, siendo un potente agente oxidante, tiene una capacidad notable para penetrar las membranas celulares debido a su reducido tamaño y su naturaleza eléctricamente neutra. Este compuesto genera daño celular al comprometer la integridad de la membrana, lo que conduce a la liberación del contenido intracelular, el deterioro de proteínas, la inducción de rupturas en las cadenas de ADN, la peroxidación de lípidos, y finalmente, la apoptosis y necrosis de las células [96].

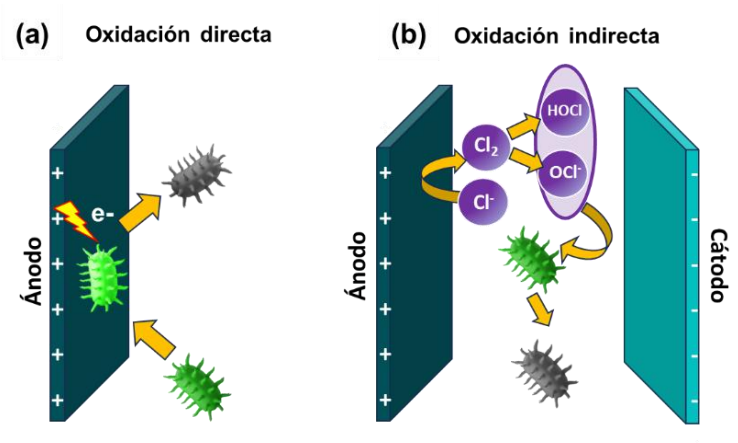


Figura 10. Mecanismos de desinfección electroquímica. (a) Oxidación directa en la superficie del electrodo (b) oxidación a través de especies.

Algunas investigaciones sugieren que la mejora observada en la capacidad desinfectante de la electrocloración se debe a la acción de las especies reactivas de oxígeno como los radicales

hidroxilo ($OH^{\bullet}$), ozono (O_3) y oxígeno atómico (O_2), generadas de la electrólisis del agua [100]. Los iones cloruro reaccionan con los radicales hidroxilo producidos para formar el radical cloro ($Cl^{\bullet}$) y el radical oxicloro ($ClO^{\bullet}$) [101,102].

La producción de estos oxidantes está fuertemente influenciada por varios parámetros de reacción esenciales, como el material del electrodo, la composición del electrolito, la corriente o voltaje aplicados, el pH, la temperatura y el tipo de electrólisis. De estos factores, el material del electrodo destaca como uno de los aspectos más cruciales, ya que determina tanto la eficiencia de la desinfección como la selectividad del electrodo hacia los iones presentes en la solución [103].

1.2.4. Demanda de cloro

El agua potable puede contener sustancias que requieren la adición de mayor cantidad de cloro para llevar a cabo la desinfección. La cloración al punto de ruptura garantiza la oxidación completa de éstas para proporcionar una desinfección efectiva, y consiste en añadir cloro al agua hasta conseguir una cantidad residual de cloro libre. La Figura 11 muestra las etapas de este proceso. La diferencia entre la cantidad de cloro añadido y el cloro residual libre después de un tiempo de contacto determinado se define como la demanda de cloro. Esta demanda de cloro depende de varios parámetros, como la temperatura, el pH, la turbidez y la composición química del agua, por lo que la demanda de cloro de una fuente de agua específica está sujeta a variaciones temporales [104].

Al añadir cloro al principio de la cloración, éste reacciona con diversas sustancias como amoníaco, hierro, manganeso, sulfuro de hidrógeno y materia orgánica, formando cloraminas (cloro combinado) y otros compuestos clorados, que son desinfectantes menos efectivos que el cloro libre. En esta etapa, hay poco o ninguna cantidad de cloro libre porque el cloro añadido es consumido por estas reacciones. A medida que se añade más cloro, se forman cloraminas a través de reacciones con el amoníaco presente en el agua. Las cloraminas (mono-, di- y tricloraminas) proporcionan cierta desinfección pero no son tan efectivas como el cloro libre [105].

La adición continua de cloro resulta en la oxidación de las cloraminas y otras sustancias reactivas al cloro, una fase conocida como la "región de punto de ruptura". Durante esta fase, la demanda de cloro aumenta y la concentración de cloro combinado disminuye. La reacción global de cloración a punto de ruptura puede definirse como:

$$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O \qquad \text{Ec. 12}$$

Cuando se alcanza el punto de ruptura, la mayoría de las cloraminas y otras sustancias reactivas han sido oxidadas. A partir de este punto, la demanda de cloro disminuye bruscamente y la concentración de cloro libre comienza a aumentar. Después de superar el punto de ruptura,

cualquier cloro adicional añadido permanece en el agua como cloro libre residual, que es un desinfectante efectivo. Esto asegura que el agua esté libre de microorganismos patógenos.

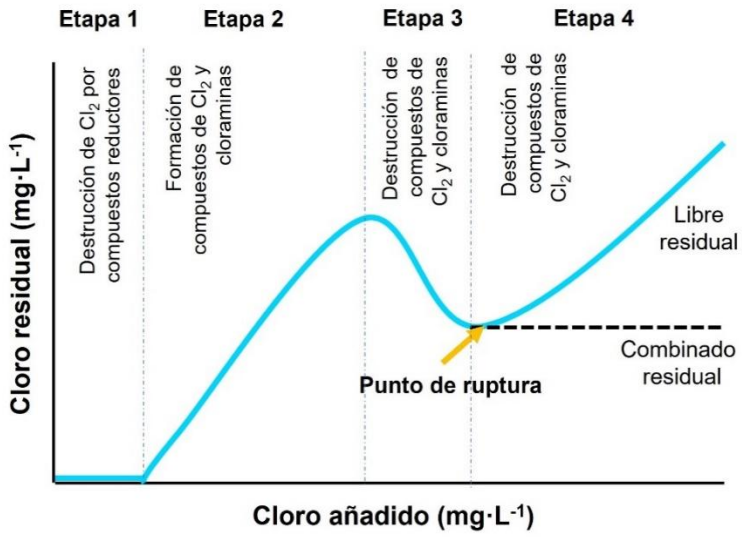


Figura 11. Etapas del proceso de cloración al punto de ruptura.

1.3. Reactores electroquímicos

1.3.1. Consideraciones en la geometría del reactor

Desde los años 60, se han propuesto una amplia gama de geometrías de electrodos y celdas para uso en laboratorios y a escala piloto [87]. La Figura 12 resume las decisiones principales a tomar respecto a la geometría del reactor electroquímico. La primera decisión se refiere al tipo de reactor a utilizar. Las celdas de flujo, aunque puedan ser relativamente complejas, permiten una transferencia de materia más eficiente y son más adecuadas para electrólisis debido a su adaptabilidad y escalabilidad. Las celdas de placas paralelas con una configuración semejante a los filtros prensa presentan ventajas tales como la uniformidad en la superficie del electrodo, el mantenimiento sencillo del espacio interelectródico, el flujo uniforme, la fácil incorporación de separadores y membranas, y la escalabilidad ajustable, haciéndolas óptimas para el proceso de electrocloración contemplado en este estudio [106].

Por el contrario, aunque los tanques agitados son versátiles y adecuados para procesos industriales a gran escala, éstos presentan desafíos a la hora de mantener una transferencia de materia uniforme y suficiente hacia los electrodos [107]. Mientras tanto, los reactores con electrodos de cilindro rotatorio son útiles para la electrodeposición en flujo turbulento, pero requieren de aditamentos costosos y mantenimiento periódico, además de que no ofrecen el mismo control del flujo de electrolitos que las celdas de flujo [81].

En este estudio, se ha seleccionado el uso de celdas de flujo debido a sus ventajas en términos de eficiencia de transferencia de materia y escalabilidad, aspectos fundamentales para el proceso

electroquímico en cuestión. Para optimizar el diseño del reactor electroquímico, es esencial considerar una serie de factores clave que afectan directamente la eficiencia, escalabilidad y aplicabilidad del proceso. Estos factores incluyen el modo de operación del reactor, la configuración de la celda (ya sea dividida o no dividida), la geometría de los electrodos, la dirección del flujo del electrolito y la distancia entre los electrodos.

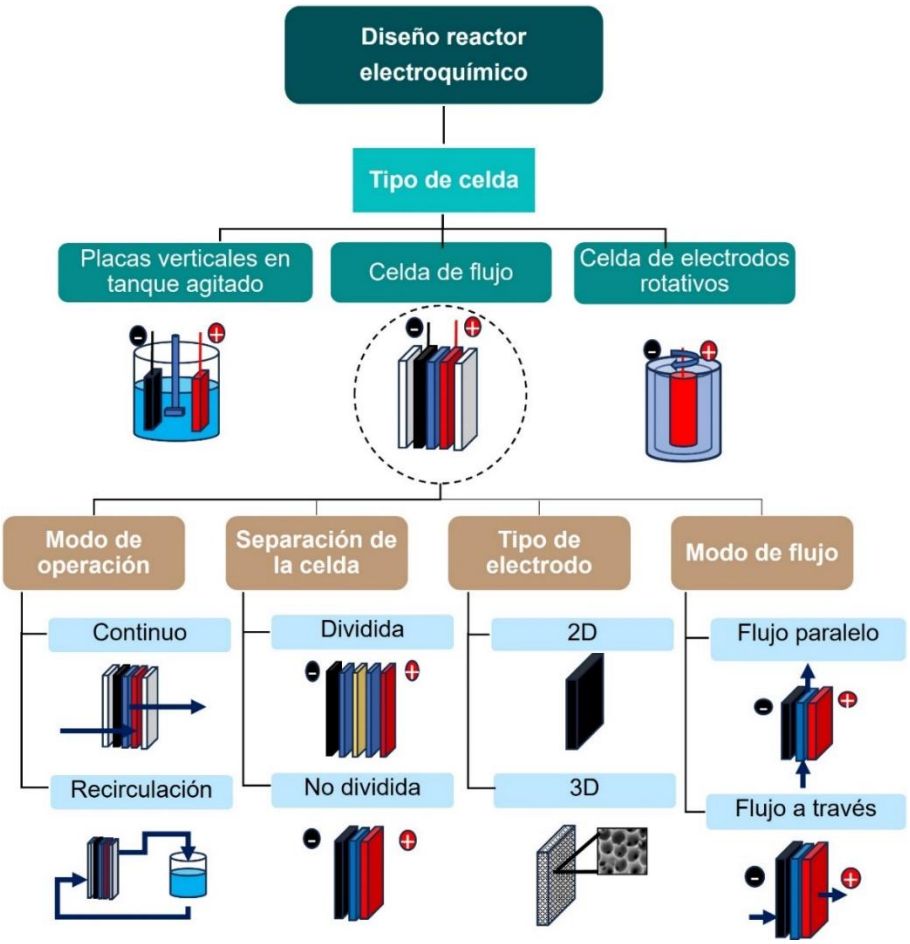


Figura 12. Decisiones en el diseño del reactor electroquímico.

- **Modos de operación**

Los reactores electroquímicos pueden operar en diferentes modos, adaptándose a las necesidades específicas del proceso y la aplicación. En las celdas de flujo, destacan dos modos de operación:

- **Modo continuo**: el electrolito se alimenta continuamente al reactor, atravesándolo una sola vez, mientras que el electrolito que contiene los productos se retira de manera constante. Este enfoque permite altas tasas de producción y asegura una composición de producto uniforme debido a un tiempo de residencia constante. Es especialmente adecuado para reacciones rápidas que alcanzan altas conversiones en un solo paso. Sin embargo, la conversión total del reactivo puede estar limitada. Este modo es común en reactores utilizados para la producción a gran escala de productos químicos, como en el

proceso de adiponitrilo de Monsanto, y en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales donde se requiere un flujo continuo [108,109]

- **Modo de recirculación (*batch* con recirculación)**: En este modo, el electrolito circula continuamente entre el reactor y un tanque de almacenamiento, permitiendo tiempos de residencia más largos y una mayor conversión total del reactivo en comparación con el modo de flujo continuo. Sin embargo, la velocidad de reacción puede disminuir a medida que el reactivo se consume y su concentración disminuye en el tanque de almacenamiento, y se requiere un sistema de bombeo para la recirculación. Este modo es utilizado en la mayoría de las baterías de flujo redox (RFB, por sus siglas en inglés de *Redox Flow Battery*) para maximizar la utilización del electrolito activo, así como en la síntesis orgánica electroquímica donde se busca una alta conversión del reactivo [110,111].

- **Celda dividida/no dividida**

Los separadores, como membranas de intercambio iónico o materiales microporosos, juegan un papel importante en muchos reactores electroquímicos. Una celda dividida se caracteriza por tener dos compartimentos separados, uno para el ánodo y otro para el cátodo [106]. Los separadores actúan como barreras físicas que evitan la mezcla de productos formados en el ánodo y el cátodo, lo que previene reacciones secundarias no deseadas. Esto es especialmente importante en procesos donde la eficiencia y la selectividad son críticas, como en la industria cloro-álcali, donde la separación entre hidróxido de sodio y cloro gaseoso es fundamental [81]. Además, los separadores permiten la utilización de electrolitos diferentes en cada compartimento del reactor, lo que posibilita la optimización de las condiciones específicas para cada semirreacción. Esto puede mejorar la conductividad iónica o aumentar la solubilidad de los reactivos. Otro beneficio importante es la protección del ánodo contra la corrosión por productos formados en el cátodo, extendiendo así la vida útil del material del ánodo y manteniendo un rendimiento constante del reactor [81]. Por último, las membranas de intercambio iónico, utilizadas como separadores, permiten un transporte iónico selectivo, lo que mejora la selectividad del proceso al controlar la concentración de ciertas especies en la superficie del electrodo, favoreciendo la reacción deseada y minimizando las reacciones secundarias [81].

Sin embargo, la presencia del separador genera una resistencia adicional al paso de la corriente, lo que incrementa la caída de potencial y, por ende, el consumo energético del sistema. Este efecto es particularmente notable en separadores gruesos o con baja conductividad iónica, lo que puede comprometer la eficiencia global del proceso [112]. Además, los reactores con separadores requieren un diseño más complejo, lo que implica mayores costes de fabricación y pueden limitar la transferencia de materia al actuar como una barrera física, especialmente en el caso de aquellos

con poros pequeños, lo que puede ralentizar la reacción electroquímica a altas densidades de corriente. Finalmente, el coste y la durabilidad de los separadores, en particular las membranas de intercambio iónico de alto rendimiento, representan un desafío adicional, ya que su degradación puede afectar negativamente el rendimiento del reactor y aumentar los costes operativos debido a la necesidad de reemplazos periódicos [79,113].

- **Geometría de electrodo**

Las geometrías de electrodos se pueden clasificar en dos categorías principales: bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Éstos presentan diferencias en su área superficial disponible, en su interacción hidrodinámica con el electrolito circulante y en la intensidad de la distribución de corriente [107]. Las ventajas de los electrodos 2D incluyen una mayor facilidad de fabricación y menor coste, pero están limitados por su área superficial reducida, lo que afecta la transferencia de materia. Por otro lado, los electrodos 3D, con su estructura porosa, ofrecen un área superficial significativamente mayor, mejorando así la transferencia de materia y la eficiencia de la reacción. Sin embargo, pueden ser más costosos y complejos de fabricar.

Los tipos de electrodos 2D típicos incluyen:

- **Placas planas**: constituyen la configuración más simple y son ampliamente utilizadas tanto en laboratorios como en aplicaciones industriales. Sin embargo, su baja área superficial puede limitar su eficacia en procesos que requieren altas tasas de transferencia de materia, lo que podría afectar la eficiencia del proceso electroquímico [107].
- **Superficies estructuradas**: Para superar la limitación de las placas planas, se han desarrollado superficies dentadas y moleteadas que incrementan el área superficial de los electrodos 2D [107].

Algunos electrodos 3D utilizados en reactores electroquímicos son:

- **Mallas metálicas**: pueden ser tejidas o expandidas, y ofrecen una solución robusta que combina una alta área superficial con una buena permeabilidad, lo que las hace ideales para aplicaciones que requieren un equilibrio entre ambos factores [114].
- **Espumas**: cuentan con una alta robustez estructural. Las espumas metálicas basadas en níquel se utilizan comúnmente en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica y como colectores de corriente como soporte para materiales activos. Están disponibles en una variedad de composiciones químicas, estructuras de poros, tamaños de poros y densidades [115].
- **Fieltros**: los fieltros de grafito y titanio son opciones económicas con gran área superficial, y buena permeabilidad. El fieltro de grafito se utiliza a menudo en las baterías

de flujo [116], mientras que el fieltro de titanio se encuentra en electrolizadores de agua [117].

- **Carbón vítreo reticulado (RVC)**: se caracteriza por su baja densidad, baja expansión térmica, alta resistencia a la corrosión y elevadas conductividades térmica y eléctrica. El RVC es un material de espuma de poro abierto con una estructura en forma de panal, compuesto exclusivamente de carbono vítreo. Este material destaca por su excepcional volumen vacío, alta área superficial, estructura rígida, baja resistencia al flujo de fluidos y una resistencia muy alta a temperaturas elevadas en ambientes no oxidantes [118].
- **Estructuras impresas en 3D**: Los avances en la tecnología de impresión 3D han permitido la fabricación de electrodos con geometrías altamente personalizadas [119]. Estos pueden fabricarse en acero inoxidable o mediante la combinación de materiales conductores en polímeros, resultando en un material compuesto de polímero conductor [120], lo que abre nuevas posibilidades en el diseño y optimización de electrodos para aplicaciones específicas [121].

- **Modo de flujo**

Las **configuraciones de flujo de electrolito** describen cómo se mueve el electrolito en relación con la superficie del electrodo dentro de un reactor electroquímico. Se identifican dos configuraciones principales [107]:

- **Flujo paralelo**: el electrolito se desplaza en paralelo a la superficie del electrodo, lo cual es común en celdas de flujo con placas paralelas. Esta configuración es sencilla de implementar y ofrece una distribución uniforme de corriente en el electrodo. Sin embargo, la transferencia de materia puede ser limitada, especialmente a bajas velocidades de flujo, lo que podría ocasionar la formación de gradientes de concentración y, en consecuencia, afectar la eficiencia y selectividad del proceso [122,123].
- **Flujo a través**: el electrolito fluye directamente a través del electrodo, lo que puede ser beneficioso para electrodos porosos, reduciendo el espesor efectivo del electrodo y la caída de presión en el reactor. Este flujo aumenta la superficie activa disponible para la reacción, mejorando la transferencia de materia y la eficiencia [124,125]. Sin embargo, puede llevar a una distribución de corriente menos uniforme debido a la resistencia óhmica dentro del electrodo.

- **Espacio interelectródico**

El espacio interelectródico se refiere a la distancia entre el ánodo y el cátodo en una celda electroquímica. Un espacio interelectródico mayor aumenta la resistencia óhmica del electrolito,

lo que se traduce en una mayor caída de potencial (*IR*). La resistencia de la fase del electrolito entre los electrodos puede contribuir de forma importante a la caída de voltaje en la celda. Por lo tanto, el consumo de energía de un proceso depende en gran medida del espacio entre el ánodo y el cátodo [81]. La distancia entre los electrodos también influye en la velocidad a la que los reactivos llegan a la superficie del electrodo. Un espacio interelectródico menor facilita la transferencia de materia al reducir la distancia que deben recorrer los reactivos [126]. Esto es importante en reacciones controladas por la transferencia de materia, donde la velocidad a la que los reactivos alcanzan el electrodo limita la velocidad general de la reacción [106]

1.3.2. Material de ánodo en electrocloración

- **Características del ánodo**

En general, el material de electrodo seleccionado debe cumplir con los siguientes requisitos [127,128]:

- Ser conductivo eléctricamente para permitir el flujo de corriente a través del circuito.
- Mantener su estabilidad química, es decir, ser inerte frente al disolvente empleado, a los sustratos e intermedios que se forman durante la reacción.
- Conservar su estabilidad física para evitar cualquier daño durante la construcción y uso de la celda electroquímica.
- Mostrar actividad electrocatalítica selectiva, promoviendo la transformación deseada.
- Ser económico y duradero, de modo que su vida útil sea suficiente para evitar un aumento en el coste del proceso.
- No ser tóxico en contacto con el agua.

- **Ánodos activos vs no activos**

Se han empleado diversos materiales como ánodos en el tratamiento de agua mediante oxidación electroquímica. De acuerdo con el modelo de Comninellis [129], los electrodos de óxido metálico se clasifican en electrodos "activos" e "inactivos". Estas designaciones dependen del sobrepotencial de evolución de oxígeno y la entalpía de adsorción de $^{\bullet}OH$ en la superficie del ánodo. La Tabla 2 recoge los materiales más utilizados de cada tipo.

Los ánodos activos se caracterizan por formar enlaces fuertes con los radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) generados durante la electrólisis [129]. Estos materiales suelen presentar un bajo potencial de evolución de oxígeno, lo que significa que la reacción de desprendimiento de oxígeno se ve favorecida a potenciales relativamente bajos. Los electrodos activos más comunes incluyen titanio (Ti), dióxido de rutenio (RuO_2), dióxido de iridio (IrO_2), y los ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés de *Dimensionally Stable Anode*) compuesto por titanio con una capa delgada de IrO_2 o RuO_2, además del grafito.

En los no activos, la superficie del electrodo no experimenta cambios y solamente funciona como un receptor de electrones, estableciendo enlaces débiles con los radicales •OH [130]. Estos son más eficaces para el proceso de oxidación anódica debido a su gran capacidad para generar grandes cantidades de •OH, así como otros oxidantes secundarios [131]. Los electrodos no activos se fabrican principalmente con dióxido de estaño (SnO_2) y dióxido de plomo (PbO_2), incluyendo el electrodo comercial Ebonex® y el diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés de *Boron Doped Diamond*).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los diferentes ánodos de electrodos activos y no activos utilizados en la desinfección electroquímica [132,133].

Ánodo	**Ventajas**	**Desventajas**	**Potencial evolución de O_2 vs SHE (V)**
	Activos		
Ti/Pt	Buena actividad catalítica	Alto coste	1.7-1.9
RuO_2	Buena conductividad Buena actividad electrocatalítica	Baja estabilidad Puede corroerse	1.4-1.7
IrO_2	Buena conductividad Buena actividad electrocatalítica	Baja estabilidad	1.4-1.7
DSA	Alto potencial de evolución de O_2 Buena eficiencia de la corriente	Vida útil reducida Sometido a secreto comercial	1.4-1.8
Grafito	Bajo coste Fácil manejo Gran aplicabilidad	Corrosión a altas tensiones	1.7
	No activos		
PbO_2	Alto potencial de evolución de O_2 Buena eficiencia de corriente Bajo coste Fácil manejo	Tóxico por posible formación de iones Pb^{2+}	1.8-2.0
SnO_2	Alta conductividad eléctrica Alta estabilidad	Pérdida de efectividad después de un periodo de uso corto	1.8-2.0
Ebonex Ti_4O_7	Alto potencial de evolución de O_2 Buena eficiencia de corriente Buena conductividad Alta estabilidad química Fácil manejo	Alto coste Difícil de producir en grandes cantidades. Requiere dos etapas de fabricación, incluyendo una reducción química a temperaturas > 900 °C.	1.7-1.8
Diamante dopado con boro (BDD)	Alto potencial de evolución de O_2 Buena eficiencia de corriente Buena conductividad Alta estabilidad química Inerte en condiciones extremas	Muy caro Formación potencial de clorato y perclorato por oxidación de hipoclorito	2.2-2.6

- **Disponibilidad de materiales**

La Figura 13 ilustra la abundancia relativa de distintos elementos en la corteza terrestre, expresada en términos de átomos del elemento por cada 10^6 átomos de silicio (Si). Los elementos están categorizados en diferentes grupos según su importancia y propiedades.

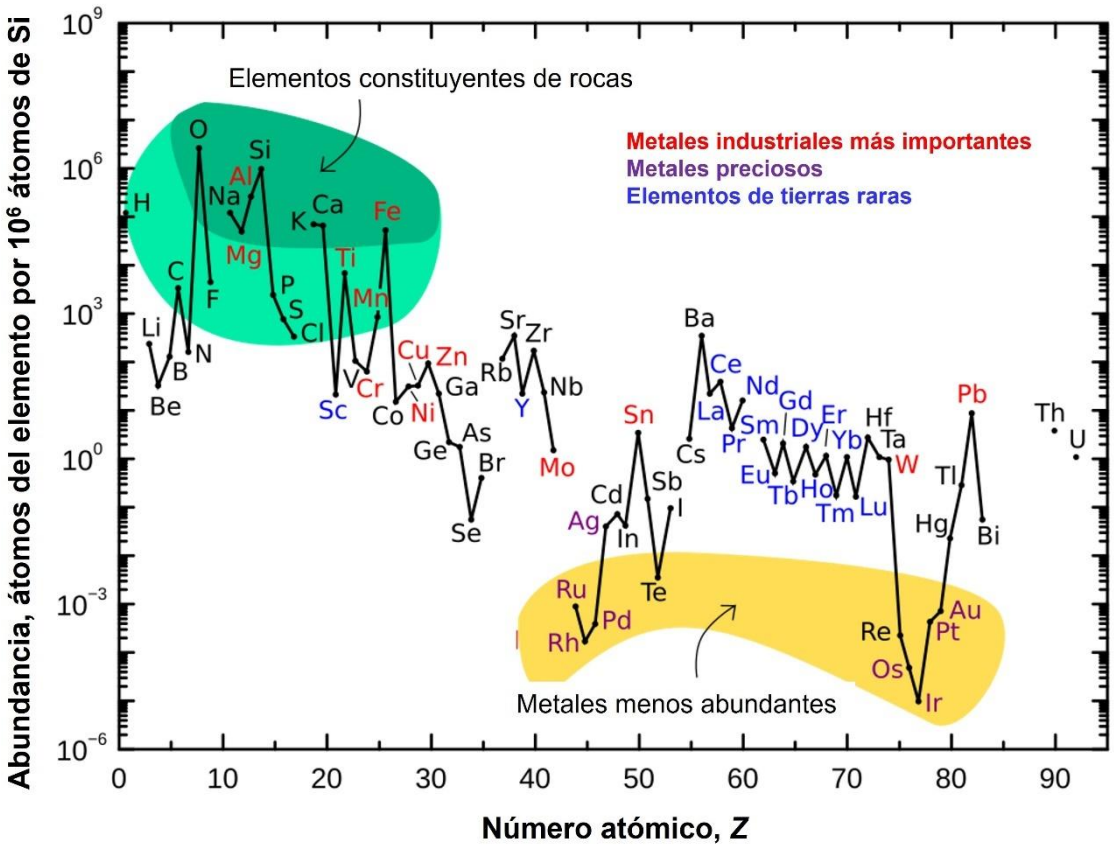


Figura 13. Abundancia de los elementos químicos en la corteza terrestre. Adaptado de [134].

Los ánodos DSA, fabricados principalmente con titanio recubierto de óxidos metálicos como RuO_2 e IrO_2, han demostrado ser muy eficaces en la generación de cloro, por lo que son los materiales más comunes en electrocloración [135]. Sin embargo, la formulación, diseño y fabricación de numerosos tipos de electrodos DSA son secretos comerciales de los principales fabricantes industriales y, a menudo, se mantienen confidenciales por razones comerciales [136].

Por otra parte, los elementos rutenio (Ru) e iridio (Ir) presentan una disponibilidad extremadamente baja en la corteza terrestre. El rutenio tiene una abundancia de alrededor de 10^{-4} átomos por cada 10^6 átomos de silicio, mientras que el iridio es aún más raro, con una abundancia de aproximadamente 10^{-5} átomos por cada 10^6 átomos de Si.

Más del 90% de la producción mundial de Ir proviene de zonas muy localizadas en el sur de África, específicamente en Sudáfrica y en Zimbabue. Además de la escasez de reservas, el precio del iridio ha aumentado debido a la creciente demanda y a las interrupciones en la cadena de suministro. En 2021, el coste del iridio superó los 100,000 $\$\cdot kg^{-1}$, haciéndolo cuatro veces más costoso que el platino, tal y como se muestra en la Figura 14. Por otro lado, las reservas globales de rutenio se estiman en 5000 toneladas, y su precio ha ido en aumento en la última década, alcanzando cerca de 20,000 $\$\cdot kg^{-1}$ en 2021 [136].

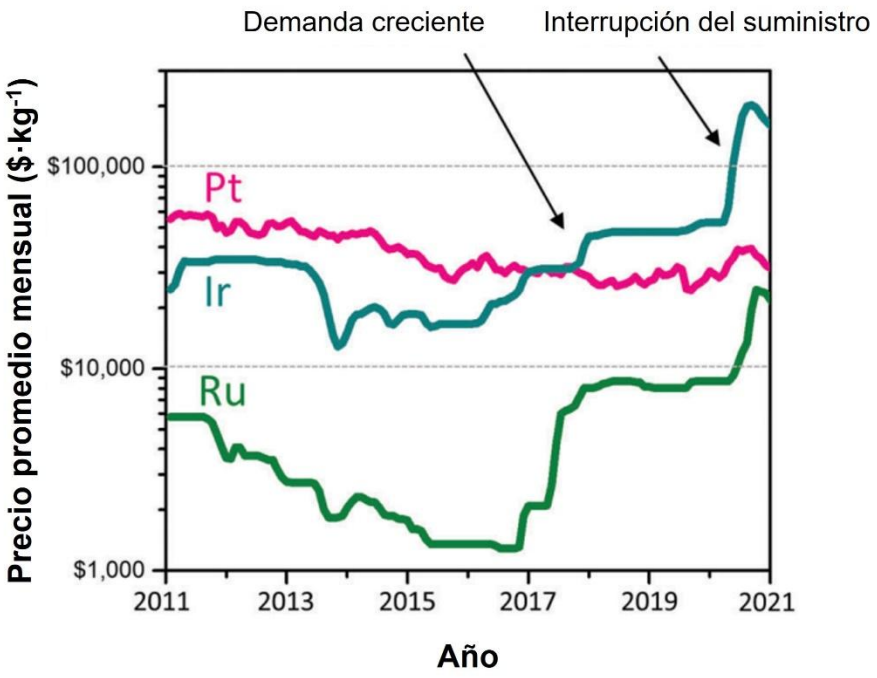


Figura 14. Precios promedio mensuales de Pt, Ir, Ru. Adaptado de [136].

La baja disponibilidad de estos elementos no sólo afecta a los costes de extracción y aprovechamiento, y por tanto, al precio de adquisición del material, sino que plantea un riesgo de agotamiento de estos recursos si se intenta una adopción masiva [137]. En países en desarrollo, donde los recursos económicos son limitados y la infraestructura de suministro de materiales puede ser deficiente, la dependencia de elementos tan escasos para tecnologías de tratamiento de agua podría no ser sostenible. Por lo tanto, es importante considerar materiales más abundantes y accesibles.

Asimismo, tanto el rutenio como el iridio tienen una amplia gama de aplicaciones en sectores estratégicos que incrementan aún más su demanda. Por ejemplo, el rutenio se utiliza como catalizador en la industria petroquímica y en la síntesis de amoníaco, una reacción crucial para la producción de fertilizantes. También es un componente clave en la industria de semiconductores y dispositivos electrónicos, donde se emplea en la fabricación de discos duros y en circuitos integrados debido a su alta conductividad y resistencia a la corrosión. Por su parte, el iridio se emplea en la producción de aleaciones resistentes a altas temperaturas y a la corrosión, siendo muy utilizado para la industria aeroespacial y en la fabricación de componentes para motores de reacción y cohetes. Además, se utiliza como catalizador en celdas de combustible para energías limpias [138–140].

Por tanto, los usos más extendidos de estos materiales añaden una presión significativa sobre la disponibilidad de ambos metales ante una posible adopción más amplia en tratamiento de aguas, puesto que esto afectaría a industrias tecnológicamente maduras y críticas.

El carbono (C), el elemento principal del grafito, es significativamente más abundante que la mayoría de los otros elementos utilizados en materiales para ánodos. Con una abundancia de aproximadamente 10^3 átomos por cada 10^6 átomos de silicio (Si), el carbono es más accesible y económico de procesar. En la Figura 15, se observa que el precio del grafito natural oscila entre 0.75 $\$\cdot kg^{-1}$ y 3.25 $\$\cdot kg^{-1}$, dependiendo de la región. Aunque ha mostrado algunas fluctuaciones a lo largo del tiempo, estas han sido moderadas y el precio se ha mantenido relativamente estable. **Si bien es cierto que el grafito no puede competir con el iridio y el rutenio en términos de eficiencia y durabilidad en aplicaciones industriales exigentes, su precio más bajo y estable, se presenta como una opción más viable para aplicaciones en países en desarrollo, donde el costo es un factor crítico.**

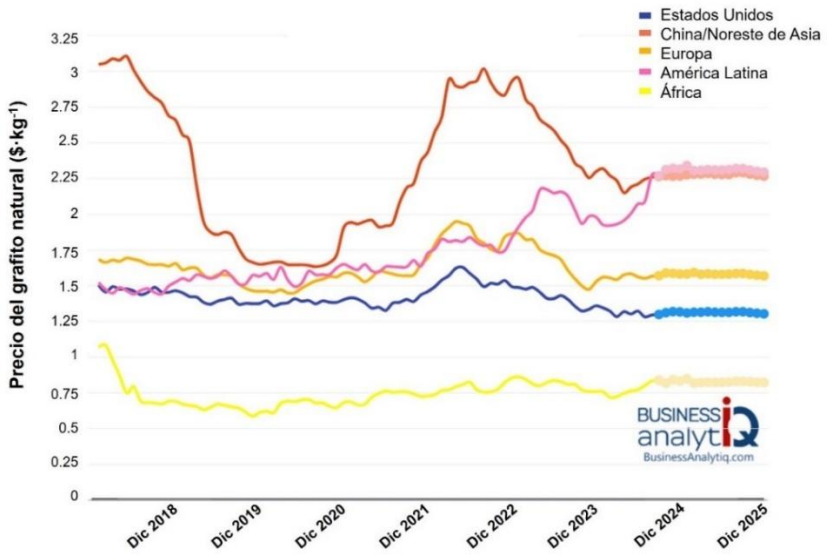


Figura 15. Índice de precios del grafito natural en distintas regiones. Datos procedentes de la base de datos de Business Analytiq©[141].

El titanio (Ti) tiene una abundancia similar al carbono, aunque su extracción y procesamiento son mucho más costosos que éste, lo que puede limitar su viabilidad económica, especialmente en regiones con recursos limitados. El plomo (Pb) tiene una abundancia de aproximadamente 10^{-2} átomos por cada 10^6 átomos de Si, siendo más abundante que el rutenio y el iridio. Sin embargo, los problemas de toxicidad asociados al plomo limitan su uso seguro en aplicaciones de desinfección electroquímica. Por último, el estaño (Sn) presenta una abundancia de aproximadamente 10^1 átomos por cada 10^6 átomos de Si. Aunque es moderadamente abundante, su disponibilidad puede verse afectada por su demanda en otras industrias, lo que podría limitar su uso en aplicaciones específicas de ánodos

1.3.3. Estrategias de aumento de la transferencia de materia electroquímica

En condiciones de baja concentración de reactivos, la reacción electroquímica no puede ocurrir más rápido de lo que los reactivos alcanzan la superficie del electrodo, ya que la transferencia de electrones solo puede tener lugar a pocas distancias moleculares de dicha superficie. Por lo tanto, el cambio químico más rápido está limitado por el régimen de transferencia de materia, es decir, la velocidad a la que el reactivo se desplaza hacia el electrodo, lo que se cuantifica a través del coeficiente de transferencia de materia, k_m ($m \cdot s^{-1}$).

Para incrementar el k_m, se pueden emplear múltiples estrategias, tales como el uso de altas tasas de flujo, la implementación de electrodos tridimensionales y porosos, la incorporación de promotores de turbulencia electroquímicamente inertes o el uso de canales de flujo con diversas geometrías, tal y como se muestra en la Figura 16.

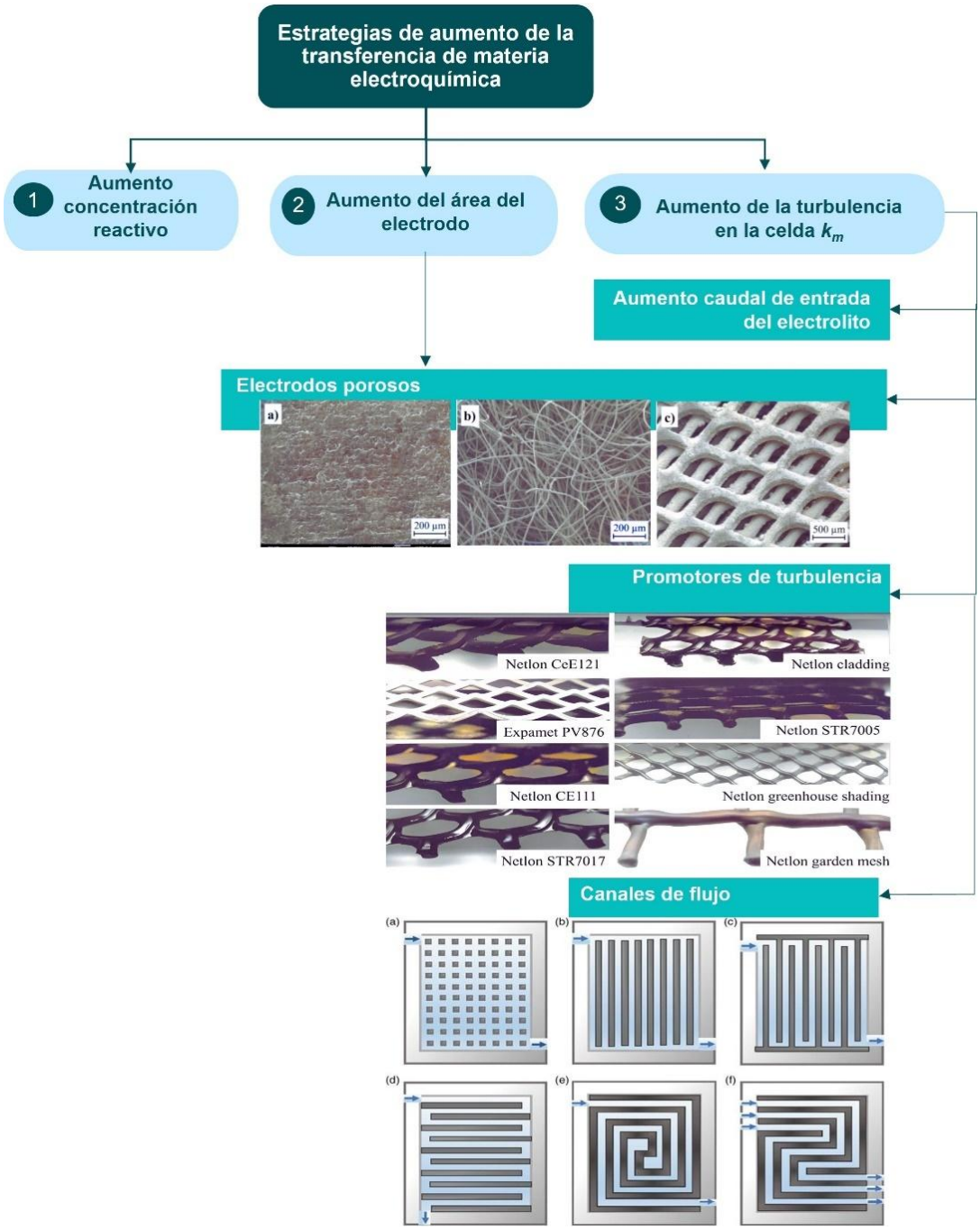


Figura 16. Estrategias de aumento de la transferencia de materia electroquímica. Imágenes adaptadas de [79,142].

El aumento del caudal volumétrico en una celda de flujo mejora la transferencia de materia puesto que induce un régimen de flujo más turbulento. Al incrementar el caudal, la velocidad del líquido a través de la celda aumenta, lo que promueve una mezcla más efectiva de la solución y reduce el espesor de las capas límite en la superficie del electrodo donde la transferencia de materia es puramente difusiva [81]. Sin embargo, este aumento del caudal puede tener un efecto adverso en la conversión por paso, ya que el tiempo de residencia de la solución de reactivo dentro de la celda se reduce.

Los electrodos tridimensionales porosos pueden aumentar el coeficiente de transferencia de materia debido a que presentan una superficie de contacto mayor entre el electrodo y el electrolito. Esta amplia superficie permite una mayor interacción entre los iones del electrolito y los sitios activos del electrodo, lo que facilita la conversión de los reactivos. Además, la estructura porosa favorece la creación de turbulencias en el flujo del electrolito, lo que puede mejorar la mezcla y reducir el espesor de la capa donde la transferencia de materia es típicamente más lenta [143].

En numerosos diseños de celdas electroquímicas, se persigue lograr la misma transformación química y velocidad de reacción en toda la superficie del electrodo de trabajo. Esto requiere que el electrodo de trabajo mantenga un potencial uniforme en su superficie y un flujo homogéneo de reactivo en toda ella, lo que resulta en una densidad de corriente uniforme [106]. En los electrodos porosos, aunque la porosidad favorece un mayor contacto entre el electrolito y el electrodo, se puede generar una distribución de potencial desigual, en especial a lo largo del electrodo [144]. Esto se debe a las variaciones en la resistencia eléctrica y a los distintos caminos de flujo que el reactivo puede tomar dentro de la estructura porosa, resultando en zonas con diferentes actividades electroquímicas. Ciertas áreas pueden recibir una cantidad desproporcionada de reactivo en comparación con otras partes menos expuestas. Esta disparidad en la distribución del reactivo puede llevar a una velocidad de reacción superior en los puntos de fácil acceso, mientras que, en las zonas más profundas, donde la difusión es más lenta, la reacción puede ser limitada [145,146]. Asimismo, las variaciones en la compactación de algunos electrodos durante su producción pueden crear áreas con diferencias significativas en la conductividad eléctrica y en la disponibilidad de sitios activos, lo que afecta negativamente la uniformidad de la corriente [147].

Por otra parte, la pérdida de carga es generalmente mayor en celdas de flujo con electrodos porosos en comparación con las que tienen electrodos planos debido a la estructura compleja y tortuosa de los poros en el material del electrodo. En electrodos porosos, el electrolito debe atravesar un laberinto de canales pequeños y conexiones irregulares que se crean dentro de la matriz porosa. Este flujo a través de caminos estrechos y a menudo intrincados incrementa la resistencia al flujo, lo que a su vez aumenta la fricción y, por lo tanto, la pérdida de carga [87,107].

En reactores con electrodos de placas paralelas (2D), se pueden insertar mallas o redes de plástico inertes, que son conocidos como “promotores de turbulencia”. Múltiples investigaciones han evaluado aspectos como el tipo de malla, tamaño, orientación y el caudal [148]. Se prefieren las mallas expandidas debido a su elevada porosidad volumétrica, que ayuda a evitar caídas de presión considerables. Se ha reportado que el uso de promotores de turbulencia no solo incrementa el transporte de materia sino que también favorece un flujo y una transferencia de materia locales más uniformes a lo largo y ancho del electrodo, lo que, a su vez, homogeniza la distribución de la corriente [149]. Los promotores de turbulencia se utilizan con frecuencia para mejorar el

transporte de materia y promover el intercambio de especies activas entre el electrolito y la superficie del electrodo [150].

Si se requiere una elevada conversión por paso, los reactivos pueden no tener suficiente tiempo para reaccionar completamente antes de ser arrastrados fuera del área de reacción. Este breve contacto puede no ser suficiente para que los reactivos se conviertan en productos, en especial en reacciones que tienen cinéticas más lentas [151]. Para mitigar este problema, es posible que se requieran caudales de flujo más bajos o un diseño de celda que permita incrementar el tiempo de residencia de los reactivos a través del sistema, asegurando así que los reactivos tengan tiempo suficiente para reaccionar antes de salir de la celda electroquímica [152].

Los "canales de flujo" son caminos por los cuales los reactivos líquidos pasan sobre la superficie de los electrodos. Su función es dirigir el electrolito desde la entrada hasta la salida de la celda mientras facilitan la interacción óptima entre los reactivos y los electrodos [87]. Estos canales pueden mejorar la eficiencia de la conversión electroquímica por varias razones. Primero, maximizan la probabilidad de que ocurran las reacciones. Por ejemplo, un diseño de canal serpenteado o en espiral alarga el camino del flujo en comparación con un diseño de canal recto y simple [153,154]. Al incrementar la longitud del trayecto, se alarga el tiempo de residencia de los reactivos dentro de la celda, lo que les brinda más oportunidades para interactuar con el electrodo y convertirse en productos. Segundo, los canales de flujo pueden diseñarse para crear condiciones de flujo que promuevan la mezcla y reduzcan el espesor de la capa adyacente a la superficie del electrodo donde la transferencia de materia es más lenta.

1.4. Microrreactores electroquímicos

Este apartado explora los principios fundamentales de los microrreactores, sus capacidades únicas en términos de mezcla, transmisión de calor, y relación superficie-volumen, y cómo estas características los hacen particularmente efectivos para aplicaciones como la desinfección electroquímica de pequeños volúmenes de agua, como en el caso de entornos domésticos de países menos desarrollados.

1.4.1. Principios de los microrreactores

Los reactores microfluídicos, tales como el ejemplo de la Figura 17, son dispositivos donde se llevan a cabo reacciones químicas a través de estructuras internas micrométricas. Existen distintas definiciones de microrreactor referidas al límite de su dimensión característica para poder considerarse como tal. Una de estas definiciones considera microrreactor para dimensiones inferiores a 500 μm [155]. Otra definición más flexible para un reactor microfluídico sería aquel que opere con números de Reynolds y Péclet térmicos por debajo de 250 y 1.000 respectivamente.

Este régimen se superpone con la definición de reactores "mesofluídicos", que en general se considera que tienen dimensiones características entre 500 μm y algunos milímetros. Cuando los reactores microfluídicos tienen una dimensión característica superior a 1 mm, sólo se mantiene un régimen microfluídico cuando los caudales dentro del reactor son bajos [156].

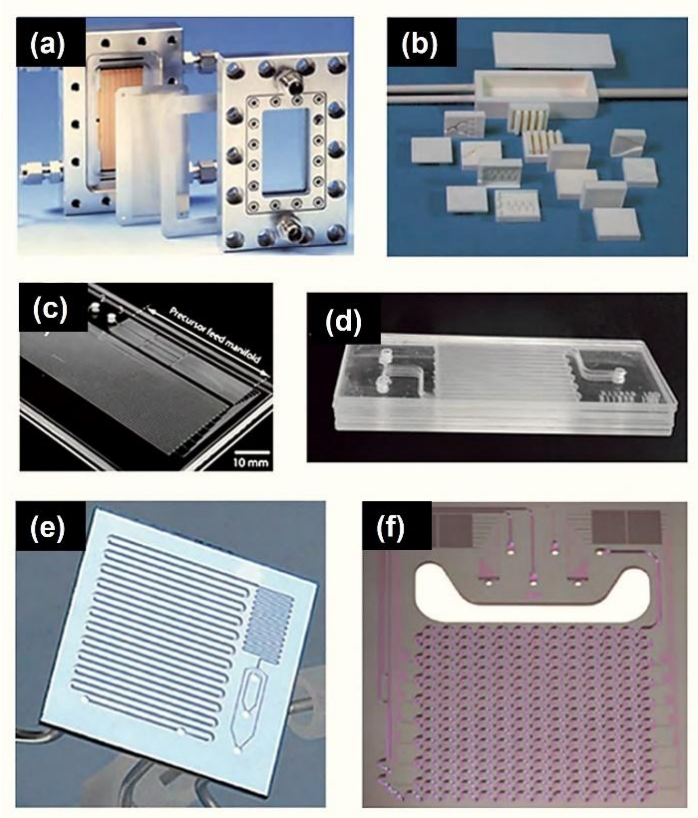


Figura 17. Ejemplo de microrreactores construidos con diferentes materiales. (a) metal; (b) cerámica; (c) polidimetilsiloxano, (d) vidrio; (e) y (f) silicio. Adaptado de [157].

Los caudales en microrreactores pueden variar de forma significativa, pero se suelen situar en rangos desde microlitros por minuto hasta cientos de mililitros por hora, dependiendo de las especificaciones del proceso y el diseño del reactor [158,159]. Por tanto, los microrreactores podrían ser adecuados para aplicaciones domésticas en países en desarrollo para tratar pequeños volúmenes de agua, proporcionando una solución eficiente y accesible para el tratamiento de agua en el punto de uso. Esto hace que sean una opción viable en comunidades con infraestructuras limitadas, donde los sistemas de tratamiento convencionales pueden no ser factibles o económicos.

Las ventajas clave de los microrreactores para reacciones químicas en fase líquida son [155,160,161]:

- **Intensificación de procesos:** ofrecen una mayor intensificación del proceso en comparación con los reactores tradicionales. Esto se debe a sus grandes relaciones

superficie-volumen, que permiten una transferencia de calor y masa más eficiente. Esto puede conducir a tiempos de reacción más rápidos, mayor selectividad y mayores rendimientos.

- **Mayor seguridad:** pueden mejorar la seguridad de las reacciones químicas, especialmente aquellas que involucran reactivos o intermedios peligrosos. El pequeño volumen de reacción de los microrreactores minimiza los riesgos potenciales asociados con el manejo de estas sustancias.
- **Control preciso sobre las condiciones de reacción:** permiten controlar las condiciones de reacción, como la temperatura, la presión y el tiempo de residencia. Esto se debe a su pequeño tamaño y capacidades de mezcla superiores.
- **Flexibilidad y escalabilidad:** se pueden integrar fácilmente en sistemas de flujo continuo, lo que permite un aumento o disminución de la producción según sea necesario
- **Beneficios ambientales:** pueden contribuir a procesos químicos más ecológicos. Su eficiencia mejorada puede conducir a una reducción del consumo de energía, la generación de residuos y las emisiones.

No obstante, también presentan algunas desventajas [162,163]:

- **Problemas de obstrucción:** son susceptibles a obstruirse, en especial cuando se trabaja con reactivos o productos que tienden a ensuciar o precipitar.
- **Limitaciones de escalado:** si bien los microrreactores son escalables hasta cierto punto mediante la numeración (es decir, operando múltiples microrreactores en paralelo), puede haber desafíos para lograr el rendimiento deseado para aplicaciones a gran escala.
- **Coste:** la fabricación puede ser costosa, especialmente para diseños complejos o cuando se utilizan materiales especializados.
- **Compatibilidad de materiales:** encontrar materiales adecuados para la construcción de microrreactores que sean compatibles con los reactivos y las condiciones de reacción puede ser difícil para algunos sistemas.
- **Efecto de los materiales de construcción:** los materiales utilizados para fabricar el microrreactor pueden influir en la reactividad de la mezcla de reacción. Es fundamental garantizar que las superficies en contacto con los fluidos del proceso no catalicen reacciones secundarias no deseadas.

Las estructuras interiores de los microrreactores exhiben relaciones superficie-volumen mayores que los reactores convencionales, lo que reduce las distancias de difusión de reactivos [164]. Por ejemplo, en un tubo cúbico de 1 cm de ancho, 1 ml de líquido tendrá un área de contacto de 4 cm^2 con las paredes. Comparativamente, para acomodar el mismo volumen en un tubo de 100 μm, se necesitaría una longitud de 100 m, lo que incrementa el área de contacto a 400 cm^2. Esta amplia

área de contacto es una ventaja clave de los microrreactores de flujo, siendo muy útiles en reacciones electroquímicas o fotoquímicas [112]. El menor espacio entre electrodos es especialmente favorable en condiciones de baja conductividad de los electrolitos, ya que disminuye la caída de voltaje óhmico en el electrolito, posibilitando la electrólisis incluso en soluciones de electrolitos diluidas [112].

Por otra parte, el flujo hidrodinámico dentro de los microcanales constituye una característica esencial de la microfluídica, siendo predominantemente laminar, dirigido y altamente simétrico. Esta naturaleza del flujo se debe a los bajos números de Reynolds típicos en los sistemas microfluídicos, que resultan de las pequeñas dimensiones de los canales y las bajas velocidades de flujo [165]. Por tanto, la mezcla en microcanales está dominada en gran parte por la difusión molecular. En la escala de dimensiones de los microrreactores, es decir, anchos/profundidades de canal que van desde micrómetros hasta unos pocos milímetros, el proceso de mezcla por difusión molecular es lento, ya que el tiempo de mezcla es proporcional a:

$$t \approx \mathrm{d}_l{}^2/\mathrm{D} \qquad \text{Ec. 13}$$

donde d_l es la longitud característica de difusión (a menudo el ancho del canal) y D es la difusividad molecular [84,166]. Al introducir elementos o geometrías específicas en el diseño del canal, se puede perturbar el flujo laminar y promover la formación de microturbulencias, que a su vez mejoran la mezcla de los reactivos. Estas microturbulencias facilitan la transferencia de materia más allá de la simple difusión molecular, reduciendo el tiempo de mezcla necesario para la reacción [167].

Desde el punto de vista hidrodinámico, lo ideal es lograr un equilibrio entre la creación de turbulencias suficientes para mejorar la mezcla y la minimización de la resistencia al flujo para mantener la eficiencia del sistema. Diferentes estrategias como las que se han comentado anteriormente pueden ser implementadas para este fin, como la introducción de elementos en forma de obstáculos periódicos o patrones en la pared del canal que generen perturbaciones controladas en el flujo, promoviendo la mezcla sin inducir una pérdida significativa de energía.

1.4.2. Materiales y técnicas de fabricación de microrreactores

Los materiales más comunes en la fabricación de microrreactores incluyen vidrio, silicio, polímeros, metales y cerámica [168]. El vidrio es una excelente opción debido a su alta resistencia química, compatibilidad con una amplia gama de disolventes y reactivos, y su transparencia, que permite la observación directa de las reacciones. Sin embargo, su baja conductividad térmica puede ser una limitación en procesos que requieren altas temperaturas. El silicio es ampliamente utilizado debido a sus propiedades térmicas y mecánicas, así como por su compatibilidad con las técnicas de microfabricación derivadas de la industria de semiconductores. Los polímeros, como

el polidimetilsiloxano (PDMS), son populares por su bajo coste y facilidad de procesamiento, lo que los hace interesantes para aplicaciones de investigación, aunque su uso puede estar restringido por su susceptibilidad a la hinchazón en presencia de ciertos solventes. Los metales, como el acero inoxidable, se emplean en aplicaciones que demandan alta resistencia a la presión, temperaturas extremas y corrosión. Por último, la cerámica se selecciona en situaciones que requieren una resistencia química y térmica excepcional [169].

Por otra parte, existen diferentes técnicas de fabricación de microrreactores. A continuación, se describen las más relevantes y los materiales asociados a cada una de ellas.

- **Fotolitografía**

La fotolitografía es una técnica que permite crear estructuras detalladas en sustratos de silicio y vidrio FOTURAN. El proceso comienza con la aplicación de una capa de resina fotosensible sobre el sustrato. Una máscara que contiene el patrón deseado se coloca sobre la resina y se expone a luz ultravioleta, lo que endurece las áreas expuestas. Posteriormente, las áreas no expuestas se disuelven con un solvente, revelando el patrón en el sustrato. A continuación, se realiza un grabado químico para remover las áreas descubiertas, creando microcanales o estructuras tridimensionales. Los sustratos típicos incluyen silicio, por su alta precisión y capacidad para integrar sensores, y vidrio FOTURAN, conocido por su alta definición, resistencia química y la posibilidad de integrarse en sistemas ópticos. Además, la fotolitografía permite la creación de características con tamaños de micras a submicras, lo que la convierte en una opción preferida para aplicaciones de microelectromecánica (MEMS) y microfluídica. Sin embargo, requiere instalaciones de sala limpia y equipo especializado, lo que incrementa su coste [170].

- **Grabado (*etching*)**

El grabado es una técnica crucial en la fabricación de microrreactores, utilizada para esculpir canales y cavidades en los sustratos mediante la remoción controlada de material. Existen dos métodos principales: grabado húmedo y grabado seco. El grabado húmedo involucra el uso de soluciones químicas para disolver de forma selectiva las áreas del sustrato que no están protegidas por una máscara. Es útil para materiales como el silicio, vidrio y ciertos metales, ofreciendo un proceso relativamente rápido y económico. Sin embargo, su naturaleza isotrópica puede limitar la precisión de las estructuras. Por otro lado, el grabado seco utiliza plasmas o iones reactivos para remover material de manera anisotrópica o isotrópica, lo que permite un control más preciso de la geometría de las estructuras. Este método es adecuado para una amplia gama de materiales, incluyendo silicio, vidrio, cerámicas y polímeros. Aunque ofrece una mayor precisión, el grabado seco es más costoso y requiere equipo especializado, como cámaras de vacío y sistemas de generación de plasma [171,172].

- **Micromecanizado**

El micromecanizado es una técnica que utiliza herramientas de corte de alta precisión para esculpir microestructuras en una variedad de materiales, incluyendo metales, cerámicas y polímeros. Este proceso emplea máquinas de fresado, torno o electroerosión por descarga (EDM), controladas por computadora (CNC), para crear estructuras tridimensionales complejas con tolerancias extremadamente bajas. El micromecanizado es especialmente útil para la fabricación de componentes en materiales difíciles de procesar, como acero inoxidable, aluminio, zirconio y alúmina. Aunque permite una gran flexibilidad en el diseño, la precisión y la posibilidad de trabajar con materiales de alta dureza, este proceso es costoso y lento, lo que limita su aplicación a prototipos o producciones de bajo volumen en áreas como la aeroespacial, médica y dispositivos de alta precisión [155,173,174].

- **Moldeo y replicación**

El moldeo y la replicación son técnicas eficientes y rentables para la producción en masa de microcanales y otras microestructuras utilizando moldes y patrones preexistentes. La microinyección y el micromoldeado por compresión son métodos comunes para la fabricación de dispositivos microfluídicos en plásticos, lo que permite la producción rápida y económica de estructuras complejas. La litografía suave, que utiliza elastómeros como PDMS, es otra técnica clave en la replicación de patrones, permitiendo reproducir detalles finos desde una plantilla maestra con gran precisión. Los materiales más utilizados incluyen polímeros como PDMS, SU-8 y PMMA, que son valorados por su flexibilidad y facilidad de procesamiento. Sin embargo, estos materiales tienen limitaciones en cuanto a su resistencia a condiciones extremas, como altas temperaturas o ambientes químicamente agresivos, lo que puede restringir su uso en aplicaciones exigentes, como en la electrocloración intensiva o procesos químicos industriales [175].

- **LIGA (Litografía, Electroformado y Moldeo)**

LIGA es una técnica avanzada de microfabricación que combina litografía, electroformado y moldeo para crear microestructuras de alta precisión y calidad superficial excepcional. El proceso comienza con la litografía de alta energía, utilizando radiación sincrotrón para crear un patrón profundo en una resina fotosensible. Luego, se realiza el electroformado, donde un metal, típicamente níquel o cobre, se deposita en el patrón creado. Finalmente, el molde metálico se utiliza para replicar el patrón en otros materiales mediante técnicas de moldeo. LIGA es especialmente adecuada para la producción de componentes metálicos con características tridimensionales complejas y es altamente valorada en la fabricación de microcomponentes en industrias como la óptica, la microelectrónica y la biomedicina. A pesar de su capacidad para producir microestructuras con características excepcionales, LIGA es un proceso costoso que

requiere instalaciones especializadas y acceso a fuentes de radiación sincrotrón, lo que limita su aplicación a sectores donde la precisión extrema y la calidad son fundamentales, como en sensores de alta precisión y componentes microelectromecánicos [176,177].

1.4.3. Impresión 3D como método de fabricación alternativo

Las técnicas de microfabricación como la fotolitografía, el grabado (*etching*), el micromecanizado, y otras tecnologías avanzadas son costosas debido a la necesidad de equipos especializados, materiales de alta pureza, y entornos controlados, como salas limpias, para asegurar la precisión y reproducibilidad de las estructuras fabricadas. Estas técnicas requieren una infraestructura significativa, incluyendo fuentes de radiación sincrotrón para LIGA y sistemas de grabado por plasma, lo que incrementa los costes operativos y limita su accesibilidad. En países en desarrollo, donde los recursos económicos y tecnológicos son limitados, la implementación de estas técnicas sería difícil debido al alto coste de instalación y operación, la falta de acceso a equipos avanzados y la necesidad de personal altamente capacitado para operar y mantener estos sistemas.

La impresión 3D aparece como una alternativa más accesible y económica para la fabricación de microcanales y otros dispositivos microfluídicos. La impresión 3D permite la creación de geometrías complejas sin la necesidad de procesos o entornos controlados, y puede utilizar materiales más comunes y económicos. Además, los equipos de impresión 3D de amplio acceso son más asequibles y fáciles de adquirir y mantener que los sistemas requeridos para las técnicas tradicionales de microfabricación. Sin embargo, es importante reconocer que esta técnica tiene limitaciones en cuanto a la resolución y el tamaño mínimo de los canales que puede producir. A diferencia de técnicas como la fotolitografía o el grabado, que permiten crear estructuras a escala de micras y submicras con gran precisión, la impresión 3D generalmente no puede alcanzar tamaños de canal tan pequeños ni lograr la misma uniformidad en las dimensiones.

La impresión 3D se define como una técnica de fabricación aditiva que consiste en la deposición controlada de material capa por capa hasta que se crea la estructura final, que generalmente se obtiene a partir de software de diseño asistido por computadora (CAD), un escáner 3D o un procedimiento de fotogrametría. En comparación con los métodos de fabricación tradicionales, la impresión 3D tiene ventajas únicas, como la libertad de diseño, la construcción de estructuras 3D complejas de gran área, así como la personalización masiva, la minimización de residuos y el prototipado rápido [178].

Según el grupo ASTM y su estándar ASTM F52900, existen más de 50 tecnologías de fabricación aditiva, clasificadas en siete categorías principales definidas por la norma ISO/ASTM 52900:2021 [179]. Las principales categorías, junto con sus principios básicos se muestran en la Figura 18.

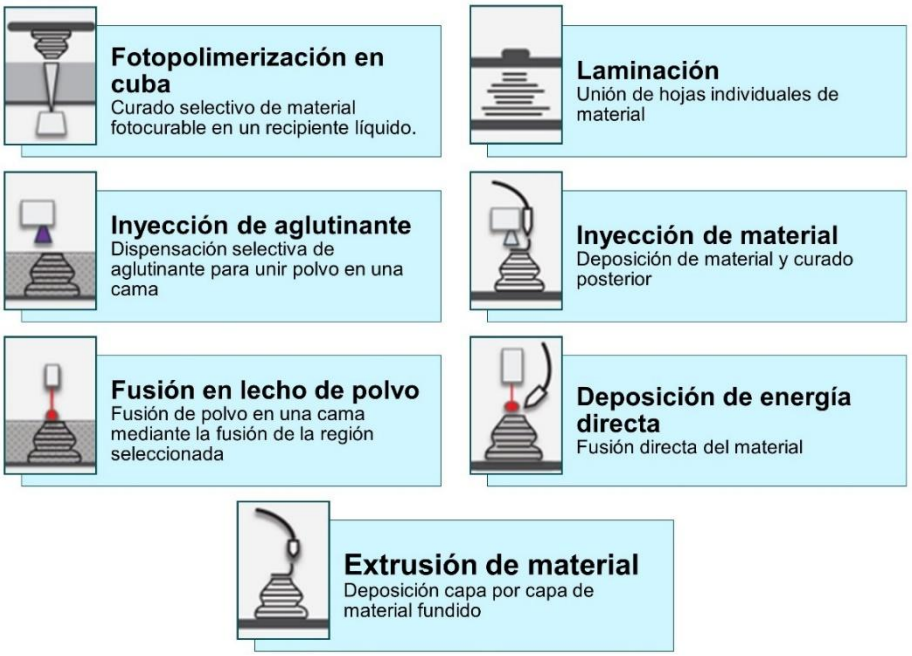


Figura 18. Principales categorías de impresión 3D. Adaptado de [180].

Cada una de estas tecnologías tiene sus propias ventajas y limitaciones en relación con la calidad de la pieza impresa, el tipo de material empleado, la resistencia mecánica y química, el tiempo de impresión, el costo de la técnica y el volumen de impresión disponible. También varían en cuanto a la complejidad de los elementos que pueden imprimir, como el grosor mínimo de capa o el tamaño mínimo de agujero, y la necesidad de un material de soporte adicional diferente del material de impresión.

En el campo de la electroquímica, se han aplicado tecnologías de impresión 3D en nuevos materiales conductores para cátodos y ánodos, nuevos diseños de reactores, sistemas micro-macrofluidicos, celdas para mediciones electroquímicas y otros elementos necesarios para los laboratorios. Un factor crucial en la selección de una tecnología de impresión 3D específica está relacionado principalmente con la elección de materias primas [181].

Existe una amplia gama de materiales con múltiples propiedades, incluyendo cerámicos, metálicos y polímeros, y sus combinaciones en forma de materiales híbridos, compuestos, materiales inteligentes o materiales con gradiente funcional. Por ejemplo, filamentos como PLA, ABS, PETG, polipropileno (PP) y resinas (principalmente basadas en monómeros de acrilato y uretano) son los más empleados en impresoras 3D de código abierto en laboratorios.

Entre todas las ventajas de la impresión 3D, destacan las siguientes:

- **Flexibilidad de materiales**

Uno de los principales beneficios de la impresión 3D es su flexibilidad en el uso de materiales. En el contexto de la electrocloración, es esencial que los microcanales sean fabricados con materiales que resistan la corrosión y el desgaste debido al paso de soluciones químicas agresivas. La impresión 3D puede utilizar polímeros avanzados, como el polietileno de alta densidad (PEAD) o el politetrafluoroetileno (PTFE), así como ciertos metales como el titanio y las aleaciones de níquel, que son adecuados para estas condiciones extremas. Esta flexibilidad material permite que los microcanales impresos en 3D se adapten a diversas aplicaciones y requisitos técnicos, asegurando su durabilidad y eficacia en los sistemas de electrocloración.

- **Inversión inicial y costes**

La inversión inicial en tecnología de impresión 3D y el software necesario es considerablemente menor en comparación con las técnicas tradicionales de fabricación de microcanales. Los equipos de fotolitografía, grabado y micromecanizado requieren una inversión significativa no solo en maquinaria, sino también en infraestructura y mantenimiento. Por el contrario, las impresoras 3D son más accesibles y versátiles, pudiendo ser utilizadas para una amplia gama de aplicaciones con ajustes relativamente simples. Esta reducción en los costes iniciales facilita la implementación de la impresión 3D en entornos con restricciones presupuestarias.

- **Personalización y producción local**

Otra ventaja importante de la impresión 3D es la capacidad de personalización y producción local. En lugar de depender de proveedores externos para la fabricación de microcanales estandarizados, las pequeñas fábricas de impresión 3D pueden producir microcanales específicos según las necesidades particulares de cada sistema de electrocloración local. Esto no solo mejora la eficiencia y funcionalidad de los sistemas, sino que también reduce los costes de logística y los tiempos de entrega, minimizando los problemas relacionados con el transporte y asegurando una mayor autonomía en la fabricación.

- **Adaptabilidad a países en desarrollo**

La accesibilidad y adaptabilidad de la tecnología de impresión 3D la hacen especialmente adecuada para su implementación en países en desarrollo. Estos países a menudo enfrentan desafíos en términos de infraestructura y recursos. La capacidad de fabricar componentes complejos localmente con equipos más económicos y fáciles de mantener puede transformar la forma en que se implementan y mantienen los sistemas de electrocloración. La impresión 3D permite a estas regiones adoptar soluciones tecnológicas avanzadas que anteriormente estaban

fuera de su alcance, mejorando así su capacidad para gestionar el tratamiento de agua y otras aplicaciones críticas de manera más eficiente y sostenible.

1.4.4. Selección de la técnica de impresión 3D

La selección de la técnica más adecuada para la fabricación de los canales en la presente tesis doctoral se basa principalmente en el coste por pieza, la inversión inicial de la máquina de impresión 3D y el acabado superficial. En este sentido, la estereolitografía (SLA), englobada dentro de la fotopolimerización en cuba, destaca como una de las tecnologías de impresión 3D de bajo coste más utilizadas para la fabricación de dispositivos y reactores de laboratorio. La SLA produce piezas impresas con un excelente acabado superficial y permite diseños complejos. Otra tecnología ampliamente adoptada en los laboratorios de investigación es el Modelado por Deposición Fundida (FDM), que se encuentra dentro del ámbito de la extrusión de material. Si bien el coste por pieza es inferior con la técnica FDM, el acabado superficial es superior en el caso de la SLA. Como los microcanales tienen dimensiones muy reducidas, se ha optado por la técnica de fabricación de SLA para los canales de flujo en esta tesis doctoral.

1.5. Aplicación del diseño biomimético

Este apartado aborda los principios fundamentales y las fases clave de la biomimética; una disciplina que se inspira en la naturaleza para desarrollar innovaciones tecnológicas, y que se aplicará en el diseño de los nuevos canales de flujo para un microreactor de electrocloración en capítulos posteriores. Se exploran ejemplos prácticos y se describen los métodos utilizados para transformar ideas biológicas en soluciones aplicables, así como los enfoques principales para diseñar nuevos productos y procesos. Además, se presenta una revisión de estudios científicos que ilustran las mejoras logradas mediante esta metodología.

1.5.1. Principios de la biomimética

La naturaleza ha sido un laboratorio de innovación durante alrededor de 4,000 millones de años, desarrollando mecanismos altamente eficientes a través del proceso de evolución. El término "biomimética" se origina de las palabras griegas "*bios*", que significa vida, y "*mimesis*", que significa imitar. Este enfoque interdisciplinario se inspira en la naturaleza para desarrollar innovaciones que mejoren la eficiencia, la sostenibilidad y solucionen desafíos complejos en ingeniería, ciencia de materiales, medicina, etc. [182]. Para el diseño de los canales de flujo en los reactores microfluídicos, se tomará como inspiración los mecanismos biológicos presentes en la naturaleza.

El proceso biomimético se despliega en tres fases clave: biológica, geométrica y técnica. Inicialmente, en la fase biológica, se realiza una profunda recopilación de conocimientos de áreas como la botánica y zoología para fundamentar futuras innovaciones. A continuación, la fase

geométrica se enfoca en la transformación de los hallazgos biológicos en modelos geométricos. Finalmente, la fase técnica se encarga de materializar el modelo geométrico previamente definido, convirtiéndolo en una solución tangible y aplicable. Este último paso es crucial, ya que es donde la inspiración biológica se traduce en innovaciones prácticas y funcionales, cerrando el círculo del enfoque biomimético [183]. Este proceso se puede visualizar a través de la Espiral de Diseño Biomimético (Figura 19), que abarca desde la definición del problema hasta la evaluación final, pasando por etapas intermedias de descubrimiento, abstracción y emulación.

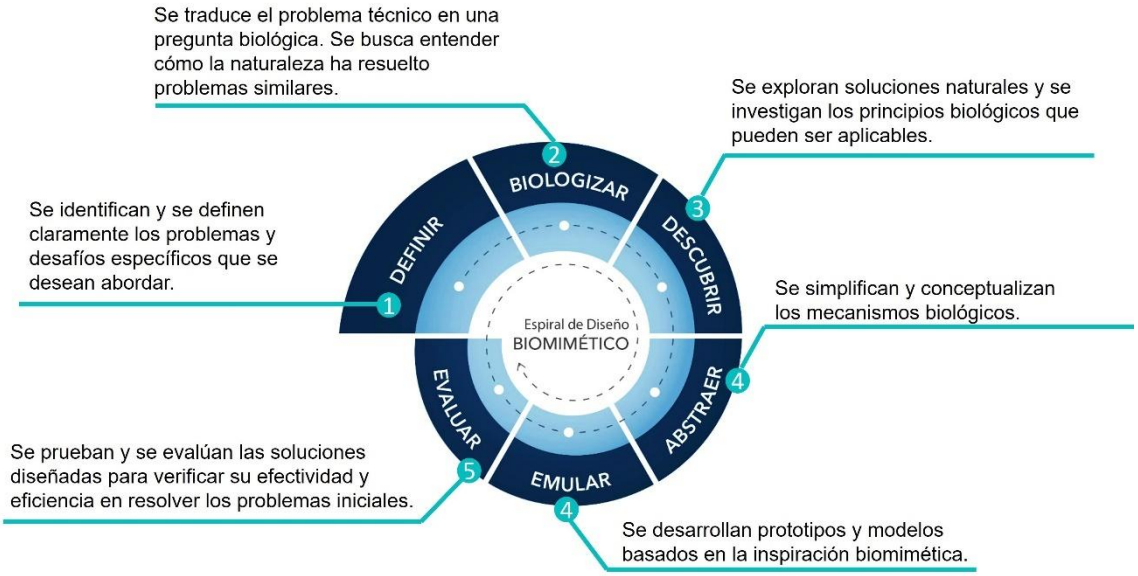


Figura 19. Espiral de diseño biomimético, Adaptado de [184].

Existen numerosos ejemplos de la aplicación biomimética al diseño de nuevos productos, tal y como se muestra en la Figura 20. El velcro es un ejemplo destacado de cómo la observación de la naturaleza puede inspirar innovaciones tecnológicas significativas. Este invento se originó cuando George de Mestral notó que las semillas ganchudas de la planta de bardana se adherían al pelaje de su perro durante sus paseos. Inspirado por esta interacción natural, en 1955, De Mestral patentó el velcro como un sistema de cierre basado en el mismo principio: dos superficies que se unen firmemente a través de ganchos y lazos. Su intención inicial era crear un nuevo tipo de cierre que pudiera servir como una alternativa más eficiente a las cremalleras tradicionales [185].



Figura 20. Ejemplos de aplicaciones biomiméticas en ingeniería y diseño.

1.5.2. Enfoques biomiméticos

Para el diseño de nuevos procesos o productos biomiméticos, existen dos enfoques principales: basado en soluciones, también conocido como *Biology Push*; o impulsado por problemas o *Technology Pull* [186]. El enfoque *Biology Push* parte de un entendimiento detallado de sistemas biológicos para inspirar tecnologías emergentes, donde las funciones biológicas desempeñan un papel principal en el diseño técnico. Por otro lado, el enfoque de *Technology Pull* se orienta hacia la solución de problemas técnicos específicos. Aquí, se comienza con un desafío técnico concreto y se buscan sistemas biológicos con funciones o mecanismos análogos que puedan proporcionar soluciones, adaptando los principios biológicos al contexto tecnológico. Este método implica una interacción constante entre la identificación de problemas técnicos y la exploración de la biología para hallar soluciones viables [187–189]. El diagrama de la Figura 21 ilustra las etapas a seguir para la formulación de innovaciones técnicas para ambos enfoques. Como ejemplos, se analiza la pintura autolimpiante Lotusan®, inspirada en la superficie superhidrofóbica de la hoja de loto siguiendo la metodología *Biology Push*, y el sistema de sombreado Flectofin®, siguiendo el enfoque *Technology Pull*, que se basa en la capacidad de respuesta de las plantas a estímulos mecánicos.

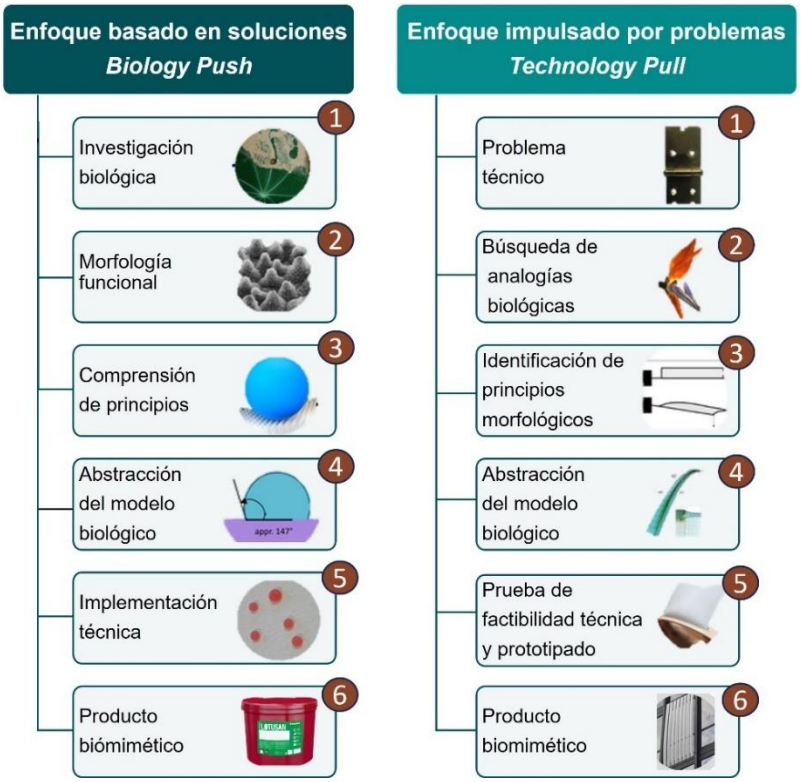


Figura 21. Enfoques biomiméticos: Biology Push comienza con la investigación biológica, como la morfología de una hoja de loto, para desarrollar soluciones como la pintura Lotusan®; Technology Pull inicia con un problema técnico resultando en diseños innovadores como el sistema de sombreado Flectofin®. Adaptado de [190,191].

La Tabla 3 presenta una revisión de diversos estudios científicos que han aplicado principios biomiméticos en el diseño de reactores. Estos estudios destacan cómo las estructuras y procesos naturales pueden inspirar mejoras significativas en la eficiencia, precisión y sostenibilidad de los reactores utilizados en diferentes aplicaciones químicas y tecnológicas. Por ello, en esta tesis doctoral se propone utilizar organismos presentes en la naturaleza como inspiración en el diseño y construcción de nuevos canales de flujo aplicados a la electrocloración.

Tabla 3. Ejemplos de aplicaciones de microreactores y microfluídica inspiradas en la naturaleza.

Aplicación	**Inspiración biológica**	**Mejoras**	**Referencia**
Microreactores para la ruptura de burbujas y distribución de fluidos	Estructuras de colmenas: las colmenas de abejas tienen geometrías hexagonales altamente eficientes.	Mejor control de la ruptura de burbujas y distribución de fluidos, reducción de la caída de presión.	[192]
Reactores microfluídicos	Redes de venas en hojas: las venas en las hojas permiten un flujo eficiente de nutrientes y agua.	Transporte de fluidos sin necesidad de bombas externas, facilitando la rápida difusión de materia dentro de los chips de hidrogel.	[193]

Aplicación	Inspiración biológica	Mejoras	Referencia
Control de flujo sin válvulas y en dispositivos microfluídicos inspirados en insectos	Respiración en insectos: los insectos manipulan fluidos a microescala sin hardware externo	Reducción de hardware externo, control del flujo por frecuencia de actuación sin válvulas internas, simplificación de la actuación de dispositivos microfluídicos	[194]
Microreactores para la creación de micropartículas de medusa bioinspiradas	Medusa: forma de paraguas que facilita su movimiento a través de la expansión y contracción radial, empujando el agua detrás de ellas	Creación de micropartículas anisotrópicas con capacidad de movimiento y alta eficiencia en la adsorción de contaminantes orgánicos bajo control externo	[195]
Distribución del flujo en microreactores utilizando geometrías biomiméticas	Arterias y venas en animales: las arterias y venas están optimizadas para el flujo sanguíneo eficiente.	Mejora en la precisión y eficiencia en la distribución del flujo, con una reducción en la formación de zonas muertas y turbulencias.	[196]
Microreactor para mejora de transferencia de materia en distintos sistemas	Mariposa: las alas de mariposa optimizan el flujo de aire alrededor de ellas, reduciendo la resistencia y mejorando la aerodinámica.	La estructura del microreactor optimiza el flujo de fluidos, mejorando la mezcla y la transferencia de materia en procesos de flujo continuo.	[197]
Microrreactor para la reducción de nitroaromáticos	Planta de bambú: estructura interna con microcanales largos y alineados que permiten un transporte eficiente de agua y nutrientes a través de su sistema vascular.	Alta área superficial y un flujo eficiente, lo que permite una mejor interacción entre el catalizador (nanopartículas de plata) y los reactivos.	[198]

En resumen, los enfoques biomiméticos se han aplicado en diferentes sistemas en ingeniería química, mejorando la eficiencia de numerosos procesos. La naturaleza ofrece múltiples ejemplos de estas estrategias: las branquias de los peces, con una estructura laminar compleja, optimizan el intercambio de gases mediante flujos turbulentos; o los patrones en espiral en los caparazones de ciertos moluscos, que facilitan la mezcla de nutrientes y gases en medios acuosos. Estas soluciones naturales inspiran el diseño biomimético, donde se busca emular estos sistemas eficientes en ingeniería de fluidos, creando canales que no solo promuevan la micromezcla, sino que también mantengan la eficiencia energética del sistema. La búsqueda de geometrías de canal que favorezcan la micromezcla en el interior del canal es el objetivo perseguido en esta tesis doctoral. En los próximos capítulos, se aplicará esta metodología para el diseño de canales en la electrocloración a pequeña escala.

CAPÍTULO 2

Objetivos de la investigación

Para alcanzar los objetivos de desarrollo sostenible, será necesario acelerar significativamente el ritmo de mejora en el ámbito de desinfección de agua, tanto en áreas rurales como urbanas, especialmente en regiones con grandes disparidades en el acceso al agua potable.

La necesidad de métodos eficientes y sostenibles para la desinfección de agua en países menos desarrollados ha propiciado la innovación en tecnologías de tratamiento en el punto de uso. En las últimas décadas, la electrocloración ha emergido como una solución prometedora, pero su despliegue masivo en estas localizaciones se ha visto obstaculizado por algunos desafíos técnicos y económicos. Los electrocloradores disponibles en el mercado tienden a depender de materiales de electrodo de alto coste, lo que se traduce en una inversión inicial considerable, disuasoria para muchos posibles usuarios. Además, la operación de estos sistemas requiere una provisión constante de cloruro sódico. Esto plantea un desafío adicional en regiones donde el acceso a insumos es limitado, lo que afecta la viabilidad de la desinfección a largo plazo. Por tanto, es necesario desarrollar reactores electroquímicos que funcionen de manera eficiente con materiales de electrodo abundantes y utilizando los cloruros presentes en el agua. De esta manera, se evita la dependencia de aditivos químicos y se minimizan los costes del módulo.

- **Cuestiones científicas e hipótesis**

Las principales cuestiones científicas planteadas en la presente tesis doctoral se pueden enunciar de la siguiente manera:

- ¿Qué geometrías permiten aumentar la eficiencia del contacto entre el agua y la superficie del electrodo mientras se minimiza el volumen del reactor?
- ¿Cuál es el mejor método de fabricación para el prototipado del nuevo canal de flujo, en términos de coste, precisión y tiempo de manufactura?
- ¿Cuál es el comportamiento del fluido en el interior de los canales, en términos de velocidad, dispersión y pérdida de carga?
- ¿Son los coeficientes volumétricos de transferencia de materia, k_mA, en las geometrías propuestas superiores a los de las configuraciones actuales bajo diversas condiciones operativas?
- ¿Cuáles son los materiales de electrodo de bajo coste que pueden ofrecer una eficiencia electroquímica adecuada para la generación de desinfectante en sistemas de electrocloración, asegurando su viabilidad en regiones con recursos limitados?
- ¿Puede el diseño optimizado del microrreactor generar suficiente desinfectante residual en condiciones que imitan las composiciones específicas del agua en localizaciones vulnerables?
- ¿Cuáles son los principales obstáculos técnicos y económicos que impiden la implementación generalizada de la electrocloración en el punto de uso en regiones con recursos limitados, y qué estrategias pueden desarrollarse para superarlos?

La hipótesis podría enunciarse como: “El empleo de nuevos diseños de canales de flujo biomiméticos permite mejorar el rendimiento electroquímico para la generación de cloro libre con operación en continuo en el punto de uso, sin la necesidad de adición de cloruro sódico, utilizando electrodos de bajo coste”.

- **Objetivos de la tesis doctoral**

El **objetivo principal** de esta tesis doctoral es diseñar, optimizar y validar un microrreactor electroquímico basado en principios biomiméticos, para la desinfección efectiva de agua potable, asegurando la escalabilidad, eficiencia energética y sostenibilidad del sistema en diversas condiciones de operación, que permita generar una cantidad de desinfectante para el agua potable suficiente para mantener una cierta actividad residual, previniendo la re-contaminación del agua.

El diseño de canales de flujo orientados a maximizar la transferencia de materia electroquímica, permitirá contrarrestar la menor eficiencia electrocatalítica de los electrodos, ya que por el enfoque de esta tesis doctoral, se utilizarán materiales más abundantes en la naturaleza que los que se utilizan frecuentemente en electrocloración. Esto evita el uso de componentes de alto coste para facilitar su adopción en países con recursos limitados. Además, la electrocloración se llevará

a cabo en un único paso por el reactor, y como precursor se utilizarán únicamente los cloruros presentes en el agua.

Entonces, el proyecto de investigación tiene los siguientes **objetivos específicos**:

- Proponer nuevos diseños de canales mediante principios biomiméticos.
- Desarrollar prototipos avanzados de canales de flujo para microrreactores electroquímicos utilizando impresión 3D por estereolitografía (SLA), optimizando tanto la precisión geométrica como la relación coste-eficacia en la fabricación de componentes críticos.
- Realizar simulaciones fluidodinámicas computacionales (CFD) para modelar el comportamiento hidrodinámico del agua dentro de los canales de flujo biomiméticos, complementando los resultados con experimentos de inyección de trazadores para validar y ajustar los modelos teóricos.
- Identificar y evaluar materiales de electrodo que ofrezcan una adecuada eficiencia electroquímica y sean económicamente viables, garantizando así la accesibilidad y sostenibilidad de la tecnología en entornos con recursos limitados.
- Caracterizar el rendimiento electroquímico de los canales de flujo diseñados, comparándolos con diseños tradicionales en términos de coeficiente de transporte de materia y eficiencia electroquímica.
- Cuantificar la generación de desinfectante residual (cloro libre) en distintas condiciones operativas y con variaciones en la composición del agua, utilizando una metodología de diseño de experimentos (DOE).
- Evaluar la aplicabilidad de la electrocloración en aguas sintéticas con composiciones iónicas representativas de distintas localizaciones.
- Ejecutar un escalado del microrreactor electroquímico, incrementando su capacidad de tratamiento, y optimizar el diseño para mantener la eficiencia y la calidad del proceso en aplicaciones a mayor escala.

Por tanto, esta tesis doctoral aborda el diseño de nuevos diseños de canales para reactores electroquímicos, enfocándose en su aplicación para la desinfección del agua en entornos con recursos limitados. Inspirándose en la naturaleza, se ha buscado la creación de estas nuevas geometrías a través de un enfoque biomimético, que imita las formas y estructuras halladas en los sistemas biológicos para optimizar el flujo y la eficacia del proceso de desinfección. Se realiza un estudio detallado del comportamiento hidráulico de las nuevas geometrías de canal, utilizando para ello simulaciones fluidodinámicas, así como técnicas experimentales de distribución de tiempo de residencia (DTR) **(Publicación I)**.

La implementación de la impresión 3D, específicamente la estereolitografía (SLA), en la construcción de estos canales, permite la reducción de los costes y el tiempo asociados con el prototipado, al mismo tiempo que permite una precisión y complejidad geométrica que son esenciales para el éxito del diseño biomimético de los microrreactores **(Publicación I)**.

La investigación se extiende al análisis comparativo del rendimiento electroquímico de la geometría biomimética respecto a los canales de flujo tradicionales empleados en reactores electroquímicos. Esta evaluación crítica es importante para la identificación de ventajas y áreas potenciales de mejora, asegurando que los resultados puedan ser extrapolados y el diseño biomimético extendido a otras áreas de aplicación electroquímica, más allá de la electrocloración, ampliando así el alcance y el impacto potencial de la investigación **(Publicación II)**.

Posteriormente, se realiza una evaluación exhaustiva de los microrreactores diseñados para producir desinfectantes de manera eficiente. Inicialmente, se investiga cómo diversos parámetros operativos y composiciones del agua afectan el proceso de electrocloración **(Publicación III)**. Tras ello, se aplican los conocimientos adquiridos en electrocloración y se valida su funcionamiento con composiciones de agua específicas en localizaciones concretas **(Publicación IV)**.

Por último, se realizó el escalado del diseño del microrreactor electroquímico, con el fin de evaluar su capacidad para operar a mayor escala. Para ello, se plantean estudios comparativos de rendimiento entre configuración monopolar y bipolar, con el objetivo de optimizar la producción de desinfectantes y reducir el consumo energético específico. Adicionalmente, se analiza el comportamiento hidráulico de la celda escalada a través de experimentos de inyección de trazadores, a fin de asegurar un flujo uniforme y una adecuada distribución del tiempo de residencia en el sistema. Finalmente, se pretende llevar a cabo una evaluación tecnoeconómica que considere tanto los costes de inversión (CAPEX) como los costes operativos (OPEX), con el propósito de determinar el Coste Nivelado del Agua (LCOW) y validar la viabilidad económica del sistema en aplicaciones descentralizadas y en entornos con limitaciones de recursos.

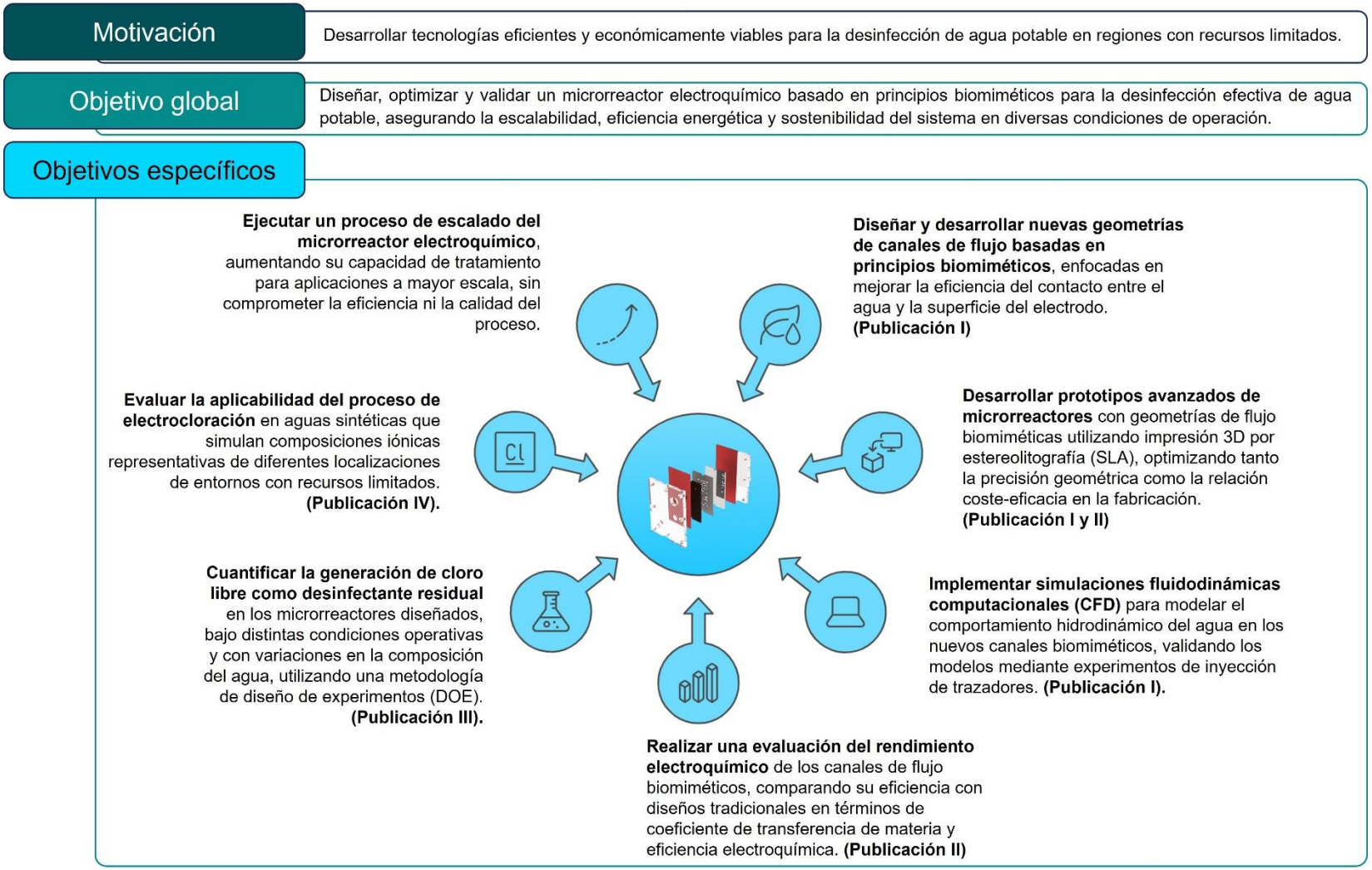


Figura 22. Objetivos de la tesis doctoral

CAPÍTULO 3

Materiales y métodos

3.1. Criterios de diseño del reactor

El diseño del microrreactor electroquímico debe estar alineado con los criterios de selección tecnológica presentados en el Capítulo 1. En este caso, de los criterios mencionados, únicamente se han tenido en cuenta aquellos relacionados con el diseño del dispositivo. Los elementos asociados con implementación y aceptación social quedan fuera del alcance de esta tesis doctoral y se sugieren como posibles líneas de investigación futura. La Tabla 4 resume los aspectos considerados para el diseño del reactor electroquímico. La justificación de diseño para cada uno de los criterios establecidos se aborda a lo largo del capítulo de resultados.

Tabla 4. Criterios a tener en cuenta en el diseño del reactor electroquímico.

Criterio	Aplicación en el diseño del reactor electroquímico
Adecuación	- **Disponibilidad local**: los materiales y componentes del reactor electroquímico deben estar disponibles localmente o ser accesibles a través de proveedores regionales para garantizar una cadena de suministro eficiente y reducir costes logísticos. - **Tiempo:** diseño que permita un proceso de tratamiento rápido y eficiente. - **Operación y mantenimiento**: sistema fácil de usar y mantener, con interfaz de usuario clara. - **Duración**: selección de materiales duraderos para asegurar una larga vida útil del reactor.
Coste	- **Costes iniciales**: minimización de costes mediante el uso de materiales económicos y procesos de fabricación sencillos. - **Costes continuos**: diseño eficiente en el consumo de energía y durabilidad de los electrodos para reducir costes operativos.
Implementación	- **Fabricación y distribución**: posibilidad de aprovechamiento de la infraestructura local para la fabricación y distribución del reactor. - **Velocidad de implementación**: diseño fácil de ensamblar e instalar para una rápida implementación en las comunidades objetivo. - **Soporte y monitorización**: posibilidad de establecimiento de sistemas de soporte y monitorización continuo para asegurar el correcto funcionamiento y resolver problemas técnicos de manera eficiente.
Actividad residual	- **Vida media del desinfectante**: asegurar que el desinfectante generado tenga una vida media suficiente para mantener la desinfección del agua hasta el punto de uso, garantizando la seguridad del agua tratada.

3.2. Diseño biomimético del campo de flujo

Para el diseño del campo de flujo empleando la aproximación biomimética, se ha optado por el enfoque impulsado por problemas, puesto que se busca resolver una cuestión técnica específica identificada como punto de partida, que es el diseño de nuevos canales para un microrreactor electroquímico, con el objetivo de maximizar su eficiencia electroquímica. En el caso del nuevo diseño de canal, el proceso *Technology Pull* guiará el diseño hacia la búsqueda de estructuras o sistemas biológicos que exhiban una transferencia de materia más eficiente que los sistemas propuestos hasta el momento. A continuación, se explican las etapas seguidas en el diseño biomimético según el enfoque *Technology Pull* hasta obtener una nueva geometría de canales de flujo. En cada etapa, se buscará dar respuesta a las siguientes preguntas:

- **Problema técnico**

- ¿Qué tipo de diseño se necesita para contrarrestar la estratificación del flujo laminar y mejorar la transferencia de materia?
- ¿Cómo se puede maximizar la eficiencia del proceso electroquímico en términos de contacto entre reactivos y electrodos?
- ¿Qué estrategias de diseño pueden minimizar el espacio ocupado por los canales y, al mismo tiempo, disminuir la superficie de electrodo requerida sin comprometer la eficiencia del proceso?

- **Búsqueda de analogías biológicas**

- ¿Qué mecanismos naturales pueden inspirar estrategias para mejorar la mezcla de reactivos en canales confinados?
- ¿Qué organismos o sistemas naturales son conocidos por su capacidad para funcionar de manera eficiente en espacios reducidos y cómo pueden inspirar el diseño del microrreactor?
- ¿Cómo pueden las estructuras biológicas optimizadas para la eficiencia y la compactación servir de modelo para el diseño de canales en microrreactores?

- **Identificación de principios morfológicos**

- ¿Qué fenómenos naturales contribuyen a la formación de estructuras complejas en organismos biológicos?
- ¿Cómo interactúan diferentes fuerzas dentro de los organismos para generar y mantener sus formas?
- ¿Qué ejemplos específicos de formación estructural en una dimensión pueden ser útiles para modelar nuevas geometrías?

- ¿Cómo se pueden representar matemáticamente los procesos de formación de estructuras naturales y qué variables deben tenerse en cuenta?

- **Abstracción y modelado**

- ¿Qué metodologías se utilizan para modelar procesos naturales en el diseño tecnológico?
- ¿Cómo se aplican algoritmos avanzados para simular fenómenos biológicos complejos?
- ¿Qué aspectos específicos de los procesos naturales se consideran esenciales para el diseño en sistemas tecnológicos avanzados?
- ¿Qué parámetros deben ser ajustados en los algoritmos para asegurar que las simulaciones reflejen con precisión los comportamientos naturales?

- **Factibilidad y prototipado**

- ¿Qué tecnologías avanzadas se utilizan para fabricar los prototipos de los diseños de canales?
- ¿Cuáles son los criterios de evaluación necesarios para convertir el modelo 3D en una estructura de canales de flujo funcional?
- ¿Qué consideraciones se tienen en cuenta al seleccionar los materiales para los prototipos, especialmente en términos de propiedades mecánicas y químicas?
- ¿Cómo se realiza el refinamiento iterativo de las geometrías de los canales durante las pruebas de factibilidad?
- ¿Qué pasos se siguen para escalar el diseño del prototipo a la producción a mayor escala, incluyendo la evaluación de costes?

3.3. Diseño paramétrico y modelos en CAD

Durante la etapa de abstracción y modelado, se realizó la transición desde los principios morfológicos naturales identificados hacia el diseño técnico. El diseño paramétrico se basa en el uso de algoritmos para permitir el ajuste y control de una geometría estableciendo relaciones variables entre los elementos del diseño. Es decir, en vez de dibujar directamente el resultado final, se establecen una serie de reglas o pasos lógicos que automáticamente generan la estructura deseada al modificar ciertas variables, lo que permite la creación de múltiples versiones del diseño con facilidad [199].

Existen diferentes programas de software utilizados para este tipo de diseño paramétrico, incluyendo Maya o Rhinoceros® (Robert McNeel & Associates, EEUU). En esta tesis doctoral, se empleó este último para el desarrollo de la geometría de canales resultante del diseño biomimético. Dentro del programa Rhinoceros, se utilizó un plugin integrado conocido como Grasshopper® que es una herramienta de programación visual basado en la manipulación de

objetos, parámetros y componentes a través de una estructura de entrada/salida, tal y como se menciona en la **Publicación I** [200].

La "entrada" se refiere al ingreso de datos en el sistema. La "salida", por otro lado, es el resultado generado por el objeto tras procesar la entrada de datos, y está íntimamente relacionada con la función que desempeña dicho objeto. Dentro del algoritmo, los parámetros actúan como contenedores de datos, ya sean números, colores o geometrías, que pueden provenir directamente de Rhinoceros o ser el resultado de la interacción con otros componentes de Grasshopper. Los parámetros de entrada facilitan una interacción dinámica con el modelo, permitiendo ajustes a través de elementos como deslizadores numéricos, que definen valores dentro de un rango específico. Los componentes, por su parte, ejecutan acciones determinadas por estos datos de entrada, existiendo una gran variedad destinada a cumplir funciones específicas.

El proceso de crecimiento diferencial se puede comprender mediante una serie de reglas que se aplican repetidamente a puntos en el espacio, conocidos como nodos, que están conectados entre sí por líneas, formando caminos. En cada iteración de la simulación, se aplican las siguientes reglas a cada nodo [201]:

- Cada nodo busca estar cerca de sus nodos vecinos conectados y experimenta una fuerza de atracción mutua hacia ellos.
- Cada nodo intenta mantener una distancia mínima de todos los nodos cercanos, estén conectados o no, experimentando una fuerza de repulsión mutua.
- Cada nodo busca posicionarse exactamente a mitad de camino entre sus nodos vecinos conectados y experimenta una fuerza de alineación hacia ese punto medio.

Kangaroo es un motor de simulación física para Grasshopper que trabaja con física de partículas y fuerzas en tiempo real, permitiendo simular fuerzas como la atracción, la repulsión y la alineación entre nodos. La Figura 23 (a) muestra un diagrama de bloques que resume las etapas seguidas para formular el algoritmo de crecimiento diferencial con Kangaroo en Grasshopper.

El primer paso es definir los puntos clave de la curva inicial y las fuerzas que influirán en su crecimiento. Se dibuja una curva ondulada en Rhinoceros y se establece el área contenedora donde la curva evolucionará una vez iniciado el algoritmo. Estas curvas se referencian en Grasshopper para su manipulación. La curva inicial se divide en un número específico de puntos utilizando un deslizador numérico, y se crea una polilínea a partir de estos puntos. Luego, se añade el resolvedor de Kangaroo, que es el motor de simulación física que gestionará el crecimiento de la curva. Este resolvedor requiere la definición de varios objetivos y fuerzas:

- **Longitud de la curva**: se define una longitud deseada para los diferentes segmentos de la curva.
- **Fuerzas elásticas entre puntos**: mediante el componente de **resorte**, que actúa como pequeños muelles intentando mantener una distancia constante entre los puntos.

Cada segmento entre dos nodos puede considerarse un resorte. Si la distancia entre dos nodos es mayor que la longitud natural del resorte, este ejercerá una fuerza de atracción para acercarlos. Si la distancia es menor, ejercerá una fuerza de repulsión para separarlos, según la siguiente ecuación (Ec. 14):

$$F = -k\Delta L \qquad \text{Ec. 14}$$

Donde F es la fuerza elástica (N), k es la constante del resorte (rigidez) ($N \cdot m^{-1}$), ΔL es el desplazamiento del resorte desde su longitud natural (m). Además, se añaden colisiones esféricas para evitar que la curva se cruce a sí misma. Cada nodo se considera una partícula con un radio asignado, creando una esfera alrededor. Durante la simulación, Kangaroo detecta si las esferas de dos partículas se solapan. Si es así, se genera una fuerza de repulsión que las separa hasta que ya no se solapen. Una forma de modelar este sistema es utilizando una fuerza inversamente proporcional a la distancia entre las partículas (Ec. 15).

$$F = \xi\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{r}\right) \qquad \text{Ec. 15}$$

Donde F es la fuerza de repulsión (N), ξ es una constante de colisión ($N \cdot m$), d es la distancia actual entre los centros de las partículas (m), r es la distancia mínima permitida entre los centros de las partículas (m), que es la suma de los radios de las esferas de colisión. Puntos específicos de la curva, como los puntos de entrada y salida, se fijan mediante puntos de anclaje, asegurando que estos no se muevan durante la simulación. Estos puntos de anclaje ayudan a controlar el crecimiento diferencial de la curva, proporcionando estabilidad en los extremos, ya que estos corresponderán a la entrada y salida del fluido en el canal.

Una vez definidos los puntos, las fuerzas y los objetivos, el resolvedor de Kangaroo inicia la simulación. En cada iteración, calcula las fuerzas resultantes en cada punto de la curva y ajusta sus posiciones en consecuencia. Este proceso se repite, moviendo los puntos iterativamente hasta alcanzar un estado estable donde se cumplen los objetivos de longitud y se evitan colisiones.

Durante la simulación, es posible ajustar parámetros en tiempo real mediante deslizadores, como la fuerza de los resortes y el número de subiteraciones, para optimizar la forma de la curva. Estos ajustes permiten afinar la longitud de los segmentos y mejorar la suavidad y estabilidad del diseño.

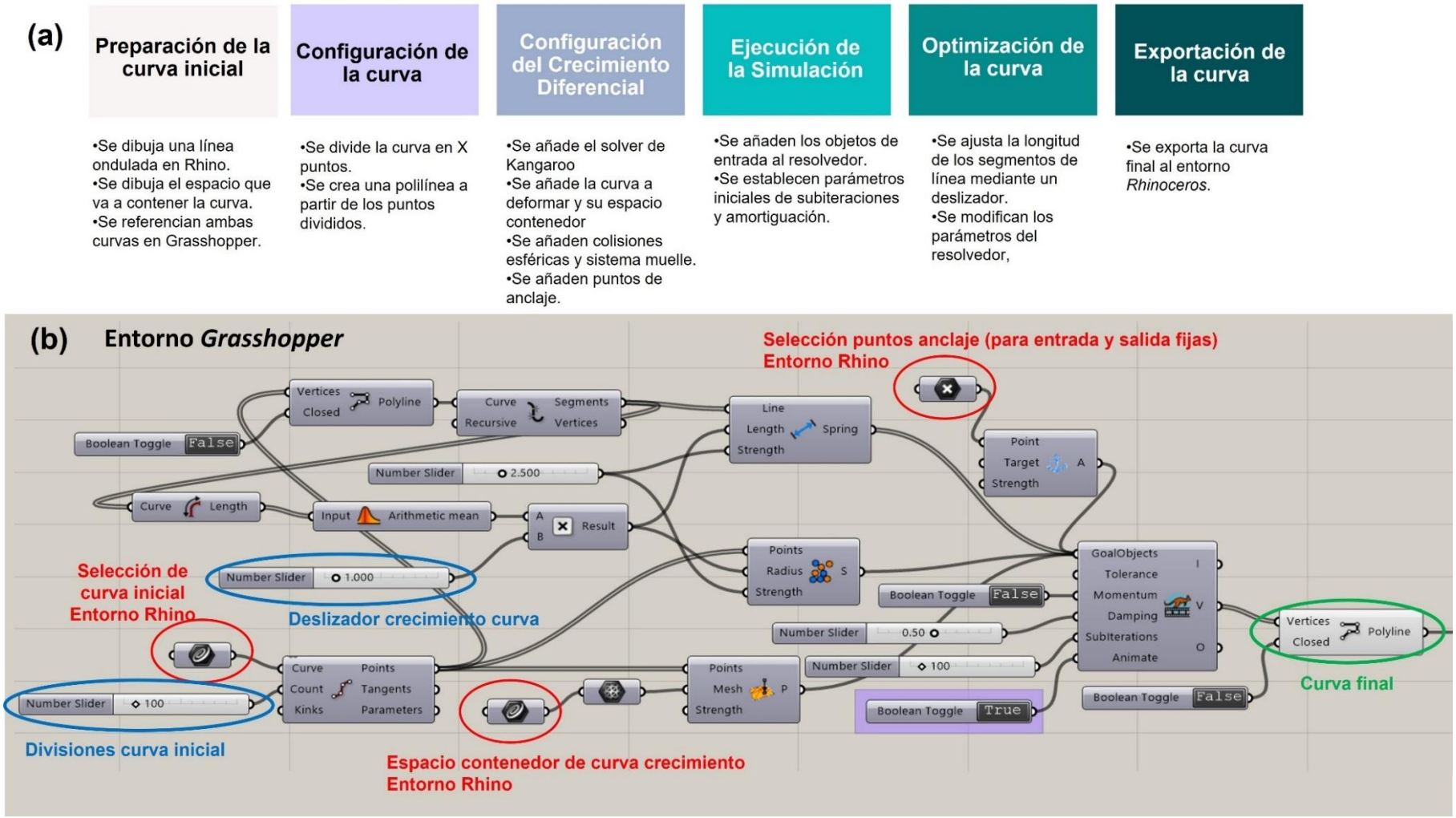


Figura 23. Generación de geometrías de crecimiento diferencial en Grasshopper. (a) Etapas en la creación del algoritmo (b) Componentes de la simulación en el entorno Grasshopper.

Una vez diseñado el modelo final en Grasshopper, se transformó la geometría paramétrica en un objeto editable dentro del software Rhinoceros. Esta conversión se efectúa a través de un procedimiento conocido como *Bake* en Grasshopper, que transfiere el diseño de su estado virtual a una forma geométrica tangible en Rhinoceros, permitiendo así su manipulación y ajuste.

Para crear el canal en 3D, se comenzó con la selección de la curva base que representa el recorrido del canal. Utilizando el comando *Offset*, se generaron dos curvas paralelas a una distancia específica a cada lado de la curva original, estableciendo así el ancho del canal. Estas dos curvas desfasadas definen los bordes del canal.

A continuación, se creó una superficie plana entre las dos curvas desplazadas utilizando el comando *PlanarSrf*. Este comando permite crear una superficie que conecta las dos curvas paralelas, formando la base del canal. La superficie resultante se extruyó para darle volumen al canal usando el comando *ExtrudeSrf*. Seleccionando la superficie plana y especificando la distancia de extrusión, se generó un volumen tridimensional que representa el canal.

El resultado es una estructura de canal en 3D con la anchura y altura definidas según las especificaciones del diseño. Este modelo tridimensional se puede ajustar y optimizar adicionalmente dentro de Rhinoceros, permitiendo iteraciones rápidas y precisas antes de proceder a la fase de prototipado.

El siguiente paso en la preparación del modelo implica una revisión de la geometría generada para asegurar que pueda imprimirse en 3D con éxito. El modelo debe representar un sólido cerrado y sin imperfecciones. Para identificar y corregir posibles defectos, se utilizaron herramientas específicas dentro de Rhino, como el comando *ShowEdges*, que permite detectar bordes abiertos o no coincidentes en un modelo.

3.4. Estudio hidrodinámico de geometrías preliminares

3.4.1. Modelización en COMSOL Multiphysics

En primer lugar, se realizó un análisis para conocer cómo afecta el número de divisiones de la curva en el algoritmo de Grasshopper al aspecto y a la longitud total de la curva final, partiendo de la misma curva inicial, puntos de anclaje y espacio de crecimiento de la curva (Figura 24).

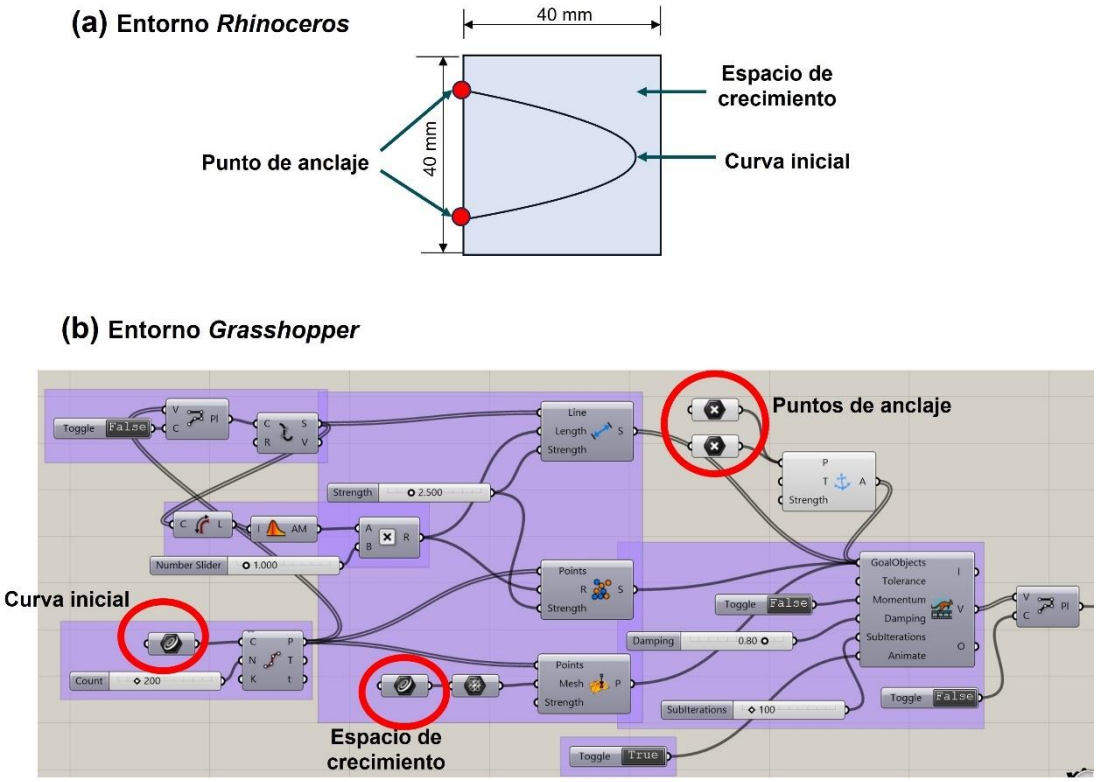


Figura 24. Análisis del impacto del número de divisiones en la curva inicial en la generación de la geometría de crecimiento diferencial. (a) Geometría de partida (b) Algoritmo en Grasshopper.

El resto de los parámetros utilizados en la simulación con Kangaroo se seleccionaron para equilibrar la precisión, la estabilidad y la eficiencia computacional del modelo. Los valores de los parámetros del algoritmo utilizados aparecen definidos en la Tabla 5. El parámetro ***Strength* (Fuerza)**, con un valor de 2.50, controla la intensidad de las fuerzas de atracción o repulsión entre los nodos. Este valor asegura que los nodos interactúen lo suficiente para permitir la evolución de la curva y lograr formas orgánicas, sin generar inestabilidades en el sistema. Un valor más alto podría causar movimientos bruscos, mientras que uno más bajo no proporcionaría la interacción adecuada para alcanzar la forma deseada.

El ***Damping* (Amortiguamiento)**, establecido en 0.80, introduce resistencia al movimiento, simulando fricción o pérdida de energía. Este valor permite estabilizar la simulación rápidamente, reduciendo las oscilaciones y movimientos excesivos que podrían deformar la curva. Al mismo tiempo, proporciona una representación más realista del comportamiento físico, evitando que los nodos vibren o se muevan de manera no controlada.

El parámetro ***SubIterations* (Subiteraciones)**, con un valor de 100, determina el número de cálculos internos que realiza el solver por cada iteración principal. Este número de subiteraciones mejora la precisión de los cálculos y la estabilidad del modelo, permitiendo que las fuerzas y

restricciones entre los nodos se resuelvan de manera más detallada. Aumentar este valor asegura una curva más suave y estable, aunque también incrementa ligeramente el tiempo de cómputo. Se consideraron 100 subiteraciones como un punto óptimo entre precisión y eficiencia.

Finalmente, los ***Toggles*** **(Interruptores)** permiten controlar componentes específicos de la simulación. Al activar la opción "*True*" para la animación, se permite observar en tiempo real la evolución de la curva, lo que facilita los ajustes dinámicos durante la simulación. Por otro lado, al establecer "*False*" para cerrar polilíneas, se garantiza que la curva no una los dos puntos de ancla del canal, que corresponden a la entrada y a la salida del fluido.

Tabla 5. Parámetros constantes utilizados en la simulación del algoritmo de Grasshopper.

Parámetro	**Función**	**Valor**
Strength (Fuerza)	Controla la intensidad de la fuerza de atracción o repulsión entre puntos o nodos.	2.50
Damping (Amortiguamiento)	Controla la resistencia al movimiento dentro del sistema, simulando un efecto de fricción o pérdida de energía. Un valor de amortiguamiento mayor tiende a estabilizar la simulación más rápidamente	0.80
Subiterations (Subiteraciones)	Determina el número de cálculos internos que realiza el solver de *Kangaroo* por cada iteración principal, afectando la precisión y estabilidad del resultado	100
Toggles (Interruptores)	Permiten activar o desactivar componentes específicos del algoritmo para controlar la simulación	*True* (verdadero) para la animación de la curva mientras se construye. *False* (falso) para cerrar polilíneas.

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis fluidodinámico de geometrías de crecimiento diferencial preliminares a partir de los resultados de las geometrías anteriores. Se varió la longitud (L): 400 mm, 600 mm y 800 mm, y el diámetro hidráulico (D_h): 1 mm, 1.5 mm y 2 mm, tal y como se ilustra en la Figura 25. La variación de longitud del canal se consiguió modificando el número inicial de divisiones de la curva. El diámetro hidráulico se alteró incrementando o disminuyendo el radio de extrusión de la curva generada de 600 mm.

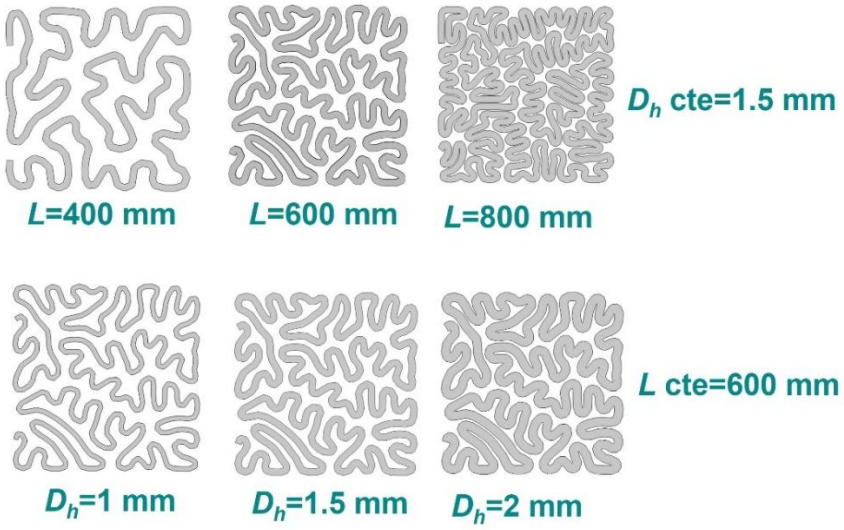


Figura 25. Geometrías preliminares del estudio hidrodinámico en COMSOL Multiphysics.

El análisis fluidodinámico se realizó con el software COMSOL Multiphysics®, que es una plataforma que permite la simulación de una amplia gama de fenómenos físicos, combinando ecuaciones de múltiples disciplinas científicas. La metodología para resolver modelos en COMSOL se muestra en la Figura 26, y es aplicable tanto al estudio hidrodinámico como al resto de estudios multifísicos presentados en la tesis doctoral. Se puede resumir en las siguientes etapas:

- **Definición del problema**: se definió el problema físico, describiendo la geometría y las propiedades de los materiales.
    - **Geometría:** puede ser creada directamente en COMSOL mediante sus herramientas CAD integradas o importada desde otras plataformas como Rhinoceros, SolidWorks o AutoCAD. En los modelos utilizados en esta tesis, se optó por la importación de geometrías debido a la complejidad inherente de las mismas. Para optimizar el tiempo de cálculo y mejorar la eficiencia del proceso de simulación, la geometría fue simplificada eliminando detalles que no influyen significativamente en los resultados, como esquinas redondeadas en microescala.
    - **Propiedades del material:** se incluyen parámetros del electrolito como densidad, viscosidad, conductividad térmica y permitividad eléctrica, entre otros. Estas propiedades pueden ser definidas como constantes o variables, dependiendo de factores como la temperatura, presión u otras condiciones ambientales específicas.
- **Configuración del modelo en COMSOL**: una vez definido el problema, se procede a configurar el modelo en COMSOL Multiphysics mediante los siguientes pasos:

- **Selección del módulo físico**: se selecciona el módulo específico en COMSOL que represente adecuadamente el problema a resolver. En casos de fenómenos acoplados, se activan múltiples módulos de física y se definen los acoplamientos entre ellos para capturar sus interacciones.
- **Condiciones de contorno**: se seleccionan las condiciones de contorno adecuadas según la física a resolver. Por ejemplo, en problemas de flujo laminar, se especifican condiciones de velocidad o presión en las entradas y salidas del sistema.
- **Configuración del estudio y parámetros**: se indica el tipo de estudio que se quiere realizar (estacionario, transitorio, modales, de frecuencia, etc.) y se establecen parámetros como tiempos de simulación, frecuencias de interés, condiciones iniciales, etc.
- **Mallado**: se elige el tipo de malla adecuada según la complejidad de la geometría, optando entre malla estructurada (cuadriláteros/hexaedros) y no estructurada (triángulos/tetraedros). COMSOL ofrece la posibilidad de crear mallas específicas según la física del problema, optimizando automáticamente la malla en función de los requisitos del fenómeno físico.
- **Solución de las ecuaciones**: se configuran los resolvedores numéricos de manera óptima para mejorar la convergencia y reducir el tiempo de computación. Esto implica ajustar parámetros como las tolerancias de convergencia, elegir entre métodos iterativos o directos, y aplicar técnicas de preacondicionamiento.

- **Análisis de resultados:** una vez resuelto el modelo, se realiza el análisis de los resultados obtenidos:

  - **Análisis de independencia del mallado**: es necesario realizar un análisis de convergencia para garantizar que la solución obtenida sea independiente del tamaño de la malla y de los parámetros del resolvedor, asegurando así la precisión y la robustez del modelo.
  - **Visualización de campos**: permite interpretar y analizar los resultados de la simulación. Es posible visualizar campos de variables relevantes como temperatura, presión, velocidad y campo eléctrico. También se pueden generar mapas de contorno y superficie para identificar distribuciones y gradientes de estas variables. En problemas de flujo, las visualizaciones de vectores y líneas de corriente son útiles para estudiar la dirección y magnitud del flujo.

- **Validación con resultados experimentales**: idealmente, se debe comprobar que los resultados obtenidos en las simulaciones se corresponden con los valores experimentales del sistema. De esta forma se garantiza la validez del modelo.

Todas las simulaciones se realizaron en un ordenador con procesador Intel® Core i7 de 2.7 GHz, 16 GB de RAM y un sistema operativo de 64 bits. Por otra parte, se realizó una prueba de independencia del mallado en cada simulación, con el objetivo evaluar la independencia de los resultados de simulación con respecto al refinamiento de la malla, es decir, la discretización de la geometría en elementos finitos.

En el estudio hidrodinámico de las geometrías preliminares, se utilizó la física de flujo laminar junto con el transporte de especies diluidas para analizar el comportamiento del fluido y la distribución de tiempos de residencia en cada geometría.

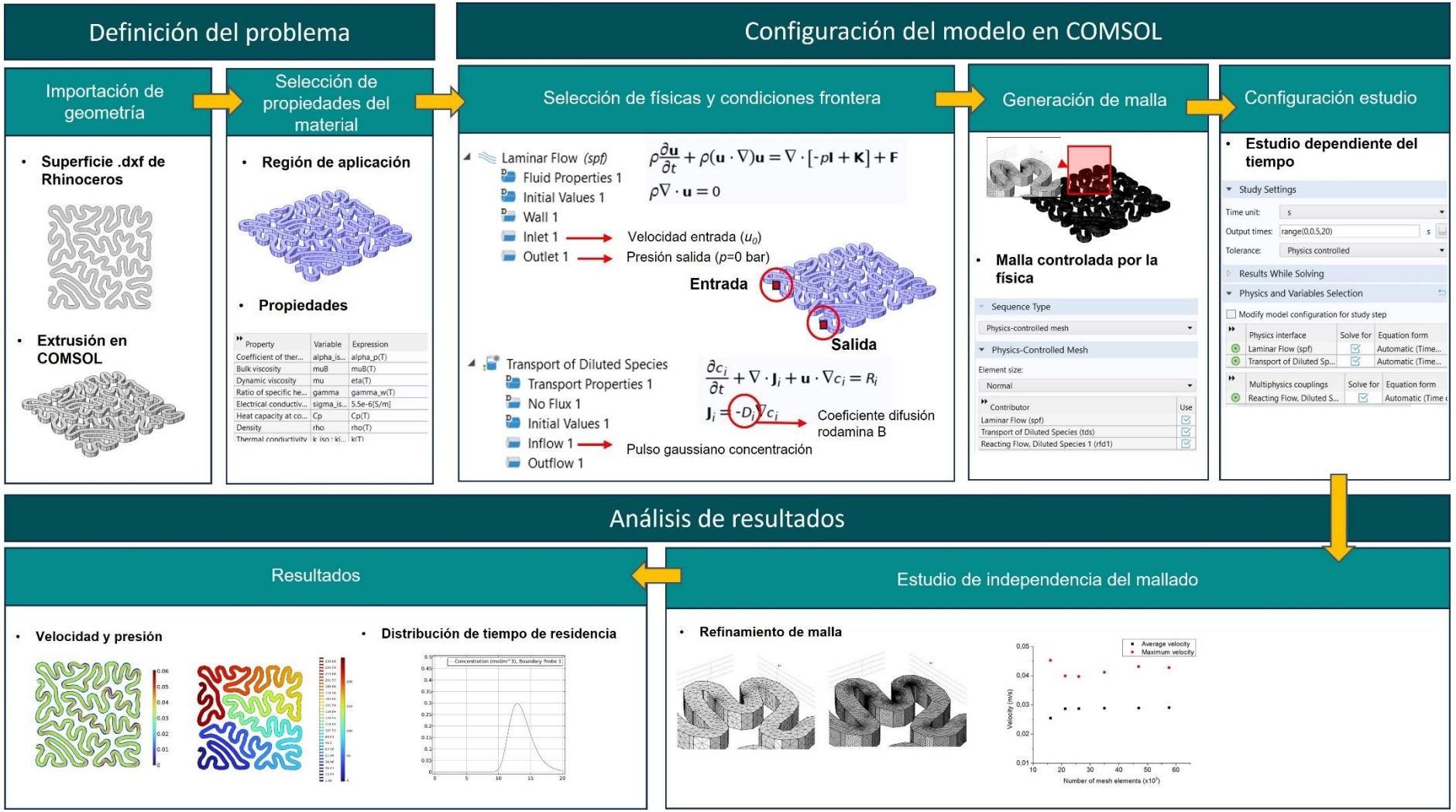


Figura 26. Etapas para la resolución del modelo hidrodinámico en COMSOL Multiphysics. Ejemplo aplicado a los estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR).

3.4.2. Ecuaciones de flujo laminar

Las ecuaciones utilizadas en el modelo, que rigen la transferencia de materia y momento, son las ecuaciones de Navier-Stokes (Ec. 16Ec. *17*):

$$\nabla \cdot u = 0 \qquad \text{Ec. 16}$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u + \nabla \mathrm{p} + \mu \nabla^2 u = 0 \qquad \text{Ec. 17}$$

Donde ρ es densidad ($kg \cdot m^{-3}$), u vector de velocidad ($m \cdot s^{-1}$), p presión (Pa), μ viscosidad dinámica (Pa·s). Se tomaron las siguientes suposiciones para simplificar el modelo matemático: sistema isotermo; fluido incompresible y fluido newtoniano. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, se proporcionaron las condiciones iniciales y de contorno que se describen a continuación:

- Velocidad de entrada del reactor $u \cdot n = u_0$.
- Presión relativa constante en la salida p=0 bar.
- Condición de no deslizamiento en las paredes del canal: u=0. Esta condición se utiliza en paredes sólidas estacionarias y prescribe que la velocidad de la pared sea igual a cero.

Las velocidades de entrada al reactor, así como los números de *Re* utilizados en las simulaciones hidráulicas para la física de flujo laminar se recogen en la Tabla 6. Nótese que el *Re* reportado corresponde a la velocidad de entrada del fluido, y no al *Re* promedio dentro del canal.

3.4.3. Transporte de especies diluidas

La trayectoria del trazador dentro del reactor, que depende de la hidrodinámica, puede describirse mediante la forma general de la ecuación de difusión-convección (Ec. 18):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D\nabla \mathrm{c} + c \cdot u) = 0 \qquad \text{Ec. 18}$$

Donde c es la concentración del trazador ($mol \cdot m^{-3}$), t es el tiempo (s), D es el coeficiente de difusión del trazador ($m^2 \cdot s^{-1}$) y u es el campo de velocidad ($m \cdot s^{-1}$). Para simular la entrada del trazador, se utilizó una función de pulso gaussiano de acuerdo con la siguiente expresión (Ec. 19) [202]:

$$y(t) = \frac{e^{\frac{-(t-t_{medio})^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad \text{Ec. 19}$$

Aquí t es el tiempo (s), t_{medio} es la media de la distribución (s), σ es la desviación estándar de la distribución (s). Esta expresión es una condición de contorno para resolver la ecuación de convección-difusión e $y(t)$ es una cantidad adimensional, por lo tanto, el volumen

correspondiente del trazador es una función de la amplitud de la curva que describe el pulso inicial, y debe ajustarse para dar valores entre 0 y 1. Las demás condiciones iniciales y de contorno son:

- A t=0, la concentración del trazador es c=0.
- La concentración del trazador en la entrada es $c=c_0 y(t)$
- Flujo cero en las paredes $D\nabla c=0$

Tabla 6. Condiciones del modelo de flujo laminar y transporte de especies diluidas de las geometrías preliminares.

Parámetro	**Unidad**	**Valor**
Caudal, Q	$m^3 \cdot s^{-1}$	$1.32 \cdot 10^{-9}$ - $1.32 \cdot 10^{-7}$
Velocidad inicial, u_0	$m \cdot s^{-1}$	$5.87 \cdot 10^{-4}$ - $5.87 \cdot 10^{-2}$
Número de Reynolds. *Re*	-	1-100
Densidad, ρ	$kg \cdot m^{-3}$	1000
Viscosidad, μ	Pa·s	0.001
Concentración inicial de trazador, c_0	$mol \cdot m^{-3}$	1.0
Coeficiente de difusión del trazador (rodamina B) [203]	$m^2 \cdot s^{-1}$	$4.26 \cdot 10^{-10}$

3.4.4. Ecuaciones de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)

El flujo pistón y el flujo de mezcla perfecta son los dos principales patrones de flujo ideales utilizados en el diseño de reactores. En la práctica, los equipos reales rara vez se ajustan perfectamente a la idealidad. La teoría de distribución de tiempo de residencia (DTR) permite entender el comportamiento fluidodinámico real de los reactores químicos [204].

Los elementos del fluido que toman diferentes rutas a través del reactor pueden tardar diferentes períodos de tiempo en atravesar el recipiente. La función $E(t)$ indica la probabilidad de que una fracción de la cantidad total que entra en el reactor en t=0 haya salido después del tiempo t. Para un experimento de pulso, la curva $E(t)$ se define según la Ec. 20 [205]:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \qquad \text{Ec. 20}$$

Donde *c(t)* representa la concentración de salida del microreactor ($mol \cdot m^{-3}$) en el tiempo *t* (s). Para facilitar la comparación entre reactores de diferentes tamaños y capacidades, se define un tiempo adimensional, θ. También es posible referir la curva E(t) al tiempo no dimensional de acuerdo con la Ec. 22:

$$\theta = \frac{t}{t_{medio}} \qquad \text{Ec. 21}$$

$$E(\theta) = t_{medio} \cdot E(t) \quad \text{Ec. 22}$$

Donde t_{medio} (s) es el tiempo de residencia promedio en el reactor. Corresponde al primer momento de la función de distribución, E(t) como aparece en la Ec. 23:

$$\mu_1 = t_{medio} = \int_0^\infty t \cdot E(t)dt \quad \text{Ec. 23}$$

La varianza de la distribución, σ^2 (s^2) se obtiene del segundo momento de la función de distribución (Ec. 55). En su forma adimensional, σ_θ^2, la varianza se define como en la Ec. 25:

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^\infty t^2 \cdot E(t)dt - t_{medio}^2 \quad \text{Ec. 24}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{t_{medio}^2} \quad \text{Ec. 25}$$

El número de Bodenstein (Bo) se puede utilizar para investigar la influencia de la dispersión (Ec. 26):

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \quad \text{Ec. 26}$$

Donde D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial ($m^2 \cdot s^{-1}$), y L es la longitud del reactor (m). A medida que aumenta la dispersión axial, el *Bo* disminuye y la curva DTR tiende a ensancharse. Cuando *Bo* se acerca a cero, la dispersión axial es máxima, con una DTR muy amplia. Este caso corresponde a un reactor de mezcla completa. Con un aumento del número de *Bo*, la dispersión axial disminuye, llegando a ser insignificante en un *Bo* alto. En este último escenario, se puede asumir un reactor de flujo pistón [206]. El umbral más común para esta suposición es *Bo*=100 [207]. Cuando hay bajo grado de mezcla (*Bo*>100), el número de Bodenstein se puede expresar como (Ec. 27):

$$Bo = \frac{2}{\sigma_\theta^2} \quad \text{Ec. 27}$$

En caso de que el *Bo* calculado sea menor de 100, no se cumple la suposición de flujo en pistón. Entonces, el *Bo* se puede calcular según la expresión propuesta por Levenspiel:

$$Bo = \frac{1}{\sigma_\theta^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{\sigma_\theta^2}\right)^2 + \frac{8}{\sigma_\theta^2}} \quad \text{Ec. 28}$$

Considerando el *Bo*, el modelo de dispersión es útil para predecir la curva *E* normalizada, *E(θ)*, para pequeños grados de dispersión. Es adecuado para *Bo*>100 y se puede expresar según la Ec. 29:

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{1}{Bo}\right)}} \exp\left(-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{1}{Bo}\right)}\right) \quad \text{Ec. 29}$$

3.4.5. Construcción del microrreactor para determinación de DTR

La validación de los resultados de la simulación fluidodinámica de distribución de tiempos de residencia se llevó a cabo en un microrreactor impreso en 3D para la geometría preliminar de longitud total 600 mm y diámetro hidráulico de 1.5 mm (Figura 27).

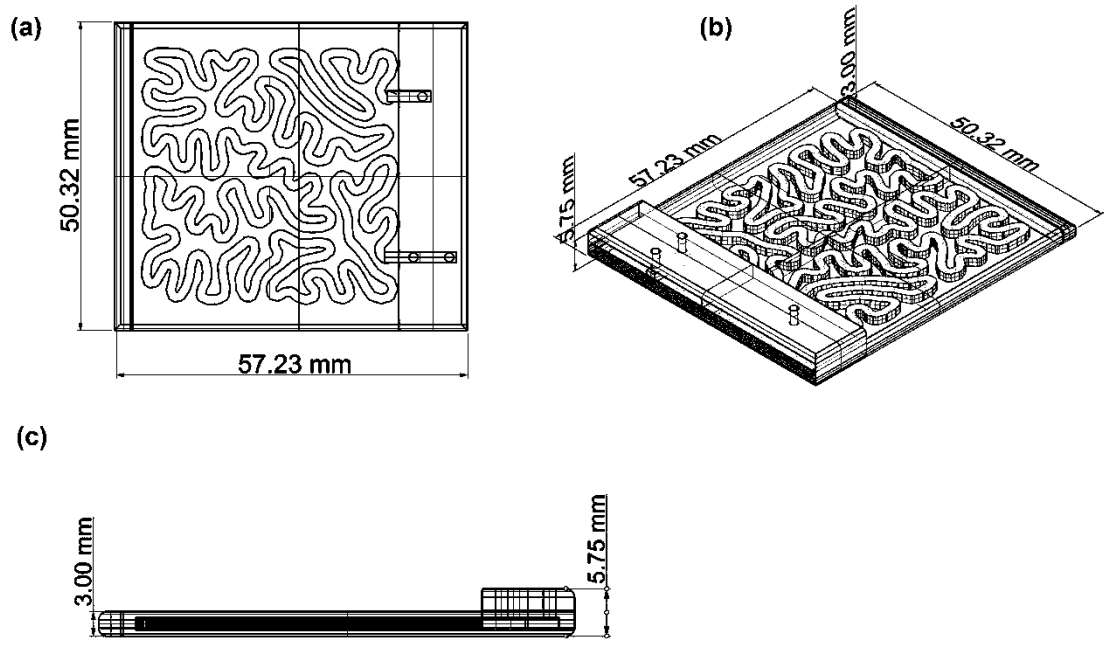


Figura 27. Vistas del reactor para la determinación de la DTR (a) Superior (b) Perspectiva isométrica (c) Frontal.

La construcción del microrreactor se realizó mediante la tecnología de estereolitografía (SLA) ya que permite alcanzar niveles de acabado superiores en comparación con la tecnología de filamento fundido (FDM). El proceso de impresión 3D SLA, ilustrado en la Figura 28, se inicia con la inmersión de la plataforma en la resina, ajustándola a la altura adecuada. Se proyectan diseños 2D con luz UV para endurecer la resina por capas, que se adhieren a la base o la capa anterior. Con cada ciclo, la plataforma se eleva para separar y preparar para la siguiente capa, repitiendo el proceso hasta completar el objeto tridimensional. Este ciclo de pasos, desde el primero hasta el cuarto, se repite sucesivamente, capa por capa, hasta completar la fabricación del objeto

tridimensional deseado. Las resinas de impresión 3D están compuestas por diversos materiales, predominantemente basados en monómeros acrilatos y uretanos [208]. Estos materiales se seleccionan para facilitar la fotopolimerización, que es el proceso mediante el cual la resina líquida se solidifica cuando se expone a una fuente de luz, como un láser o una luz ultravioleta (UV).

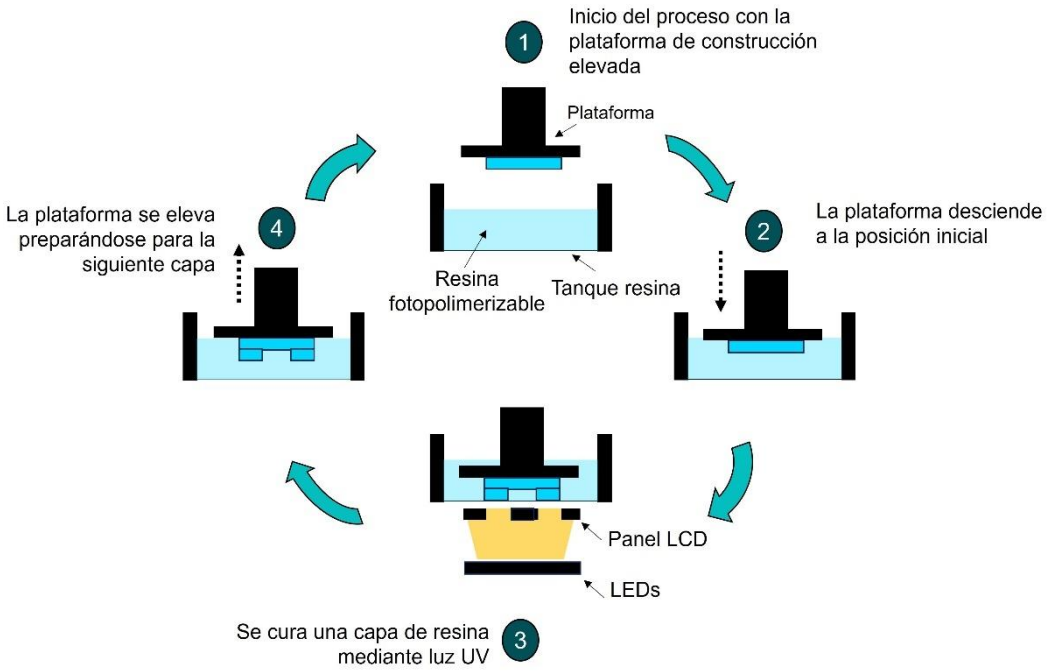


Figura 28. Esquema del proceso de impresión 3D por estereolitografía, ilustrado en cuatro pasos secuenciales.

Para poder imprimir la pieza, previamente se procesó el archivo STL en un programa de laminado. Éste convierte el modelo 3D en una serie de capas bidimensionales y genera un archivo de instrucciones que guía a la impresora en la construcción de cada capa, determinando la exposición exacta de luz UV y la cantidad de resina que debe solidificarse en cada patrón emitido por la pantalla de luz UV Led. En este caso, se utilizó el programa de libre acceso Chitubox Basic 2.0. En la Figura 29, se ilustra la interfaz de Chitubox, mostrando tanto el modelo 3D como su laminado correspondiente.

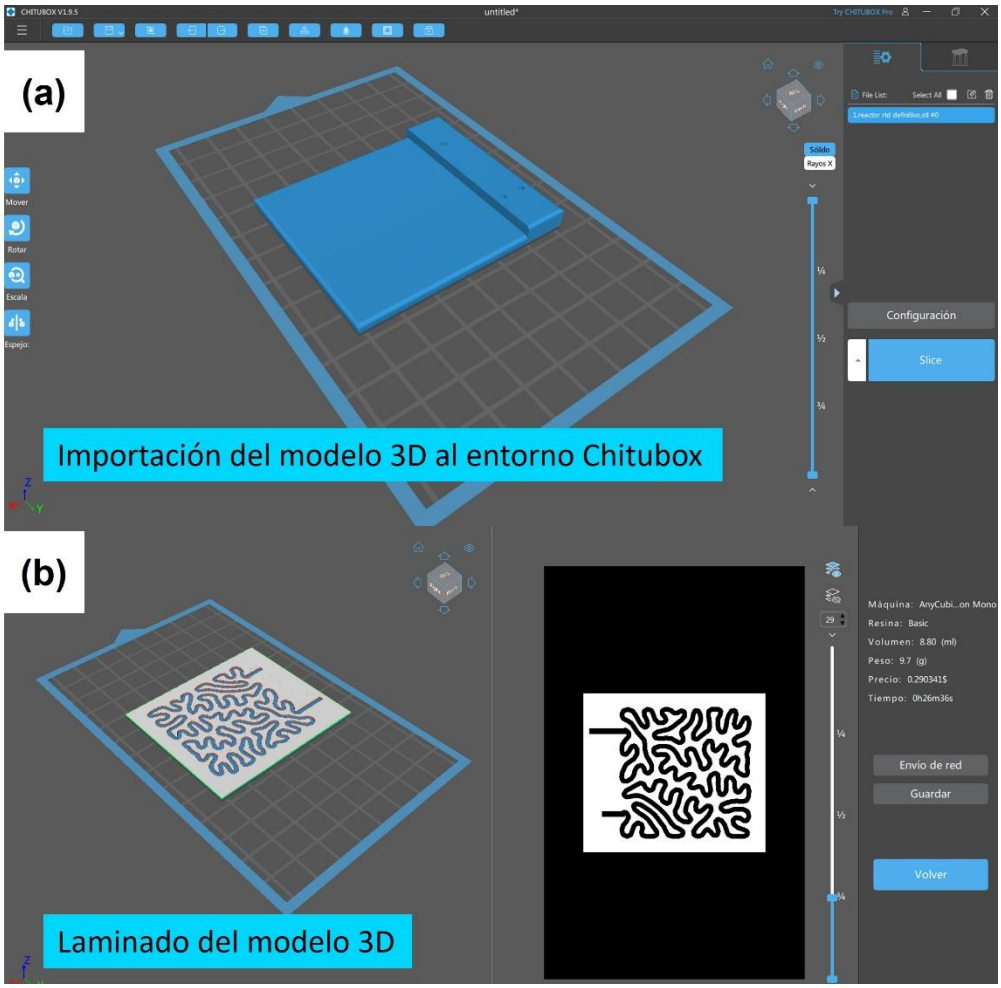


Figura 29. Visualización de un diseño en el software Chitubox: (a) Modelo 3D del microrreactor (b) Laminado de la pieza.

La configuración en Chitubox permite controlar la resolución de capa, que es la altura de cada capa curada, y los parámetros de exposición UV, que determinan cuánto tiempo se expone cada capa a la luz UV, siendo ambos factores esenciales en la calidad final del objeto impreso. La impresora utiliza estas instrucciones para exponer selectivamente las capas de resina al UV, construyendo el objeto de manera incremental desde la base hasta completar la estructura tridimensional. Estos parámetros están afectados por la resina que se vaya a utilizar. En este caso, se optó por una resina transparente (Clear UV Resin, Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd.) para poder observar el flujo de fluidos en el interior del canal. En la Tabla 7, se detallan los parámetros seleccionados en Chitubox para dicha resina. Finalizado el proceso de laminado en Chitubox, se procede a la exportación de un archivo de instrucciones en formato PHOTON (.photon), que se transfiere a la impresora.

Tabla 7. Parámetros de impresión 3D utilizados para cada tipo de resina.

	Espesor capa (mm)	**Tiempo exposición normal (s)**	**Tiempo apagado (s)**	**Tiempo exposición fondo (s)**	**Capas fondo**	**Distancia elevación Z (mm)**	**Velocidad elevación Z ($mm \cdot s^{-1}$)**	**Velocidad retracción Z ($mm \cdot s^{-1}$)**
Resina UV Clear	0.05	2.5	0.5	40	6	6	6	4

Se realizaron las adaptaciones del modelo para poder imprimirlo correctamente, incluyendo el posicionamiento del modelo en la plataforma de construcción y la orientación óptima que reduce al mínimo la cantidad de soportes requeridos y mejora la calidad de la superficie. En el caso del microrreactor, se optó por imprimir los modelos directamente sobre la placa de impresión para reducir el tiempo de impresión y las imperfecciones en la superficie del sólido debido a la colocación y posterior retirada de soportes.

Una vez impreso el microrreactor, se eliminó el exceso de resina con alcohol isopropílico al 99.9% (Labbox, España), limpiando también la resina retenida en los microcanales. A continuación, se curó el microrreactor exponiéndolo durante 60 segundos a una fuente de luz de 405 nm. Para esta longitud de canal en particular, y esta resina empleada, el diámetro hidráulico debía ser de al menos 1.5 mm para poder extraer la resina acrílica con una jeringa. De lo contrario, la resina quedaba atrapada, obstruyendo el canal.

Para conectar el reactor impreso en 3D con los tubos de inyección de fluido, se añadieron adaptadores especiales en los extremos del canal, tal y como aparece en la Figura 30. Estos adaptadores se insertaron y aseguraron en las perforaciones del canal utilizando un adhesivo multi superficie para evitar fugas (Loctite, Henkel). Se conectaron *luer-locks* a los adaptadores para los tubos de inyección de fluido. Finalmente, se verificaron todas las conexiones mediante una prueba de presión para asegurar la estanqueidad y el flujo constante del sistema, suministrando un caudal tres veces superior al caudal máximo de operación.

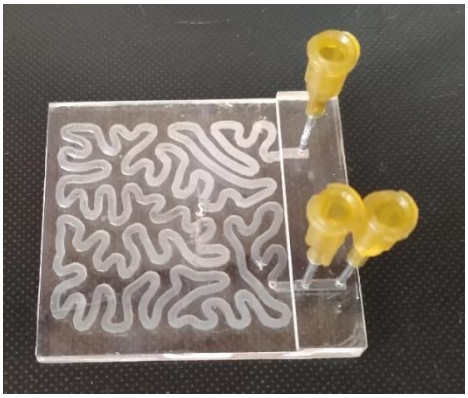


Figura 30. Microrreactor impreso en 3D para la medición de la DTR.

3.4.6. Comprobación experimental de la DTR

En la **Publicación I**, se compararon los resultados de DTR de las simulaciones fluidodinámicas en COMSOL Multiphysics del microrreactor con los experimentales, analizando flujos de agua a números de *Re* de 10 y 50. Las técnicas habituales para la detección de trazadores incluyen UV-Vis, conductividad o espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) en línea [209]. Sin embargo, para aplicar estas técnicas en microrreactores, se debe contar con celdas de medición adecuadas a estos tamaños. Esto incluye la reducción del camino óptico para técnicas como UV-Vis y NIR o el empleo de electrodos miniaturizados que puedan instalarse dentro de los microcanales sin alterar significativamente la hidrodinámica del flujo.

Recientemente, se han presentado procedimientos innovadores de medidas de DTR por colorimetría basados en análisis de imagen, tomando fotografías del fluido a diferentes tiempos y procesando dichas imágenes mediante técnicas computacionales [210]. El desarrollo de métodos de colorimetría utilizando dispositivos de bajo coste (es decir, teléfonos inteligentes) ha sido propuesto previamente en la literatura en la investigación en química analítica. Por ejemplo, Woolf y col. [211] propusieron un protocolo para monitorizar la progresión o el resultado final de las reacciones colorimétricas utilizando una variedad de colores espaciales, como RGB, L*a*b o HSB. La imagen puede ser capturada a través de teléfonos inteligentes o escáneres de escritorio y procesada con programas de acceso libre como ImageJ, cuantificando el analito de interés. Estos métodos presentan ciertos inconvenientes. Por ejemplo, las condiciones de luz variable o cualquier interferencia visual pueden afectar a la consistencia de los resultados.

Otras aplicaciones en las que se han empleado dispositivos para realizar estudios colorimétricos pueden ser: cinética química [212]; análisis en papel de Fe^{2+} y Cu^{2+} [213]; cuantificación del antígeno prostático específico (PSA) con un teléfono inteligente [160], sensor en papel para la determinación de mercurio (Hg^{2+}) [215], o cuantificación de colorantes comerciales en bienes de consumo [216].

En esta tesis, se propuso un método alternativo para la detección de la concentración de salida del trazador para construir la DTR, utilizando análisis colorimétrico en papel con una solución de rodamina B (LabChem, Alemania) y un colorímetro portátil (Linshang LS190, Linshang, China) (Figura 32 (a)). Se desarrolló una curva de calibración (Ec. 30) con diferentes concentraciones de rodamina B, desde 5 hasta 500 μM, analizando el color en el modelo CIELAB, donde los datos ajustaron con alta precisión (R^2=0.9991) (Figura 31). Para ello, se prepararon disoluciones de cada concentración y se depositaron tres gotas de cada una de ellas en papel blanco de 46.5 g·m-² de gramaje mediante jeringas de 1 ml desechables. Cada una de las tres gotas por concentración se midió individualmente para garantizar la consistencia de los resultados y se reportó el valor medio por cada concentración.

$$[\mathrm{C}_{\text{rodamina B}}] = -5.861\left(1 - \ e^{(0.106 \cdot a)}\right) \qquad \text{Ec. 30}$$

Este procedimiento ofrece ventajas en la cuantificación de analitos bajo diversas condiciones de iluminación y evita la necesidad de procesamiento de imágenes. Este enfoque puede ser aplicable en diversos entornos de investigación, especialmente en situaciones donde no se dispone de celdas UV-vis en continuo. No obstante, sólo es adecuado a bajos números de *Re*, ya que el fluido a la salida del reactor debe caer gota a gota para poder depositarse en el papel.

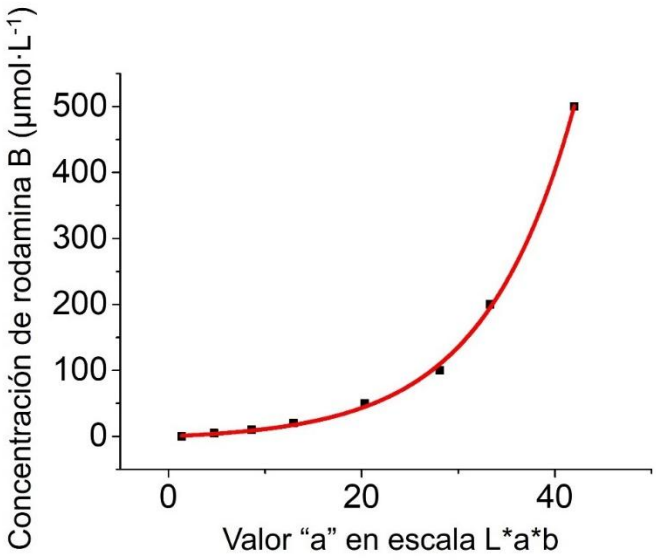


Figura 31. Calibrado de concentración de rodamina b para los ensayos de DTR.

Para la determinación de la DTR en el microrreactor, se introdujo un pulso de 0.1 ml de rodamina B 1 mM en un flujo continuo de agua a través de un tubo de PEEK de 1/8” utilizando una bomba de jeringa (KDS-100, KDScience). Las gotas de salida del reactor se depositaron en papel tisú de las mismas características de la calibración para evitar variaciones en el color de fondo. Los ensayos se realizaron a números de *Re* iniciales de 10 y 50, con velocidades de entrada del agua de 0.006 y 0.03 $m \cdot s^{-1}$, respectivamente. Se registró el tiempo entre cada gota para construir la curva DTR. El color de cada gota se midió con el colorímetro, y la concentración del trazador se calculó utilizando el parámetro a del color en la curva de calibración (Figura 32 (b)).

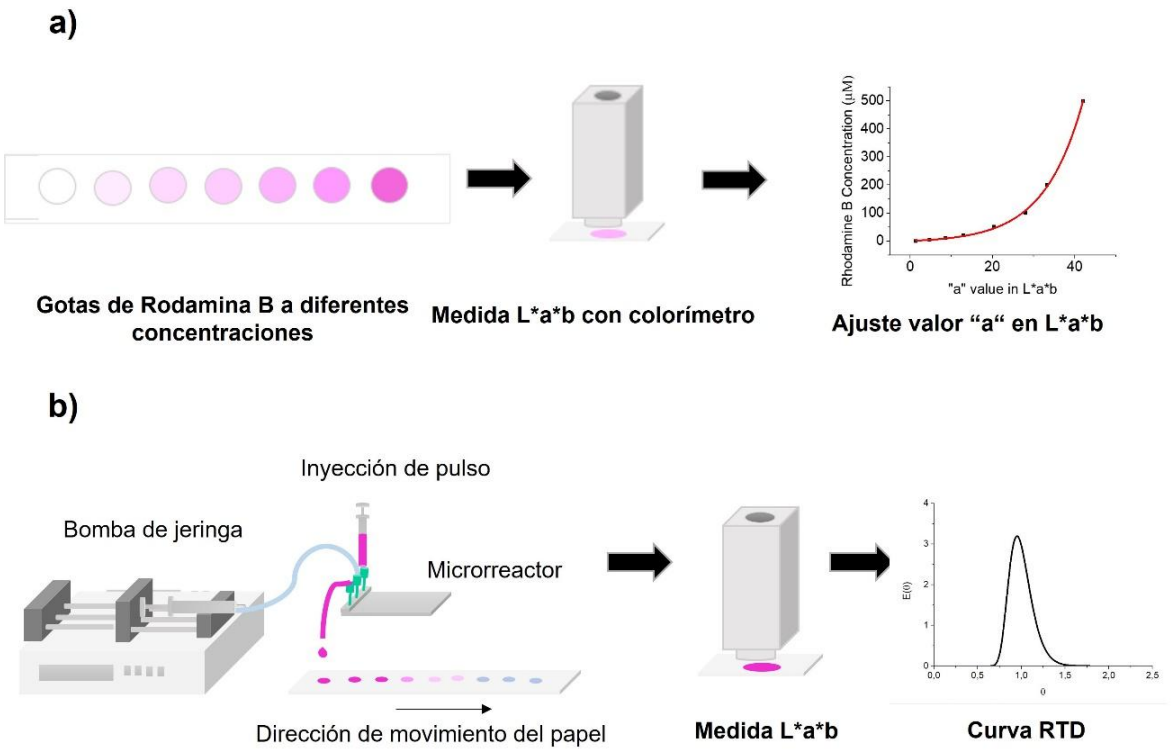


Figura 32. Procedimiento experimental para mediciones DTR. (a) Obtención de curva de calibración para colorimetría midiendo el parámetro "a" de diferentes concentraciones de rodamina B (b) Pruebas DTR realizadas inyectando un pulso de rodamina B y midiendo la respuesta por colorimetría. Adaptado de la Publicación I [200].

3.5. Prototipado de los canales de flujo

El objetivo del proceso de prototipado fue determinar la resina más adecuada para la fabricación de los canales de flujo, evaluando su resistencia química y estabilidad dimensional bajo diferentes condiciones operativas. Además, se investigó cómo la orientación del modelo durante la impresión 3D afecta la calidad de la pieza final, con el fin de optimizar los parámetros de impresión.

3.5.1. Resistencia química de diferentes resinas

Los campos de flujo utilizados para los ensayos electroquímicos se fabricaron también mediante impresión 3D utilizando la técnica de estereolitografía (SLA), previamente descrita, con la impresora Anycubic Photon Mono (Anycubic, Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd, China). En la Figura 33, se muestra la geometría biomimética estudiada y sus dimensiones.

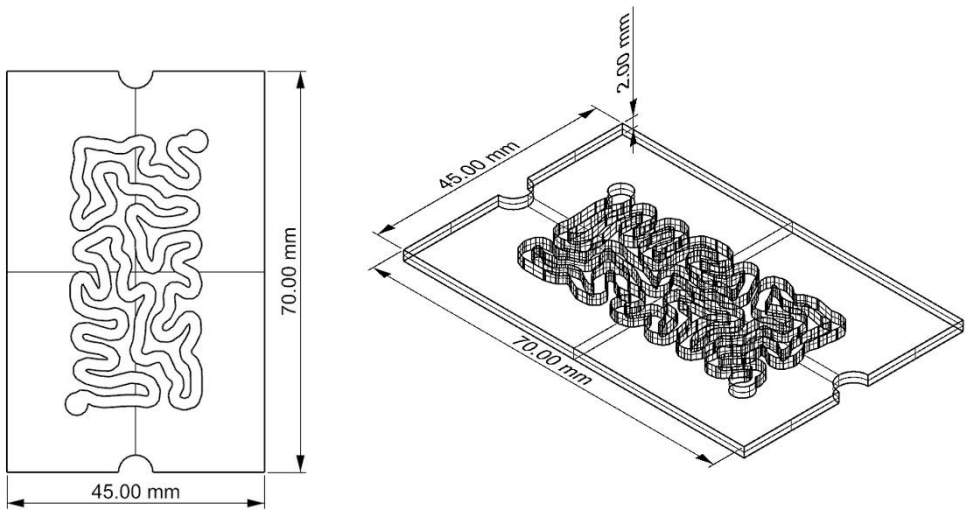


Figura 33. Dimensiones del campo de flujo de las pruebas preliminares de prototipado.

Se realizaron pruebas preliminares para identificar la resina óptima para la construcción de los canales de flujo para los ensayos electroquímicos. La resina seleccionada debía cumplir con ciertos requisitos: en primer lugar, debía poseer la flexibilidad necesaria para compactarse y actuar como una junta eficaz entre los electrodos, asegurando así una conexión hermética. Además, se requería que la resina mostrara estabilidad química y durabilidad bajo las condiciones operativas previstas. Las resinas sometidas a evaluación fueron: Standard Resin, High Clear, ABS Like, y UV Tough (Anycubic, Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd). Los parámetros de impresión para la impresora Anycubic Photon Mono de cada una de las resinas aparecen recogidos en la Tabla 8. Todos los modelos se imprimieron directamente sobre la placa de construcción.

Tabla 8. Parámetros de impresión de los campos de flujo de los ensayos de transferencia de materia.

Tipo de resina	**Espesor capa (mm)**	**Tiempo exposición normal (s)**	**Tiempo apagado (s)**	**Tiempo exposición de fondo (s)**	**Capas fondo**	**Distancia elevación Z (mm)**	**Velocidad elevación Z ($mm \cdot s^{-1}$)**	**Velocidad retracción Z ($mm \cdot s^{-1}$)**
Standard	0.05	2.0	0.5	40.0	6.0	6.0	4.0	6.0
High Clear	0.05	4.0	0.5	40.0	6.0	6.0	6.0	4.0
ABS Like	0.05	2.0	0.5	40.0	4.0	8.0	2.0	3.0
UV Tough	0.05	2.5	0.5	40.0	6.0	6.0	4.0	6.0

Una vez impresos, los campos de flujo se limpiaron con alcohol isopropílico 99.9 % (Labbox, España) para eliminar el exceso de resina. Luego, se curaron exponiéndolos durante 120 s a una fuente de luz de 405 nm para asegurar su estabilidad química.

Para evaluar la compatibilidad y durabilidad de los canales de flujo impresos en 3D, se realizaron pruebas de hinchamiento en cada una de las resinas mencionadas. Estas pruebas sirvieron para

asegurar que los materiales utilizados en la impresión no sufren deformaciones significativas que puedan afectar el rendimiento del microrreactor.

Las muestras impresas en 3D se sumergieron en recipientes separados, cada uno conteniendo agua destilada. Se aseguró que las muestras estuvieran completamente sumergidas y sin contacto con las paredes del recipiente para permitir una exposición uniforme. Las muestras se mantuvieron sumergidas durante períodos de 24 horas, una semana y un mes para observar los efectos a corto y medio plazo, almacenándolas en un ambiente controlado a temperatura ambiente.

Después de cada periodo de inmersión, las muestras se retiraron de los electrolitos, se dejaron secar al ambiente durante 12 horas. Luego, se volvieron a medir las masas de las muestras utilizando una balanza de precisión. Se compararon las masas post-inmersión con las masas iniciales para determinar el grado de hinchamiento en términos de variación de masa. Además, se comprobó cualquier modificación en las muestras, como cambios de color, opacidad, agrietamiento o deformación. Se calculó la variación en masa para cada muestra utilizando la siguiente fórmula:

$$Variación\ en\ masa\ (\%) = \frac{masa\ final - masa\ inicial}{masa\ inicial} x100 \qquad \text{Ec. 31}$$

Se compararon los resultados obtenidos para las diferentes resinas para determinar qué material mostraba la menor susceptibilidad al hinchamiento en cada tipo de electrolito. Finalmente, se evaluó cuál de las resinas probadas ofrecía la mejor combinación de estanqueidad, estabilidad dimensional y resistencia química, seleccionando la resina más adecuada para la fabricación de canales de flujo en aplicaciones electroquímicas.

3.5.2. Orientación del modelo en el laminador

La posición de la pieza en la impresión 3D de resina UV LED es importante para asegurar la calidad de la impresión, la estabilidad estructural y la eficiencia en el uso del material. Para analizar cómo diferentes orientaciones afectan el rendimiento de la impresión, se realizaron impresiones con distintas orientaciones del canal del flujo para la resina tipo ABS, probando diferentes ángulos (0, 30 y 45º), tal y como se muestra en la Figura 34. Estas pruebas permitieron decidir el ángulo de impresión óptimo para aplicación en electroquímica.

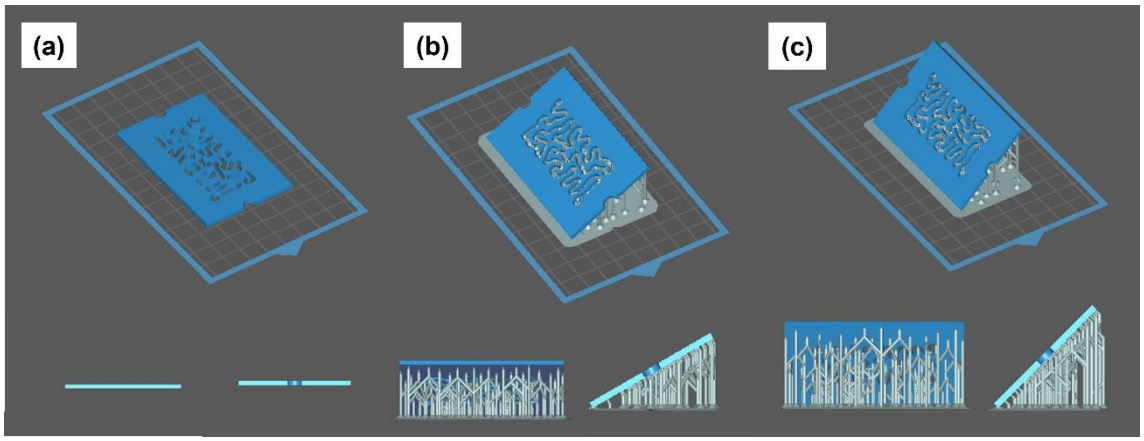


Figura 34. Modelo en el software de laminado del canal de flujo biomimético con diferentes ángulos de orientación (a) 0º, (b) 30º, (c) 45º.

3.6. Transferencia de materia electroquímica

El objetivo de estos ensayos fue determinar si existía una superioridad en términos de transferencia de materia electroquímica para la geometría biomimética propuesta, en comparación con otros diseños bien conocidos en bibliografía, como el canal rectangular y el serpenteado [217–220].

3.6.1. Modelo fluidodinámico

Para los estudios de transferencia de materia, se investigó el flujo de fluidos mediante COMSOL Multiphysics en tres tipos de geometrías de canal: rectangular, serpenteado y biomimético (Figura 35). En estos casos, se empleó un modelo de flujo turbulento utilizando el modelo *k-ε* para comprender los efectos de la turbulencia en el flujo de fluidos.



Figura 35. Geometrías del modelo fluidodinámico del estudio de transferencia de materia electroquímico.

Para simular el flujo turbulento, se utilizó el modelo k-epsilon (k-ε). Este modelo es ampliamente utilizado debido a su capacidad para proporcionar una representación balanceada entre la precisión y el coste computacional. Las ecuaciones que rigen este modelo son:

$$\rho\,(u\cdot\nabla)u\;=\;\nabla\cdot[-pI+K\,]+F \qquad \text{Ec. 32}$$

$$\rho\,\nabla\cdot\,u\;=0 \qquad \text{Ec. 33}$$

$$K\;=\;(\mu\;+\;\mu_t)(\nabla u\;+\;(\nabla u)^T) \qquad \text{Ec. 34}$$

$$\rho\,(u\;\cdot\;\nabla)k\;=\;\nabla\;\cdot\left[\left(\mu\;+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\nabla\,k\right]+\;P_k\;-\;\rho\,\varepsilon \qquad \text{Ec. 35}$$

$$\rho\,(u\;\cdot\;\nabla)\varepsilon\;=\;\nabla\;\cdot\left[\left(\mu\;+\;\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\nabla\,\varepsilon\right]+\;C_{\varepsilon1}\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)P_k\;-\;C_{\varepsilon2}\rho\left(\frac{\varepsilon^2}{k}\right) \qquad \text{Ec. 36}$$

$$\mu_t\;=\;\rho\,C_\mu\left(\frac{k^2}{\varepsilon}\right) \qquad \text{Ec. 37}$$

$$P_k\;=\;\mu_t\,[\,\nabla u:\,(\nabla u)^T\,] \qquad \text{Ec. 38}$$

Donde u es la velocidad del fluido ($m\cdot s^{-1}$), ρ es la densidad ($kg\cdot m^{-3}$), p es la presión (Pa), μ es la viscosidad dinámica (Pa·s), μ_t es la viscosidad en el modelo de turbulencia (Pa·s), incluyendo los efectos de la turbulencia en el flujo. K es el tensor de esfuerzos turbulentos, k es la energía cinética turbulenta ($m^2\cdot s^{-2}$), ϵ es la tasa de disipación de energía cinética turbulenta ($m^2\cdot s^{-3}$), σ_k y σ_ϵ son los números de Prandtl turbulento para k y ϵ, respectivamente, C_μ típicamente es alrededor de 0.09. $C_{\epsilon1}$ y $C_{\epsilon2}$ son constantes del modelo k-ε, generalmente con valores de 1.44 y 1.92, respectivamente. P_k es la producción de energía cinética turbulenta ($m^2\cdot s^{-3}$). F son las fuerzas externas (N), representando cualquier fuerza externa aplicada al sistema, como la gravedad. Finalmente, I es el tensor identidad, actuando como identidad en las operaciones tensoriales.

Las condiciones iniciales y de contorno establecidas fueron:

- Velocidad de entrada del reactor $u\cdot n=u_0$. Se mantuvo el mismo caudal de entrada del fluido para las tres geometrías (Q=12.9 $L\cdot h^{-1}$)
- Presión relativa en la salida: se asume una presión constante en la salida del reactor (p=0), con condiciones de flujo normal y supresión de flujo inverso.
- Condición de no deslizamiento: En las paredes del canal, se aplica la condición de no deslizamiento (u=0). Esta condición se utiliza en paredes sólidas estacionarias y prescribe que la velocidad del fluido en la pared sea igual a cero.

Las condiciones y parámetros de turbulencia establecidas fueron:

- Factor de escala de la longitud*:* $L_{longitud}$=0.035 utilizado para normalizar las variables de turbulencia.
- Intensidad de turbulencia: I_T=0.05 (intensidad media).
- Velocidad de referencia: u_{ref}=1 $m\cdot s^{-1}$.

3.6.2. Técnica de la corriente límite

Tal y como se explicó en el Capítulo 1, la velocidad de la reacción depende de la etapa más lenta, identificándose dos escenarios extremos: (i) régimen controlado por transferencia de carga y (ii) régimen controlado por transferencia de materia. Con el aumento de la polarización del electrodo, la concentración de reactivo en los electrodos puede llegar a ser cero. El parámetro de corriente límite (I_L) se refiere a la tasa máxima a la cual una reacción electroquímica específica en un electrodo puede ocurrir en estado estacionario con una eficiencia de corriente del 100% (Ec. 39). Esta velocidad depende de la composición y las características de transporte de la solución, así como de las condiciones de flujo en la superficie del electrodo [221].

$$I_L = nF_F A k_m c_{sol} \qquad \text{Ec. 39}$$

Donde I_L es la corriente límite (A), n es el número de electrones, F_F la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$), A el área del electrodo (m^2), k_m el coeficiente de transferencia de materia ($m \cdot s^{-1}$) y c_{sol} la concentración de la especie electroactiva en la disolución ($mol \cdot m^{-3}$).

Cuando se aplica un potencial suficientemente alto en un electrodo, la reacción electroquímica procede a una velocidad que excede la capacidad de la solución para suministrar la especie electroactiva a través de la difusión. Esto resulta en una reducción significativa de la concentración de dicha especie justo en la superficie donde el electrodo y la solución entran en contacto, llegando a un punto en el cual es insuficiente para mantener la corriente de reacción demandada, y como resultado, la corriente se estabiliza en un valor máximo o corriente límite.

La Figura 36 muestra la relación entre la densidad de corriente i ($A \cdot m^{-2}$) y el potencial E (V) en un sistema electroquímico, destacando tres regiones distintivas que controlan el comportamiento del sistema: la región de control óhmico, la región de corriente límite y la región de evolución de hidrógeno/oxígeno.

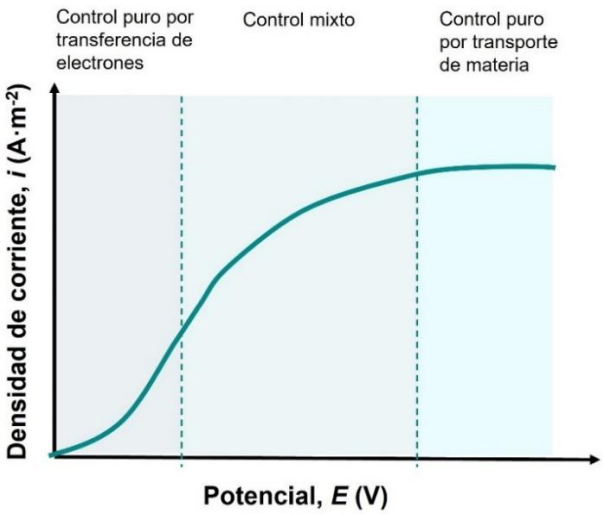


Figura 36. Gráfico de polarización electroquímica y regiones de control de corriente para una reacción de reducción catódica.

Existen diferentes métodos para determinar los valores de la corriente límite (Tabla 9). En este trabajo, se determinó según el segundo procedimiento. Esto implica calcular el valor de la corriente en el punto medio del rango de voltaje de la meseta de corriente limitante, proporcionando una medida confiable de la corriente limitante al minimizar la influencia de posibles anomalías en los bordes de la meseta.

Tabla 9. Métodos de obtención de la corriente límite.

Método	**Principio**	**Ventajas**	**Desventajas**
Medición directa de I vs. E	Obtención directa de la corriente limitante a partir de la curva de corriente vs. potencial.	Método simple y directo.	Puede ser menos preciso si hay ruido en la curva o fluctuaciones.
Cálculo en E_{lim}=ΔE/2	Determinación de la corriente en el punto medio de la meseta de corriente limitante.	Minimiza la influencia de anomalías en los bordes de la meseta.	Requiere una meseta bien definida y precisa.
Derivada dI/dE en I vs. E	Uso de la primera derivada de la curva de corriente vs. potencial para identificar la corriente limitante.	Puede proporcionar una medida más precisa de la corriente limitante.	Método más complejo que puede ser sensible a ruidos y artefactos en los datos.

3.6.3. Ensamblaje de la celda electroquímica

Para los ensayos de transferencia de materia electroquímica, se diseñaron tres configuraciones diferentes de canales (rectangular, serpenteado y biomimético) utilizando el programa Rhinoceros, tal y como se muestra en la Figura 37. Todos los diseños cuentan con las mismas dimensiones externas (70 × 45 mm) para facilitar la comparativa entre ellos. Estos modelos CAD se exportaron al programa de laminado Chitubox. Los parámetros de impresión establecidos corresponden a los valores óptimos determinados en el Capítulo 4.1. para la resina tipo ABS.

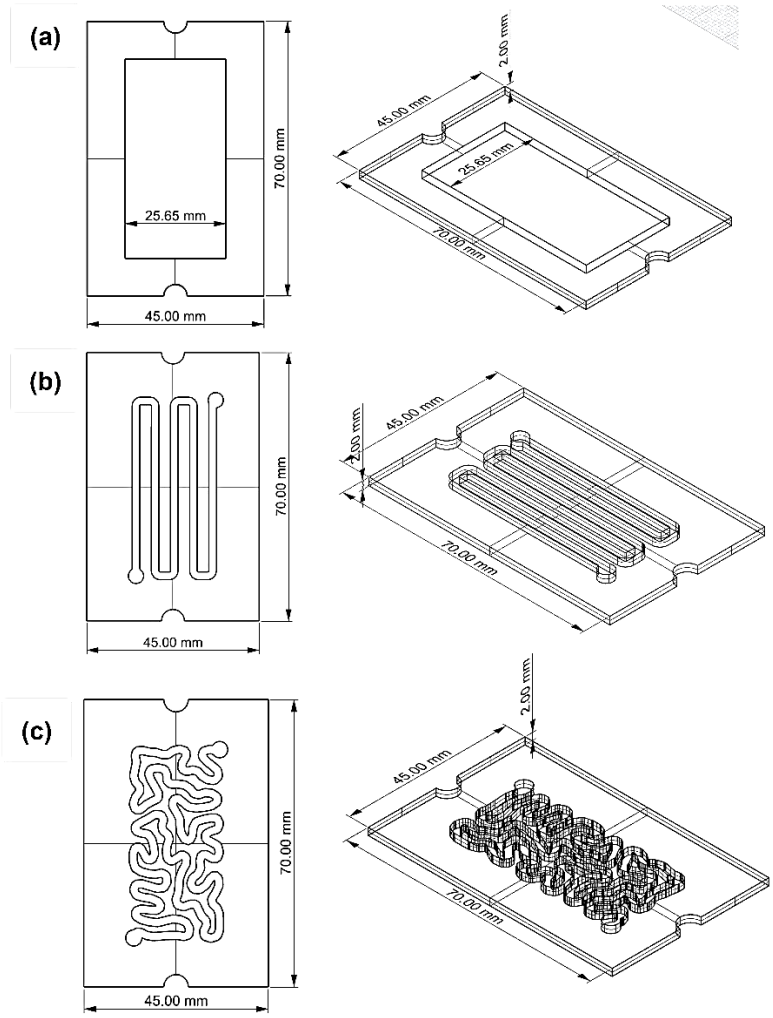


Figura 37.Diseños de los canales de flujo para los ensayos de transferencia de materia electroquímica.

Las dimensiones y características de los tres campos de flujo aparecen en la Tabla 10.

Tabla 10. Dimensiones de las formas de los campos de flujo presentadas en este trabajo. Adaptado de la **Publicación II** [222].

Propiedad	Unidad	Rectangular	Serpenteado	Crecimiento diferencial
Longitud del canal, *L*	mm	50	240	308
Ancho del canal, *B*	mm	25	2	2
Distancia entre electrodos, *S* (mm)	mm	2	2	2
Área de contacto con del electrodo, *A*	mm^2	1250	481	616
Diámetro hidráulico $D_h = 2BS/(B + S)$	mm	3.7	2	2
Área de la sección transversal $A_{trans} = BS$	mm^2	50	4	4

El diseño de la celda electroquímica para las medidas del coeficiente de transferencia de materia electroquímico (k_m) se basó en la propuesta de Martin y col. [223], aplicada a baterías de flujo, lo

que determinó las dimensiones de los campos de flujo utilizados. Se implementó una celda de flujo no dividida con una configuración de tipo filtro prensa, como la que se muestra en la Figura 38. La celda estaba compuesta por el campo de flujo impreso en 3D de 2 mm de espesor, que a su vez ejercía de junta interelectródica. El campo de flujo estaba comprimido entre dos electrodos planos de grafito, que sirvieron como electrodo de trabajo y contraelectrodo. Uno de ellos tenía dos orificios como entrada y salida del electrolito.

Nótese que se emplearon dos electrodos de grafito para los estudios de transferencia de materia electroquímica, mientras que en la electrocloración se emplearán un ánodo de grafito y un cátodo de acero inoxidable. El material de los electrodos no debe afectar las mediciones de la corriente límite debido a que este tipo de medición está fundamentalmente relacionado con el transporte de materia hacia la superficie del electrodo y no con la naturaleza del material conductor en sí.

Se utilizaron dos mallas de cobre con una cuenta de 24 mallas (24 hilos de la malla por pulgada lineal) y un tamaño de malla de 0.80 mm como colectores de corriente en contacto con los electrodos de grafito. Los componentes mencionados se ensamblaron entre placas de metacrilato (96 × 76 × 11 mm) que funcionaban como carcasa para la celda electroquímica. Se utilizaron dos conexiones roscadas de ¼" para la entrada y salida del fluido. Estos elementos se comprimieron mecánicamente con tornillos de acero inoxidable ajustados a un par de aproximadamente 0.8 N·m.

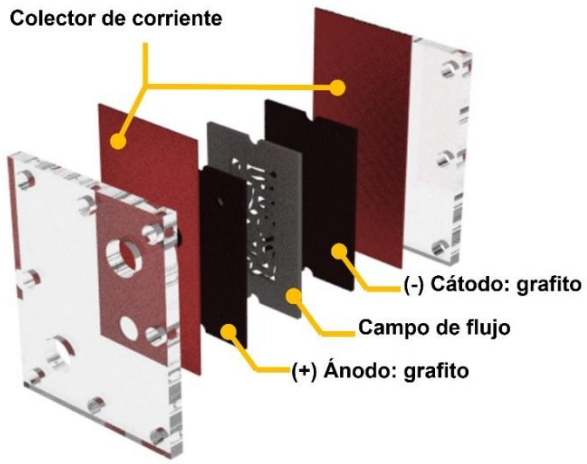


Figura 38. Celda electroquímica empleada en los experimentos de transferencia de materia electroquímica.

3.6.4. Configuración experimental

El análisis de la corriente límite facilita la comparación con otros sistemas electroquímicos. Para ello, a menudo se emplean los pares electroquímicos $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ y el par Cu^{2+}/Cu^0. Estos

pares redox se eligen debido a su comportamiento bien establecido y predecible en soluciones acuosas, además de sus propiedades electroquímicas distintivas que facilitan la medición precisa de las corrientes y las reacciones en reactores electroquímicos [224]. En este estudio, se escogió la reducción de ferri a ferrocianuro (Ec. 40) empleando Na_2CO_3 como electrolito soporte. Todos los reactivos ($K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ y Na_2CO_3) eran de calidad reactivo (Carl Roth, Alemania).

$$(Fe(CN)_6)^{3-} + e^- \rightarrow (Fe(CN)_6)^{4-} \qquad \text{Ec. 40}$$

En la

Tabla *11*, se presentan las propiedades físicas y químicas del sistema utilizado en el estudio, incluyendo la temperatura, densidad del electrolito, viscosidad cinemática, y otros parámetros relevantes.

Tabla 11. Propiedades físico-químicas y condiciones operativas del electrolito empleado [225].

Propiedad	**Unidad**	**Valor**
Temperatura, T	K	≈298
Densidad del electrolito, ρ	$kg \cdot m^{-3}$	1098.5
Viscosidad cinemática del electrolito, v	$cm^2 \cdot s^{-1}$	9.56×10^{-3}
Coeficiente de difusión de ferricianuro, D_m	$m^2 \cdot s^{-1}$	6.4×10^{-10}
Número de Schmidt, Sc	-	1494
Caudal volumétrico, Qv	$L \cdot h^{-1}$	10–15
Concentración de $K_3Fe(CN)_6$	$mol \cdot L^{-1}$	1×10^{-3}
Concentración de $K_4Fe(CN)_6$	$mol \cdot L^{-1}$	1×10^{-2}
Concentración de Na_2CO_3	$mol \cdot L^{-1}$	1.0

Como se muestra en la Figura 39, el electrolito se almacenó en un depósito de 500 ml, cubierto con papel de aluminio para evitar reacciones inducidas por la luz, dado que el ferricianuro es fotosensible, aunque lo suficientemente estable para realizar experimentos durante varias horas sin cambios apreciables de concentración. Para garantizar la consistencia en cada medición, se utilizó disolución fresca. El electrolito fue recirculado entre la celda y el depósito mediante una bomba peristáltica (G928A, Grothen, China) a través de tubos de polietileno de ¼", con un caudal ajustable entre 10 y 15 $L \cdot h^{-1}$. Para mantener un flujo y presión estables en el sistema, se instaló un amortiguador de pulsaciones, además de un rotámetro que permitía medir el caudal de manera precisa. Antes de comenzar los experimentos, se calibró el control de velocidad de la bomba y se realizó una prueba hidráulica con agua al máximo caudal para asegurar la ausencia de fugas. La caída de presión en el circuito se midió utilizando un manómetro digital conectado a la entrada de la celda de flujo.

Por otro lado, la formación de óxidos en la superficie de los electrodos de grafito podría interferir con el flujo de corriente, afectando la precisión y repetibilidad de las mediciones de corriente

límite. Para minimizar este efecto, los electrodos se pulieron con lija de grano fino antes de cada medición, asegurando una superficie limpia y adecuada para los experimentos.

La Tabla 12 muestra las condiciones de entrada del fluido a cada uno de los canales, manteniéndose el caudal constante en todos ellos. Nótese que en este estudio, se utilizó un rango de caudales considerablemente mayor que el empleado en el estudio de hidrodinámica en las geometrías preliminares (**Publicación II** [222]**)**, donde se investigó el comportamiento hidráulico de la geometría biomimética. **La selección de este rango de caudales se realizó de forma deliberada para facilitar la comparación del campo de flujo propuesto respecto a estudios de transferencia de materia con otras geometrías que han sido publicados previamente en la bibliografía**, de manera que puedan ser utilizadas a posteriori en otras aplicaciones electroquímicas.

Tabla 12. Condiciones de entrada del fluido en los ensayos de transferencia de materia electroquímica.

	Unidad	**Rectangular**	**Serpenteado**	**Biomimético**
Caudal, *Q*	$m^3 \cdot s^{-1}$	$2.7 - 4.16 \cdot 10^{-6}$	$2.7 - 4.16 \cdot 10^{-6}$	$2.7 - 4.16 \cdot 10^{-6}$
Velocidad inicial, u_0	$m \cdot s^{-1}$	0.055-0.08	0.69-1.04	0.69-1.04
Reynolds, *Re*		235-353	1,592-2,388	1,592-2,388

Habitualmente, se emplean potenciostatos/galvanostatos para la determinación de la corriente límite. En este caso, se empleó una técnica alternativa, descrita por Cañizares y col. [226], que se basa en el uso de una fuente de alimentación sustituyendo el potenciostato. Esta aproximación destaca por su simplicidad, bajo coste y alta precisión de los resultados obtenidos y consiste en la aplicación de un voltaje constante a la celda por medio de la fuente de alimentación. Se midió la corriente resultante con un multímetro digital que registraba la corriente cada 5 s, enviando los datos a una aplicación en un PC para su análisis posterior. Se estableció un tiempo suficiente (>300 s) entre los cambios de voltaje para lograr un estado casi estacionario, determinando la corriente límite como el promedio de los últimos diez valores de corriente a un voltaje específico.

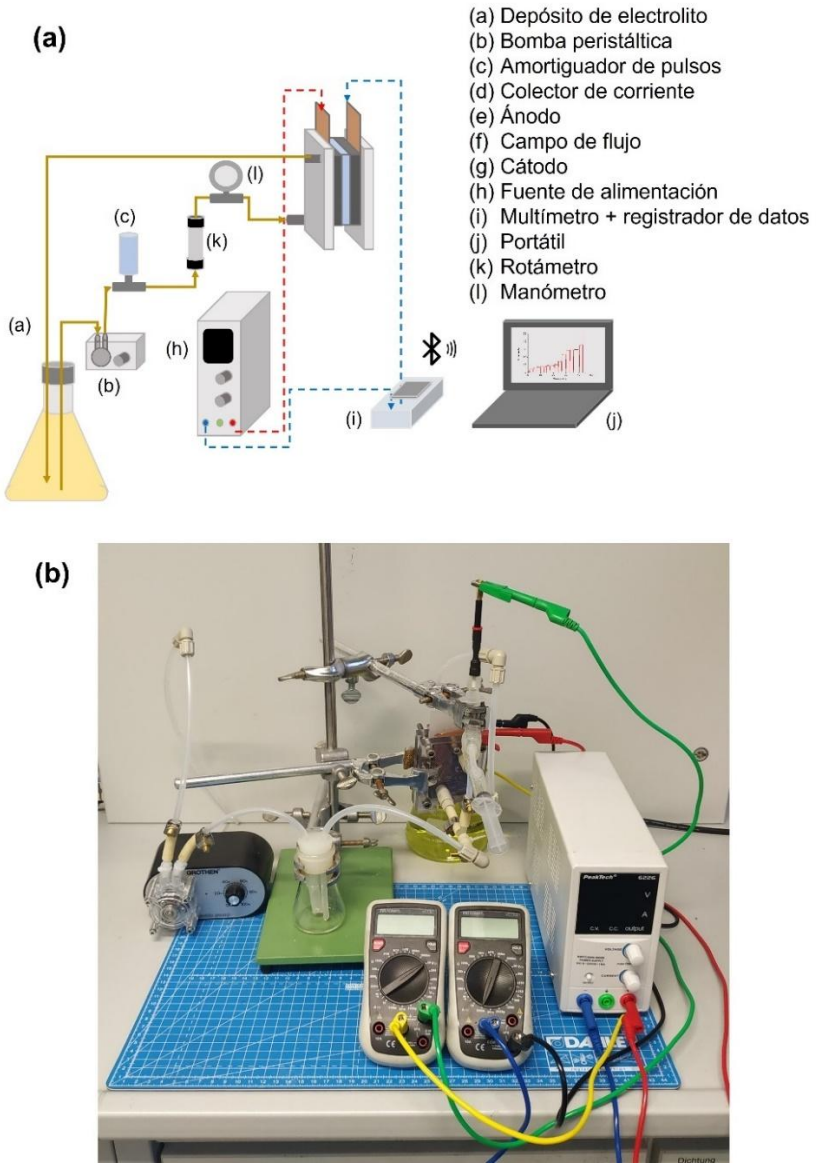


Figura 39. Montaje experimental para medición de corriente límite en celdas electroquímicas. (a) Esquema con los componentes. (b) Fotografía del dispositivo.

Asimismo, se determinó la pérdida de presión en cada geometría mediante un manómetro digital. Al investigar la pérdida de carga a caudales elevados, se estudia la situación más desfavorable para el canal biomimético. Se comprueba su aplicabilidad en electrocloración donde una mayor pérdida de presión podría resultar en un mayor requerimiento energético para mantener un caudal constante, lo que podría afectar negativamente a la eficiencia operativa y los costes de funcionamiento [227].

Además, se llevó a cabo una evaluación de la reproducibilidad de los experimentos, repitiendo dichos ensayos para la geometría de crecimiento diferencial a todos los caudales considerados. Los resultados mostraron que las diferencias en las corrientes límite medidas eran inferiores al 1%, lo que refleja la fiabilidad y consistencia de los datos obtenidos.

3.7. Electrocloración en la celda biomimética

Se llevaron a cabo una serie de ensayos para estudiar la electrocloración en la celda biomimética, y evaluar su efectividad en diversas condiciones. La metodología seguida se estructura en varias fases, que se resumen en la Figura 40. Cada una de estas etapas abordó diferentes aspectos del proceso de electrocloración, desde la identificación de variables críticas hasta la optimización de las condiciones operativas, aplicando finalmente la celda biomimética a la electrocloración de aguas sintéticas con composición real. En los siguientes subapartados se desarrollarán las condiciones experimentales para cada uno de los estudios.

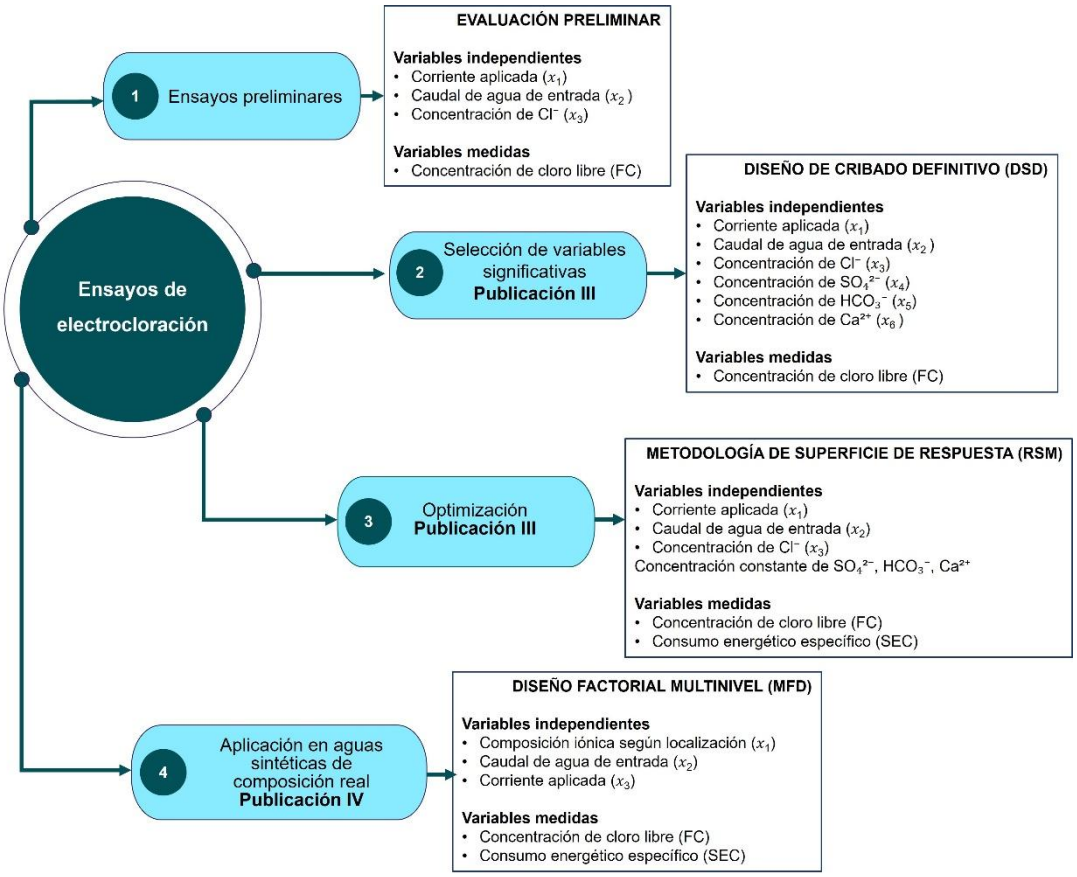


Figura 40. Esquema de los ensayos de electrocloración.

3.7.1. Ensamblaje de la celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada en los experimentos de electrocloración es idéntica a la presentada en los ensayos de transferencia de materia, empleando únicamente el canal de flujo biomimético (Figura 41). Ambas celdas comparten el mismo diseño y configuración, incluida la geometría del canal biomimético, lo que permite trasladar las conclusiones obtenidas en los ensayos de transferencia de materia electroquímica.

Se empleó grafito como ánodo (superficie activa del electrodo: 616 mm²) y, acero inoxidable 304 como cátodo (superficie activa del electrodo: 616 mm²). El grafito se utiliza en diversas

aplicaciones electroquímicas debido a su relativa abundancia, bajo coste y buena conductividad eléctrica. En el contexto de la electrocloración y la desinfección del agua, el coste es un factor crítico, especialmente en regiones con limitaciones de recursos. Los materiales como RuO_2, IrO_2 y BDD pueden ofrecer mejores prestaciones en términos de actividad catalítica y resistencia a la corrosión, pero su alto coste puede no justificar el incremento en la eficiencia para todas las aplicaciones. En cambio, el grafito representa un compromiso entre el rendimiento y el coste, siendo una elección pragmática para sistemas donde la economía es tan importante como la eficacia. Aunque el grafito puede corroerse bajo ciertas condiciones, especialmente a altas densidades de corriente o en presencia de ciertos químicos, su bajo coste permite reemplazar los ánodos con mayor frecuencia si es necesario. Esto puede ser una ventaja en términos de mantenimiento y operatividad a largo plazo.

El acero inoxidable ha sido utilizado por diferentes autores en aplicaciones de electrocloración [228,229], puesto que presenta una buena resistencia a la corrosión, durabilidad en ambientes reactivos y buena conductividad eléctrica. Además, el acero inoxidable es una opción más económica en comparación con otros materiales como el platino o el titanio recubierto con óxidos, siendo especialmente adecuado en aplicaciones donde el coste es una variable muy importante.

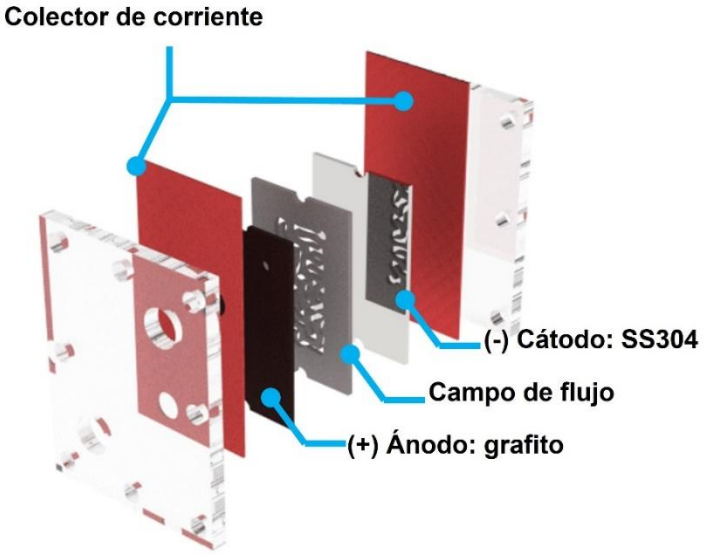


Figura 41. Celda electroquímica empleada en los ensayos de electrocloración.

3.7.2. Configuración experimental

Los reactivos utilizados para preparar el electrolito, como NaCl, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ y $Ca(OH)_2$, eran de grado reactivo (Sigma-Aldrich, Alemania) y se emplearon sin necesidad de purificación adicional. Se verificó que el pH inicial de todas las soluciones era aproximadamente 7, utilizando un medidor de pH METRIA M21 (Labbox, España), ya que el pH del agua potable debe situarse entre 6.5 y 8.5.

El montaje experimental fue equivalente en todos los estudios de electrocloración (Figura 42). Para cada ensayo, se dispensaron 60 ml de agua mediante una bomba de jeringa (KD Scientific, USA), con un rango de flujo de 100-400 $ml \cdot h^{-1}$. El agua tratada se recolectó en un vaso de precipitados de 100 ml, de donde se extrajeron muestras de 10 ml para el análisis de cloro libre. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente a 22 °C.

La concentración de cloro libre (FC) en el agua tratada se determinó utilizando el método estándar DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) (4500-Cl G) [230] en un fotómetro PoolLab 1.0 (Water-I.D., Alemania), que mide en un rango de 0.00 a 8.00 mg/L. Para ello, se añadió a cada muestra de agua de 10 mL una tableta reactiva de fotómetro DPD 1 (Lovibond, Alemania). El DPD reacciona con el cloro libre en el agua, cambiando el color de incoloro a rosa, y la intensidad del color es proporcional a la concentración de cloro disponible. El cambio de color resultante se midió a una longitud de onda de 546 nm. El análisis se realizó de forma inmediata después de tomar las muestras. En todos los experimentos, la concentración de cloro libre se midió por duplicado y se informó el valor promedio.

Antes de comenzar un nuevo experimento, se enjuagó el reactor electroquímico con al menos 100 ml de agua destilada y posteriormente se lavó con 60 ml de la solución de prueba. La corriente se suministró a los electrodos de la celda de flujo a través de una fuente de alimentación, y durante los experimentos, se monitorizaron en continuo la corriente y el voltaje de la celda.

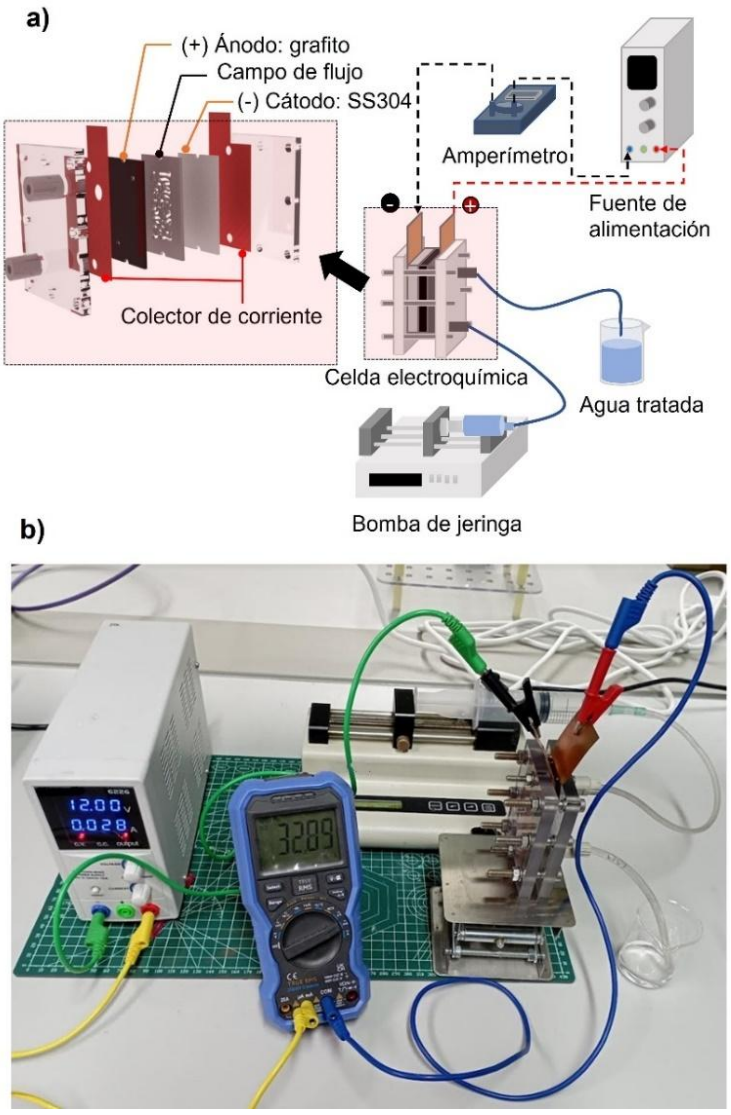


Figura 42. Configuración experimental del proceso de electrocloración (a) Esquema de los componentes (b) Fotografía de la configuración experimental real.

3.7.3. Ensayos preliminares

Se evaluó la influencia de diversos parámetros operativos en la producción de cloro libre (FC) para identificar las condiciones óptimas iniciales y proporcionar la base para estudios más detallados en los siguientes apartados. En estos ensayos, se investigaron los efectos de tres variables clave: la concentración de cloruros ($[Cl^-]$), el caudal de entrada (Q) y la corriente aplicada (I). El electrolito para cada experimento se preparó diluyendo NaCl de grado reactivo (Sigma-Aldrich, Alemania) en agua destilada para obtener concentraciones variables de cloruro. Se realizaron experimentos variando cada una de estas variables mientras se mantenían constantes las otras dos, de acuerdo a las condiciones que aparecen en la Tabla 13.

Tabla 13. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares.

Ensayo	**Concentración de cloruros, [Cl^-]**	**Caudal de entrada, *Q***	**Corriente aplicada, *I***
	$mg \cdot L^{-1}$	**$ml \cdot h^{-1}$**	**mA**
1	10	200	60
2	50	200	60
3	100	200	60
4	150	200	60
5	200	200	60
6	100	50	60
7	100	100	60
8	100	200	60
9	100	300	60
10	100	400	60
11	100	200	20
12	100	200	40
13	100	200	60
14	100	200	80
15	100	200	100

3.7.4. Selección de variables significativas y optimización

Se implementó el Diseño de Experimentos (DoE, por sus siglas en inglés de *Design of Experiments*) para la selección de variables significativas en la electrocloración y la optimización del proceso (**Publicación III** [231]). El DoE permitió obtener las variables que tienen un mayor impacto en la tasa de generación de cloro, y optimizar la respuesta. Este procedimiento reduce el número de experimentos necesarios al explorar múltiples variables y sus niveles simultáneamente, lo que ahorra tiempo y recursos. También proporciona modelos empíricos robustos que describen la relación entre las variables de entrada y la variable de salida, mejorando la capacidad de predicción y validación del sistema [232,233].

En la primera fase, se llevó a cabo un Diseño de Cribado Definitivo (DSD, por sus siglas en inglés de *Definitive Screening Design*) para identificar las variables más influyentes en el proceso de electrocloración. Este diseño permitió evaluar el impacto de factores clave como la corriente aplicada, el caudal de agua de entrada y las concentraciones de iones (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, y Ca^{2+}) en la producción de cloro libre (FC). El DSD es un DOE novedoso de tres niveles (codificados como -1, 0, +1) que ofrece ventajas sobre los diseños de cribado estándar, ya que permite la estimación de efectos principales, así como algunas interacciones de segundo orden y términos cuadráticos con un número pequeño de ejecuciones [234]. El número total de experimentos en el DSD (N) depende del número de variables (k) y corresponde a:

$$N = 2k + 1 \qquad \text{Ec. 41}$$

La relación entre las variables y la respuesta puede implicar interacciones de segundo orden, de acuerdo con:

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad \text{Ec. 42}$$

Donde, y es el valor de la respuesta para el DSD, x_i y x_j son variables independientes, b_0 es el término de desplazamiento, b_i es el coeficiente de los parámetros lineales, b_{ij} es el coeficiente para la interacción entre los parámetros, y b_{ii} es para la interacción de los términos cuadráticos. La Tabla 14 indica la nomenclatura para cada variable, así como los niveles para el experimento en unidades codificadas y no codificadas.

Tabla 14. Factores y niveles del experimento DSD de electrocloración.

Factor	**Unidad**	**Nivel**		
		-1	0	+1
x_1=[Cl^-]	mg·L^{-1}	25	137.5	250
x_2=[SO_4^{2-}]	mg·L^{-1}	50	150	250
x_3=[HCO_3^-]	mg·L^{-1}	50	150	250
x_4=[Ca^{2+}]	mg·L^{-1}	10	42.5	75
x_5=Caudal	ml·h^{-1}	100	250	400
x_6=Corriente	mA	30	55	80

En la segunda fase, se implementó la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés de *Response Surface Methodology*) para optimizar las condiciones operativas del proceso. Utilizando un diseño de superficie de respuesta Box-Behnken, se ajustaron los parámetros previamente identificados, con el objetivo de maximizar la eficiencia en la producción de cloro libre y minimizar el consumo energético específico (SEC).

La metodología de superficie de respuesta (RSM) comprende técnicas de optimización destinadas a ajustar los niveles de variables factoriales para lograr un valor de respuesta máximo o mínimo deseado. Por lo tanto, los parámetros más significativos del proceso de electrocloración obtenidos en el diseño de cribado anterior fueron sometidos a optimización. Se implementó un diseño de superficie de respuesta Box-Behnken. Éste es un diseño rotacional de segundo orden que se caracteriza por no incluir puntos de vértice, lo cual aumenta su eficiencia en términos del número de ensayos necesarios. Este diseño se construye a partir de combinaciones de niveles medios y extremos de las variables, lo que permite una exploración exhaustiva del espacio experimental sin necesidad de puntos factoriales completos. Esta característica es particularmente útil para evitar condiciones experimentales extremas o fuera del rango seguro de operación. En el diseño Box-Behnken, cada variable se estudia en tres niveles (-1, 0, +1) [235]. En otros estudios de electrocloración, también se ha utilizado la metodología de diseño experimental Box-Behnken para optimizar la producción de cloro activo en el proceso de electrocloración [236].

El número total de experimentos en el diseño Box-Behnken (N') depende del número de variables (k') y C_0 el número de repeticiones del punto central:

$$N' = 2k'(k' - 1) + C_0 \quad \text{Ec. 43}$$

La relación entre las variables y la respuesta puede implicar interacciones de segundo orden, de acuerdo con:

$$y' = b'_0 + \sum b'_i x_i + \sum b'_{ii} x_i^2 + \sum b'_{ij} x_i x_j \quad \text{Ec. 44}$$

Donde, y' es el valor de la respuesta para la optimización de la superficie de respuesta, xi y xj son variables independientes, b'_0 es el término de desplazamiento, b'_i es el coeficiente de los parámetros lineales, b'_{ij} es el coeficiente para la interacción entre los parámetros, y b'_{ii} es para la interacción de los términos cuadráticos [235].

Además de la determinación de cloro libre en cada experimento, se midió la energía requerida a partir del voltaje de la celda suministrado por una fuente de alimentación con un multímetro provisto de un registrador de datos. Dado que el voltaje oscilaba durante el experimento, se tomaron valores promedio para el cálculo del consumo de energía. Existen diferentes maneras de informar sobre el consumo de energía en tratamientos electroquímicos de agua, como la eficiencia de corriente. En este estudio, se consideró el Consumo Específico de Energía, *SEC* (Wh·(mg FC)$^{-1}$) de acuerdo a la definición de la IUPAC [237]:

$$SEC = \frac{I\ E_{celda}}{Q\ \Delta C} \quad \text{Ec. 45}$$

donde *I* es la corriente aplicada (A), E_{celda} es el voltaje de la celda (V), *Q* es el caudal de entrada de agua (L·h^{-1}) y ΔC es la concentración de cloro libre generada (mg·l^{-1}).

Se utilizó el software Minitab 19 tanto para el marco del diseño experimental como para los análisis estadísticos posteriores. La adecuación del modelo se evaluó mediante análisis de varianza (ANOVA). Se utilizaron el valor de R-cuadrado (R^2), el valor de R-cuadrado ajustado (R^2-*ajustado*), el valor de R-cuadrado predicho (R^2-*pred*) y el estadístico *F* para los parámetros investigados con el fin de determinar la precisión y el ajuste estadístico del modelo propuesto. La significancia estadística de todos los parámetros del modelo se determinó utilizando un nivel de probabilidad de 0.05 con un nivel de confianza del 95%. Las suposiciones de regresión se verificaron utilizando diversas técnicas de diagnóstico, como la comparación gráfica de los valores predichos y experimentales, un gráfico de probabilidad normal de los residuos estudentizados, un análisis continuo de errores en el gráfico de residuos estudentizados vs. valores predichos, y un gráfico de Box-Cox para determinar si eran necesarias transformaciones de potencia.

3.7.5. Electrocloración en aguas sintéticas con composición real

Se aplicó el proceso de electrocloración en la celda biomimética a aguas de composición real, replicando diversas condiciones hidrogeológicas de la región de Lagos, Nigeria (**Publicación IV**). Dichas composiciones están publicadas en el trabajo de Akoteyon y col (2017) [238]. Se seleccionaron cuatro localizaciones específicas para el estudio, cuya distribución se puede observar en la Figura 43.

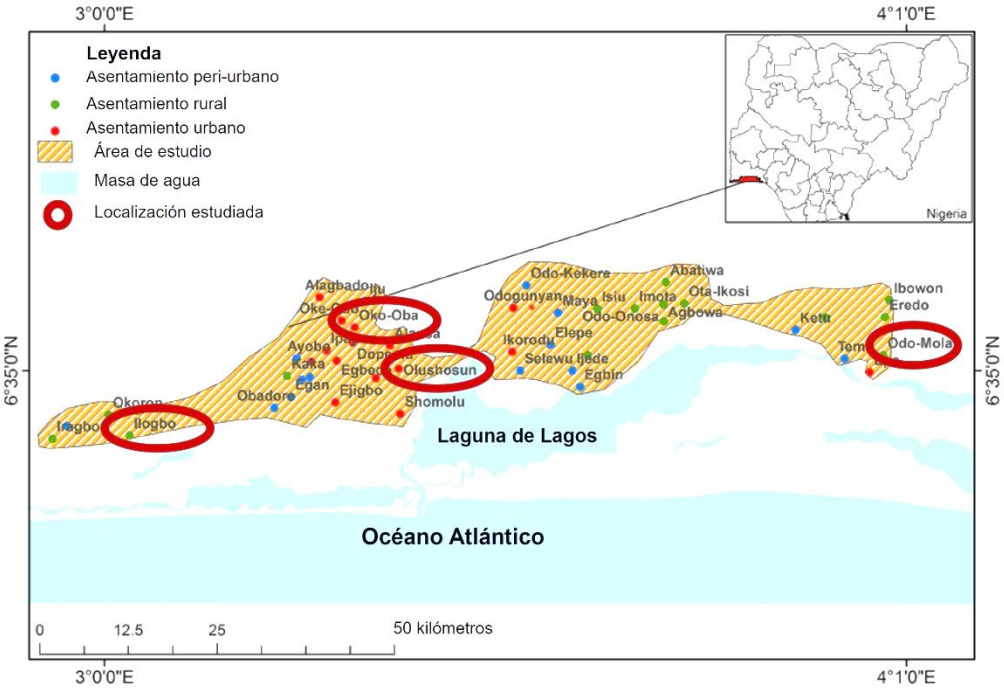


Figura 43. Distribución de asentamientos y ubicaciones del estudio de Akoteyon y col. en la región de Lagos, Nigeria. Rodeado en granate aparecen las localizaciones cuya composición se ha testeado en los experimentos MFD. Adaptado de [238].

La Tabla 15 detalla la composición iónica de las muestras de agua subterránea publicadas para estas ubicaciones durante la estación seca. El "tipo de agua" se refiere a la composición química del agua, que se clasifica según los principales cationes y aniones presentes en ella. Estos tipos pueden dar información sobre su origen, calidad y posibles usos. Los métodos más comunes para determinar y clasificar el tipo de agua basándose en su composición iónica incluyen el Diagrama de Piper, que utiliza triángulos para cationes y aniones proyectados en un rombo central para visualizar características globales [239]; el Diagrama de Stiff, que muestra composiciones iónicas mediante gráficos poligonales [240]; o el Diagrama de Schoeller, que traza concentraciones iónicas en un gráfico semi-logarítmico para comparar múltiples muestras [241].

Tabla 15. Composición iónica de las muestras de agua subterránea de diversas ubicaciones en la región de Lagos (Nigeria) durante la estación seca. Datos recogidos del estudio de Akoteyon y col. [238].

		A	**B**	**C**	**D**
Ubicación	Unidad	Odo-Mola	Olushosun	Oko-Oba	Ilogbo
$[Ca^{2+}]$	$mg \cdot L^{-1}$	4.0	61.0	50.0	2.8
$[Mg^{2+}]$	$mg \cdot L^{-1}$	4.0	11.0	10.0	0.58
$[Na^{+}]$	$mg \cdot L^{-1}$	7.56	41.54	45.3	53.37
$[K^{+}]$	$mg \cdot L^{-1}$	1.47	9.79	10.27	51.69
$[Cl^{-}]$	$mg \cdot L^{-1}$	24.0	128.8	146.0	144.0
$[HCO_3^{-}]$	$mg \cdot L^{-1}$	40	10	40	46
$[SO_4^{2-}]$	$mg \cdot L^{-1}$	2	9	8	4
Tipo de agua		Mixto	Ca-Mg-Cl-SO_4	Mixto	Na-K-Cl-SO_4

En este caso, se seleccionó la metodología de Diseño Factorial Multinivel (MFD, por sus siglas en inglés de *Multifactorial Design*) para dilucidar la influencia de las muestras de agua, el caudal y la corriente aplicada sobre la efectividad de la electrocloración. El MFD es una técnica que se utiliza cuando las variables independientes (factores) pueden tomar más de dos niveles. En este caso, se considera un diseño donde una de las variables (muestra de agua) tiene cuatro niveles y las otras dos tienen dos niveles cada una. Esta configuración permite analizar no solo los efectos individuales de cada factor sino también sus interacciones. Los niveles de los parámetros para cada factor se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Niveles experimentales de los factores considerados en el diseño factorial multinivel (MFD)

	Factores		
Nivel	x_1**=Localización**	x_2**=Caudal de agua,** Q	x_3**=Corriente aplicada,** I
	-	$ml \cdot h^{-1}$	**mA**
1	A	100	30
2	B	400	80
3	C	-	-
4	D	-	-

3.8. Escalado de la celda electroquímica

El objetivo de los ensayos de escalado fue demostrar la posibilidad de generación de una cantidad suficiente de cloro libre residual, ampliando el caudal de agua tratado. Se diseñó una celda con tres campos de flujo y se probó qué configuración de conexiones (monopolar, bipolar) era la más adecuada.

3.8.1. Selección de estrategia de escalado

Una vez estudiada la electrocloración en la celda unitaria, se buscó aumentar el caudal de agua tratada asegurando la producción de cloro libre suficiente. Para asegurar esta producción de cloro, se debía mantener el mismo tiempo de residencia del agua en el interior del reactor respecto a la

celda de original. Existen varias estrategias de escalado que pueden ser implementadas (Figura 44), cada una con sus propias ventajas y desafíos.

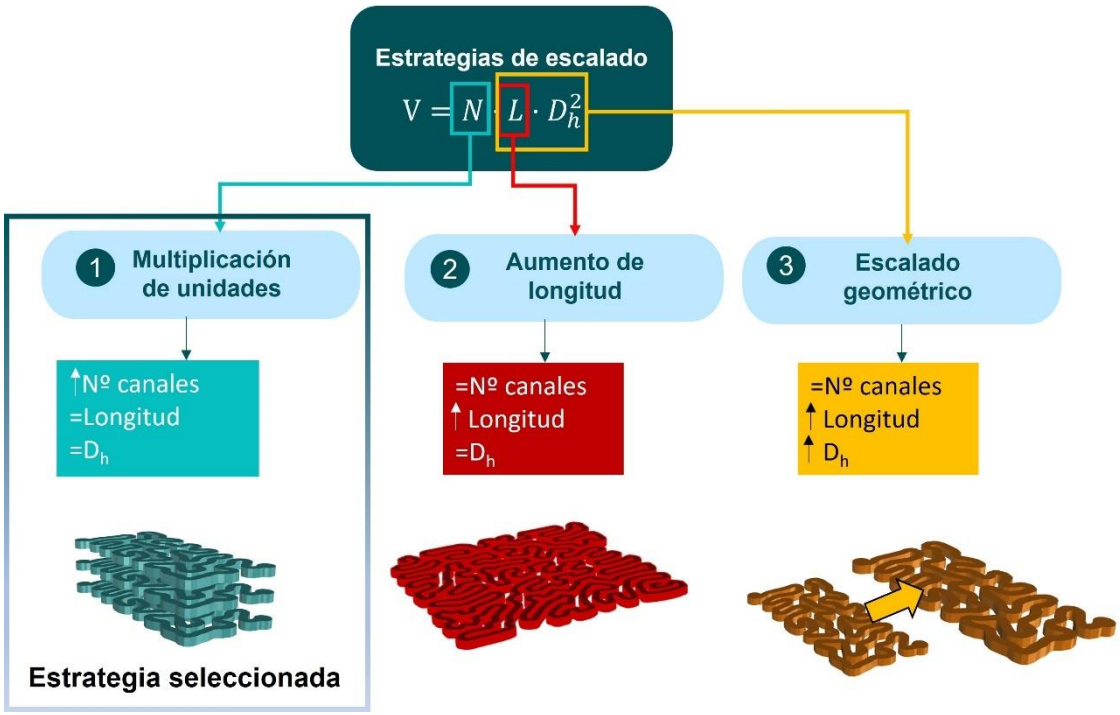


Figura 44. Estrategias de escalado del microrreactor biomimético.

La multiplicación de unidades, o "*numbering up*", implica el aumento de campos de flujo canales en paralelo sin alterar las dimensiones originales del canal (anchura, altura y longitud). Esta estrategia es útil para mantener las condiciones de operación y las características de flujo constantes en cada canal. Al multiplicar el número de unidades, se puede aumentar la capacidad de procesamiento de manera lineal. Esta técnica es frecuentemente utilizada en la industria debido a su simplicidad y eficacia en aumentar la producción sin necesidad de rediseñar el sistema de reacción.

El aumento de longitud del canal, consiste en extender la longitud de los canales de reacción mientras se mantiene constante la sección transversal [242]. Esta estrategia permite incrementar el caudal de agua de entrada manteniendo el mismo tiempo de residencia. Sin embargo, esta técnica puede estar limitada por la caída de presión y la necesidad de un mayor espacio físico para acomodar los canales más largos.

El escalado geométrico implica ajustar proporcionalmente todas las dimensiones del sistema, incluyendo la longitud, el diámetro hidráulico y la altura del canal. Este método asegura que las proporciones y la forma del canal se mantengan constantes. En el escalado geométrico, las dimensiones del canal se incrementan de manera proporcional utilizando un factor de escala (α), lo que permite mantener la similitud entre la celda original y la escalada.

En esta investigación, se ha seleccionado la estrategia de multiplicación de unidades debido a su capacidad para mantener las características de flujo similares a las de la celda unitaria. La escalabilidad de esta técnica permite aumentar la capacidad de tratamiento sin rediseños complejos ni impactos significativos en la presión operativa. No obstante, en futuros estudios, se pueden explorar las otras vías de escalado mencionadas para evaluar su viabilidad y potencial optimización del sistema. En la Tabla 17, se muestran los parámetros principales de la celda escalada.

Tabla 17. Parámetros de escalado de la celda biomimética

	Unidad	**Multiplicación de Unidades**
Caudal por unidad, *Q*	$m^3 \cdot s^{-1}$	$9.259 \cdot 10^{-8}$
Volumen por unidad, *V*	m^3	$1.244 \cdot 10^{-6}$
Longitud del canal, *L*	m	0.311
Altura del canal/Espacio interelectródico, *S*	mm	2
Anchura del canal, *B*	mm	2

3.8.2. Modelo hidrodinámico

Se formuló un modelo hidrodinámico para la celda escalada mediante el software COMSOL Multiphysics. Las ecuaciones utilizadas para el modelo fueron las de flujo laminar junto con las de transporte de especies diluidas, las cuales se explicaron en detalle en el Capítulo 3.4. Estos estudios ayudaron a entender cómo los cambios en la escala afectan al comportamiento fluidodinámico. Asimismo, se determinó en COMSOL la Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) aplicando una inyección instantánea de un trazador (NaCl, 1M), a partir de las ecuaciones mencionadas en ese mismo capítulo. La Tabla 18 muestra los parámetros utilizados en la simulación fluidodinámica.

Tabla 18. Parámetros empleados en la simulación fluidodinámica de la celda escalada.

	Unidad	**Valor**
Caudal, *Q*	$m^3 \cdot s^{-1}$	$2.78 \cdot 10^{-7}$
Velocidad de entrada, u_0	$m \cdot s^{-1}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$
Número de Reynolds, *Re*	-	88
Densidad, ρ	$kg \cdot m^{-3}$	1000
Viscosidad, μ	Pa·s	0.001
Concentración inicial de trazador, c_0	$mol \cdot L^{-}1$	1
Coeficiente de difusión del trazador, *D*	$m^2 \cdot s^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$

3.8.3. Ensamblado de celdas escaladas

En el diseño y operación de celdas electroquímicas, las conexiones eléctricas juegan un papel importante en la eficiencia del sistema. Existen dos tipos principales de conexiones eléctricas en stacks de reactores electroquímicos: monopolares y bipolares.

En una conexión monopolar, cada electrodo está conectado directamente a la fuente de alimentación. Esto significa que cada electrodo recibe la misma diferencia de potencial directamente desde la fuente de corriente directa. Las conexiones monopolares son relativamente simples de implementar y controlar, ya que cada electrodo puede ser monitorizado y ajustado individualmente. En contrapartida, este tipo de configuración puede volverse complicado y costoso a medida que se escala el sistema, debido a la necesidad de múltiples conexiones directas a la fuente de alimentación.

Las conexiones bipolares, por otro lado, se utilizan para simplificar el diseño y reducir el número de conexiones directas a la fuente de alimentación. En una configuración bipolar, solo los electrodos en los extremos de la pila de reactores están conectados a la fuente de alimentación, mientras que los electrodos intermedios actúan como electrodos bipolares. Esto significa que cada electrodo intermedio funciona como el cátodo para una celda y el ánodo para la siguiente [243]. Esta configuración permite una distribución más uniforme de la corriente a lo largo del reactor y reduce la complejidad de las conexiones.

En esta investigación, se ensamblaron dos sistemas de celdas, uno con conexiones monopolares y otro con conexiones bipolares, con el objetivo de evaluar su eficiencia, tal y como se muestra en la Figura 45. En la celda monopolar, se rediseñaron los electrodos para permitir la adaptación de conexiones eléctricas individuales a cada uno de ellos. Este rediseño incluye la implementación de terminales específicos para cada electrodo, asegurando un contacto eléctrico eficiente.

En la celda bipolar, únicamente se realizó la conexión eléctrica en los colectores de corriente, equipados con colectores de corriente fabricados en malla de acero inoxidable. En las conexiones bipolares, es importante asegurarse de que los colectores de electrolito distribuyan el flujo de manera uniforme a través de cada electrodo y de toda la pila. Si hay fugas de electrolito a través de los electrodos unidos o a través de los colectores externos, pueden surgir problemas de corrosión, pérdida de eficiencia energética, distribución desigual de la tasa de reacción y reducir la vida útil de los electrodos [244]. Por ello, se realizó un sello alrededor de los orificios de los electrodos que atraviesa el electrolito con resina epoxy.

En ambos casos, se utilizaron placas compresoras de metacrilato provistas de orificios para insertar tornillos de acero inoxidable para compactar la celda. Estas placas también contaban con

un orificio de entrada o salida del electrolito a través de conexiones *luer-lock* para tubo de ¼". Asimismo, los campos de flujo biomiméticos contaban con el mismo diseño que el presentado anteriormente en los Capítulos 3.6 y 3.7.

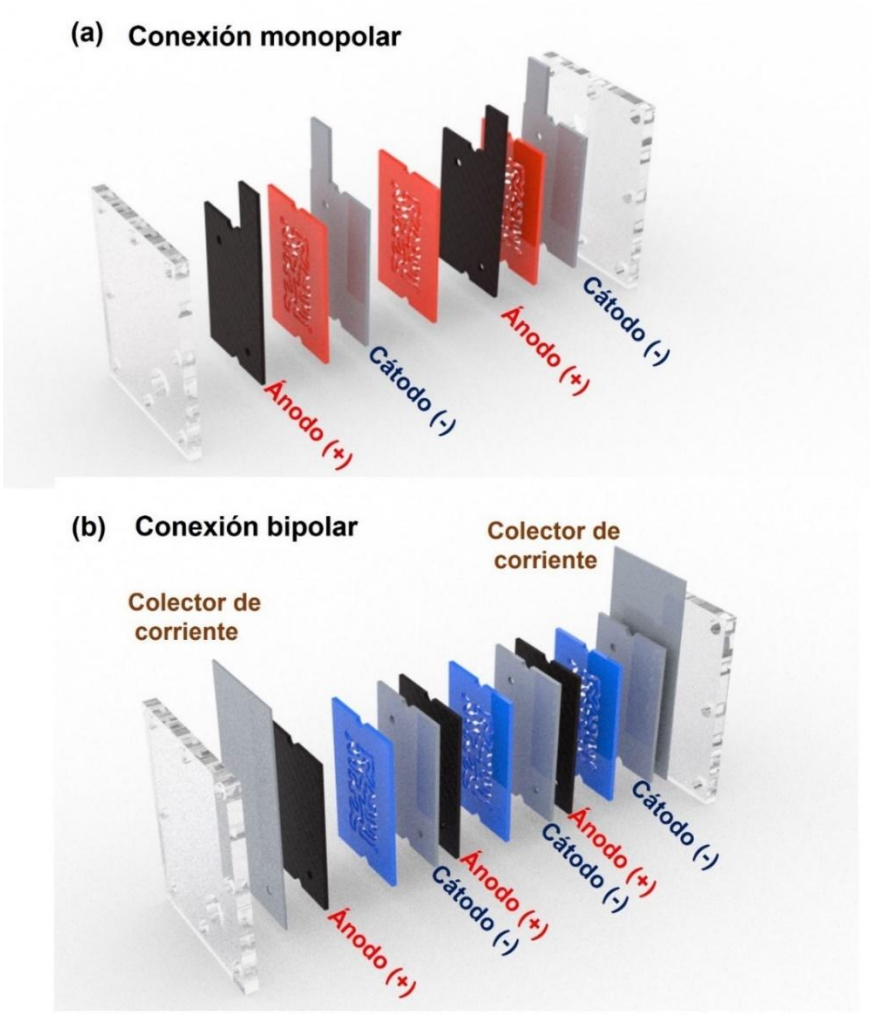


Figura 45. Esquema de la celda electroquímica (a) conexión monopolar (b) conexión bipolar.

3.8.4. Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) experimental

Para determinar la distribución de tiempos de residencia (DTR) en la celda escalada, se empleó el método de medida de la conductividad propuesto previamente en bibliografía [245–247]. Se inyectó un volumen de 0.1 ml de una disolución 1 M de NaCl, utilizando una jeringa de 1 ml, mientras se mantenía un caudal de agua constante (1 $L \cdot h^{-1}$) a través de una bomba peristáltica (Grothen G328), cuyos caudales fueron previamente calibrados. Se monitorizó el cambio en la conductividad de la solución en función del tiempo a la salida de la celda electroquímica mediante un conductímetro (COND 50 VIOLAB, XS, España).

La concentración de NaCl, c' ($mol \cdot L^{-1}$) con el tiempo se calculó empleando la Ec. 53, que se basa en la conductividad eléctrica, σ_{cond} ($mS \cdot cm^{-1}$), obtenida a través de una calibración multipunto con

soluciones NaCl. Por otro lado, la concentración efectiva del trazador, c (mol·L^{-1}) en el instante t se determinó utilizando la Ec. 47, descontando los efectos de la conductividad de fondo del agua, c_0, (mol·L^{-1}), tal y como se indica en la Ec. 48, donde σ_0 (mS·cm^{-1}) representaba la conductividad en t = 0 (es decir, en el momento de la inyección del trazador).

$$c' = 99.242 \cdot \sigma_{cond} + 0.1497 \quad \text{Ec. 46}$$

$$c = c' - c_0 \quad \text{Ec. 47}$$

$$c_0 = 99.242 \cdot \sigma_0 + 0.1497 \quad \text{Ec. 48}$$

Los datos obtenidos permitieron trazar la curva de concentración frente al tiempo, a partir de la cual se calculó la función de distribución de tiempos de residencia, $E(t)$ (s^{-1}) y el tiempo de residencia medio, t_{medio} (s), de acuerdo con las ecuaciones introducidas en el Capítulo 3.4.4.

Sin embargo, los datos de la distribución de tiempos de residencia (RTD) obtenidos de un experimento de respuesta de pulso se ven afectados por la manera en que el trazador es inyectado y detectado. El volumen interno y la forma de los sistemas de inyección y detección pueden distorsionar la señal del trazador, alterando los resultados de la RTD. En este caso, la cámara del detector de conductividad provoca un ensanchamiento en el flujo.

Para obtener la curva correspondiente únicamente al reactor, y no a la suma del reactor más el detector, se utilizó un método matemático propuesto por Gutiérrez y col (2010) basado en la convolución de señales [248], que ayuda a ajustar el modelo de distribución de tiempos de residencia y corregir los efectos de la distorsión. La imagen muestra un procedimiento para corregir la distorsión de la curva de distribución de tiempos de residencia (RTD) causada por el sistema de detección en cuatro pasos principales.

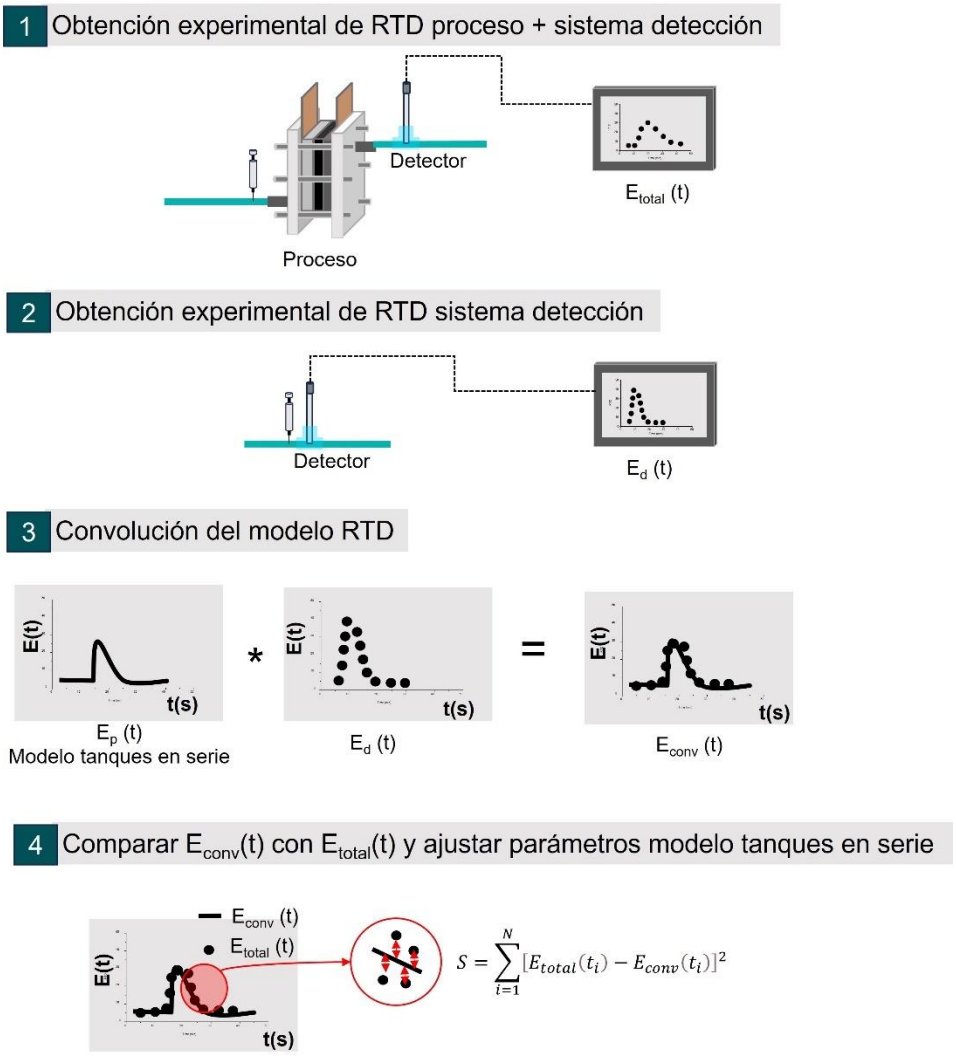


Figura 46. Método de adaptación del modelo de distribución de tiempos de residencia (RTD) a los resultados experimentales, considerando las alteraciones en la señal provocadas por el sistema de detección.

El procedimiento comienza obteniendo los datos experimentales de la distribución de tiempos de residencia (RTD) del proceso. Para ello, se realiza un experimento de pulso en el cual se introduce un trazador en el sistema y se mide la concentración a lo largo del tiempo en la salida. Los datos experimentales de la curva $E_{total}(t)$ muestran la respuesta del proceso más el sistema de detección.

A continuación, es necesario determinar la RTD específica del sistema de detección. Para ello, se lleva a cabo un experimento separado en el que se inyecta el trazador directamente en la entrada del sistema de detección, y se mide su respuesta a través del tiempo. El resultado es la curva $E_d(t)$, que describe cómo el sistema de detección altera la señal del trazador.

Finalmente, para corregir estas distorsiones, se aplica un modelo convolutivo que combina el modelo del proceso original $E_p(t)$ con el modelo del sistema de detección $E_d(t)$. Esta convolución da lugar a una curva ajustada $E_{conv}(t)$. La curva del reactor $E_P(t)$ se modeló utilizando la

aproximación de tanques en serie. Este enfoque representa el sistema como una serie de tanques completamente mezclados, donde cada tanque tiene un volumen determinado y el fluido que entra a un tanque se mezcla de manera instantánea y completa antes de pasar al siguiente tanque.

En este modelo, el número de tanques en serie (*N*) determina la forma de la curva. A medida que aumenta *N*, el sistema se aproxima más a un flujo pistón ideal, mientras que con un número bajo de tanques el sistema se asemeja más a un flujo completamente mezclado. Matemáticamente, la función de respuesta Ep(t) para un modelo de N tanques en serie sigue la ecuación [204]:

$$E_p(t) = \frac{1}{t_m}\left(\frac{t}{t_m}\right)^{N-1}\frac{N^N}{(N-1)!}\exp\left(-\frac{t}{t_m}N\right) \quad \text{Ec. 49}$$

La convolución de las dos funciones $E_p(t)$ y $E_d(t)$ se define como:

$$E_{conv}(t) = \int_0^t E_p(\tau)\cdot E_d(t-\tau)d\tau \quad \text{Ec. 50}$$

Donde τ (s) es una representa una variable de integración temporal. La expresión discreta de esta ecuación, considerando que los valores están tomados en intervalos de tiempo Δt, se puede expresar como:

$$E_{conv}(t_i) = \Delta t\cdot\sum_{j=1}^{i} E_p(t_j)\cdot E_d(t_{i-j+1}) \quad \text{Ec. 51}$$

El objetivo es ajustar *N* y t_m del modelo $E_p(t)$ de forma que la convolución $E_{conv}(t)$ se asemeje lo máximo posible a la señal experimental $E_{total}(t)$. Para ello, se utiliza el método de mínimos cuadrados, que busca minimizar la diferencia entre la señal experimental $E_{total}(t)$ y la señal calculada $E_{conv}(t)$ en cada punto de tiempo *t*. El error cuadrático, *S* (s^{-2}), entre la señal experimental y la señal convolucionada se calcula como:

$$S = \sum_{i=1}^{N}[E_{total}(t_i) - E_{conv}(t_i)]^2 \quad \text{Ec. 52}$$

3.8.5. Ensayos de electrocloración en la celda escalada

Para los ensayos de electrocloración, se dispensó agua desionizada a la que se añadió NaCl de grado reactivo (Sigma-Aldrich, Alemania) de concentración 5 mM a través de una bomba peristáltica (Grothen G328), con un caudal de 1 $L\cdot h^{-1}$. En cada experimento, se impusieron voltajes crecientes a través de una fuente de alimentación, en un rango de 5 a 10 V para la celda monopolar y de 14 a 22 V para la celda bipolar. Para cada uno de estos voltajes, se recogieron al menos 10 datos de la evolución de corriente generada durante el experimento. Asimismo, el agua tratada en cada ensayo se recolectó en un matraz de 250 ml, de donde se extrajeron muestras de

10 ml para analizar por duplicado el cloro libre, de acuerdo con el procedimiento presentado en el Capítulo 3.7. Antes de cada nuevo experimento, se enjuagó el reactor electroquímico con al menos 200 ml de agua desionizada y luego con 100 ml de la solución de prueba. Los experimentos se realizaron a una temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C. Para garantizar la reproducibilidad de los resultados, los experimentos en la celda bipolar y monopolar se realizaron por duplicado, comprobando que no existían diferencias significativas en cuanto al cloro libre generado y al valor de corriente del sistema.

3.9. Análisis tecnoeconómico

Para evaluar la viabilidad económica del sistema de electrocloración biomimético aplicado a la desinfección descentralizada de agua, se llevó a cabo un análisis tecnoeconómico preliminar siguiendo el enfoque propuesto por Atrashkevich y col. (2024) [219].

La evaluación consideró todos los gastos asociados, incluyendo detalles de los equipos y parámetros operativos utilizados en el estudio. Esta evaluación económica es simple pero adecuada para determinar la viabilidad del concepto en las primeras etapas del desarrollo tecnológico.

Para evaluar la eficiencia de costos a lo largo de la vida útil de los sistemas, se utilizó el método del costo nivelado del agua (LCOW). Este método calcula el costo nivelado como la suma descontada de los costos totales durante la vida útil del sistema, dividida por la suma descontada del volumen de agua tratada. El LCOW se expresa en términos de costo por unidad de volumen tratado, como €·m^{-3}. La ecuación utilizada para este cálculo es:

$$LCOW = \frac{\sum_{t=0}^{n} \frac{C_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=0}^{n} \frac{Q_t}{(1+r)^t}} \quad \text{Ec. 53}$$

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

4.1. Diseño biomimético del canal de flujo

La Figura 47 representa el proceso seguido desde el planteamiento del problema técnico hasta la consecución del canal de flujo final, siguiendo el procedimiento biomimético impulsado por problemas o *Technology Pull*. A continuación, se proporcionan los detalles de cada una de las etapas.

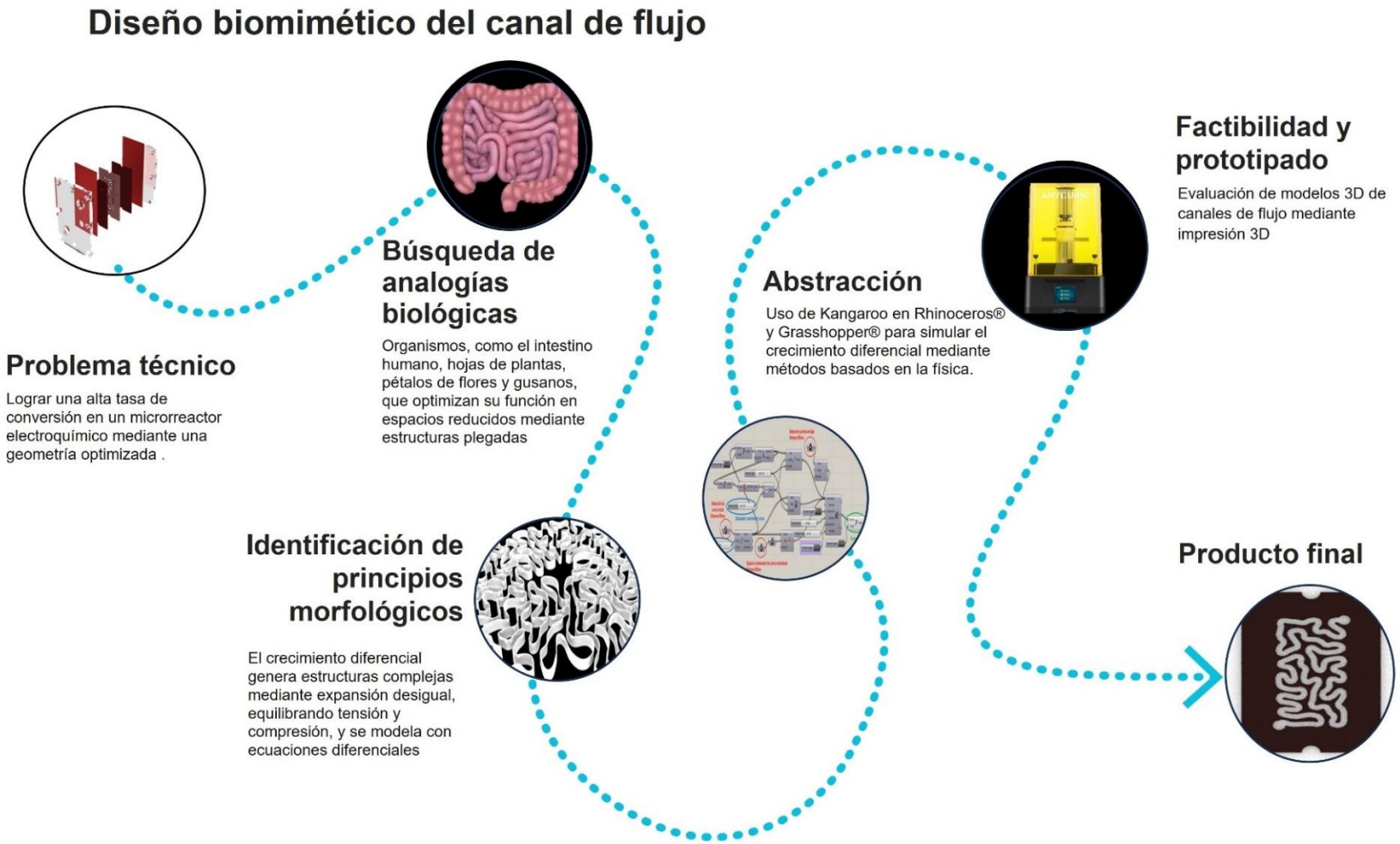


Figura 47. Proceso de diseño biomimético del canal de flujo.

- **Problema técnico**

El desafío técnico en este proceso radica en lograr una alta tasa de conversión por paso dentro de un microrreactor electroquímico. La conversión (X) en los reactores que se aproximan al modelo ideal de flujo pistón está relacionada con la longitud de dicho canal. Asimismo, es importante que la geometría optimizada promueva una mezcla radial efectiva para facilitar el acceso de los reactivos a los electrodos, en especial en escenarios donde las concentraciones de reactivos son muy reducidas. Para contrarrestar la estratificación característica del flujo laminar y perturbar la capa límite que inhibe la transferencia de materia, se busca un diseño que genere microturbulencias y mejore el contacto entre los reactivos y los electrodos, maximizando así la eficiencia del proceso electroquímico. Todo ello, minimizando el espacio ocupado para que los reactores sean lo más compactos posible y, por tanto, presenten una alta relación de ocupación de la superficie del electrodo.

- **Búsqueda de analogías biológicas**

Se han identificado diferentes organismos en la naturaleza que optimizan su función en espacios reducidos, tales como el intestino humano, el cual se asemeja a un tubo estrecho y plegado capaz de acomodar una longitud de entre seis y siete metros en un volumen mínimo. Estos patrones también se observan en una variedad de hojas de plantas y pétalos de flores, así como en ciertos tipos de gusanos o lombrices que emplean configuraciones similares para la movilidad o el desempeño de funciones vitales [249]. La Figura 48 ilustra algunos ejemplos de estos organismos.



Figura 48. Ejemplos de geometrías con crecimiento diferencial en la naturaleza. Adaptado de Publicación I [200].

- **Identificación de principios morfológicos**

El principio morfológico que rige a las estructuras biológicas mencionadas es el **crecimiento diferencial**, que se define como un proceso de expansión volumétrica con velocidad e intensidad espacialmente desiguales [250]. Es por tanto un proceso dinámico: implica una compleja interacción entre factores genéticos, bioquímicos y mecánicos que varían en espacio y tiempo.

Desde un enfoque estructural, estos fenómenos se relacionan con inestabilidades que resultan en torsiones, bucles, pliegues y arrugas.

A lo largo de procesos evolutivos de desarrollo, patológicos o de adaptación ambiental, cada una de las regiones del organismo biológico puede experimentar tasas de crecimiento diferentes. El crecimiento diferencial establece una interacción equilibrada entre fuerzas de tensión y compresión, siendo de vital importancia para la funcionalidad biológica. Por ejemplo, en fisiología vegetal, se observan los pecíolos de plantas como el apio o el ruibarbo, donde la superficie externa crece más lentamente y está sometida a compresión, en contraste con un núcleo interno en tensión que crece más rápidamente [251].

El crecimiento diferencial puede darse en una, dos o tres dimensiones. En una dimensión, que es la expresión más simple y la que se utilizará en esta tesis doctoral, el concepto de crecimiento diferencial se puede modelar utilizando la tasa de cambio de una longitud respecto al tiempo. Matemáticamente, esto se expresa mediante una ecuación diferencial donde la derivada de la longitud con respecto al tiempo es una función de la longitud misma y, potencialmente, de otros factores [252].

$$\frac{dL}{dt} = f(L,t) \qquad \text{Ec. 54}$$

Donde L es la longitud (m) en el tiempo t *(s)*, dt/dL representa la tasa de cambio de la longitud con el tiempo ($m \cdot s^{-1}$), y $f(L,t)$ es una función que describe cómo la tasa de crecimiento cambia dependiendo de la longitud actual y el tiempo. No obstante, en un sistema biológico esta función podría depender de factores como recursos disponibles, condiciones ambientales, o regulaciones hormonales que afectan el crecimiento. Para generar una ecuación completa, se podría seleccionar un número arbitrario de variables, como por ejemplo el peso de un animal al nacer, su tasa metabólica basal, el tamaño de su extremidad posterior, y luego formular una hipótesis sobre la relación entre el crecimiento y estos factores [253].

- **Abstracción**

La modelización de un sistema biológico es compleja. Por ello, se requieren aproximaciones que representen únicamente los detalles necesarios para el fin para el que se construye el modelo [254]. Existen diferentes vías de modelización del comportamiento de crecimiento diferencial. D'Arcy Thompson, en su libro "*On Growth and Form*", fue uno de los pioneros en utilizar la matemática para describir cómo las formas de diferentes especies están relacionadas entre sí. Su "teoría de transformaciones" permitía comparar formas de diferentes organismos o de un mismo organismo en diferentes etapas de su desarrollo [255]. Lindenmayer introdujo un formalismo matemático llamado "sistemas L" para describir cómo las estructuras lineales y ramificadas se

desarrollan a nivel celular. Estos sistemas permitieron modelar el crecimiento de hojas, inflorescencias y patrones filotácticos (cómo se organizan las hojas alrededor de un tallo). Este trabajo mostró cómo la información genética y las interacciones celulares determinan la forma final de la planta [256]. Kennaway y Coen (2019) describieron una forma de entender cómo los tejidos biológicos crecen y toman forma en tres dimensiones, usando un método de elementos finitos. Este método funciona como un rompecabezas en el que el tejido se divide en pequeñas piezas conectadas, y se calcula cómo cada pieza crece y se deforma en distintas direcciones [257].

Una forma de recrear estas geometrías es mediante métodos computacionales basados en la física. En este caso, se utilizó el complemento Kangaroo para el software de diseño Rhinoceros y Grasshopper, que contiene algoritmos que permiten simular algunas características del comportamiento de materiales y objetos del mundo real, entre ellas las formas de crecimiento diferencial [258]. En el Capítulo 3.3, se detalló la construcción del algoritmo de crecimiento diferencial en Grasshopper.

- **Factibilidad y prototipado**

Finalmente, en la etapa de factibilidad y prototipado se evaluaron los criterios necesarios para convertir el modelo 3D en una estructura de canales de flujo que se pudiera utilizar en un sistema electroquímico real. Utilizando tecnologías avanzadas como la impresión 3D, se fabricaron prototipos de estos diseños, lo cual permite una rápida iteración y ajuste de detalles críticos antes de la producción en masa. En la selección de materiales, se tuvo en cuenta que pudieran mantener las propiedades mecánicas y químicas necesarias bajo condiciones operativas reales.

Los resultados de estas pruebas permitieron el refinado de las geometrías de los canales. Este proceso iterativo se realizó hasta que los prototipos cumplieron con los criterios de rendimiento establecidos. Una vez validados los prototipos, el paso siguiente es el escalado del diseño. Este proceso incluye la planificación detallada de la producción a mayor escala, evaluando costes, recursos necesarios y logística. El objetivo es asegurar que la transición del prototipo al producto final sea técnicamente factible y económicamente viable, sin comprometer la calidad ni la funcionalidad del diseño. Además, se consideraron aspectos de sostenibilidad e impacto ambiental para asegurar que el diseño final no solo sea efectivo sino también responsable desde un punto de vista ecológico.

Los resultados de la modificación del número de divisiones iniciales de la curva aparecen en la Figura 49. Al aumentar el número de divisiones (nodos) de la curva inicial, la curva puede crecer a partir de más puntos, resultando en un aumento de la longitud total (Figura 49 (a)). Para la misma curva inicial y superficie de crecimiento, existe un aumento en la longitud de la curva final con respecto a los nodos iniciales de acuerdo con un ajuste lineal, como se muestra en la Figura

49 (b). Por tanto, la curva generada puede adaptarse fácilmente a las necesidades de longitud de un sistema electroquímico en específico. No obstante, es necesario tener en cuenta el espesor que se desea proporcionar a dicha curva, que coincidirá con el diámetro del canal, para evitar intersecciones entre las curvas de este.

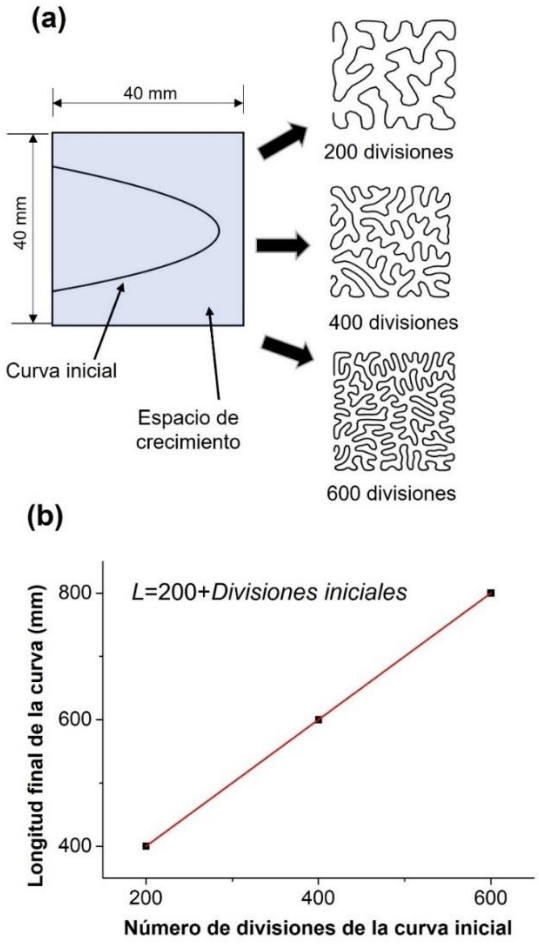


Figura 49. Diseños iniciales de la geometría de crecimiento diferencial. (a) Curvas generadas en función del número de divisiones de la curva inicial (b) Longitud de curva generada dependiendo del número de divisiones de la curva inicial. Adaptado de Publicación I [200].

Se realizó una comparación de la superficie total de ocupación canal para distintas geometrías en condiciones idénticas de diámetro hidráulico (Figura 50). Los resultados muestran que el canal con mayor superficie total de ocupación es el canal de crecimiento diferencial, con una tasa del 80.5%, seguido por el canal serpenteado con un 64.6%, el canal espiral con 53.3% y finalmente el canal Hilbert con 51.5%. Por tanto, se demostró que la forma y la dirección del crecimiento diferencial permiten una mayor eficiencia en la utilización del espacio disponible frente a otras geometrías ya estudiadas.

El uso de la geometría de crecimiento diferencial ofrece un gran potencial en aplicaciones que van más allá del campo de aplicación de esta tesis doctoral. Esta nueva geometría podría

introducirse en áreas como las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés de *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)

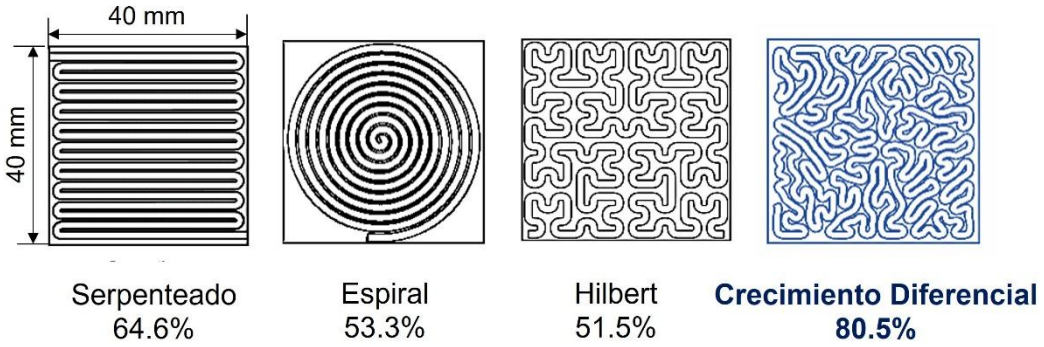


Figura 50. Comparativa de ocupación de superficie para distintos diseños de canales para microreactores electroquímicos. Adaptado de Publicación I [200]

4.2. Estudios hidrodinámicos en geometrías preliminares

4.2.1. Velocidad y presión

La Figura 51 muestra el corte transversal en el centro del canal de las simulaciones en COMSOL Multiphysics de diferentes diseños de curvas, en las que se ha variado tanto la longitud como el diámetro hidráulico del canal. En todas ellas se ha mantenido la misma velocidad de entrada del fluido (u_0=0.03 m·s^{-1}). Se observa que ambos parámetros afectan de manera significativa los gradientes de velocidad. En canales con mayor longitud, el número de curvas pronunciadas en el canal es mayor, por lo que el fluido tiene más oportunidad para desarrollar un perfil de velocidad con mayores variaciones. Las interacciones entre las capas de fluido y las paredes del canal provocan aceleraciones, especialmente en regiones donde la geometría cambia abruptamente. Esta aceleración local resulta en gradientes de velocidad más pronunciados.

Por otra parte, un mayor D_h reduce la fricción relativa entre el fluido y las paredes del canal, permitiendo un aumento de la velocidad del fluido. Las áreas de alta velocidad se hacen más evidentes en las curvas debido a la menor resistencia y la capacidad del flujo para redistribuirse de forma más rápida en respuesta a la geometría del canal.

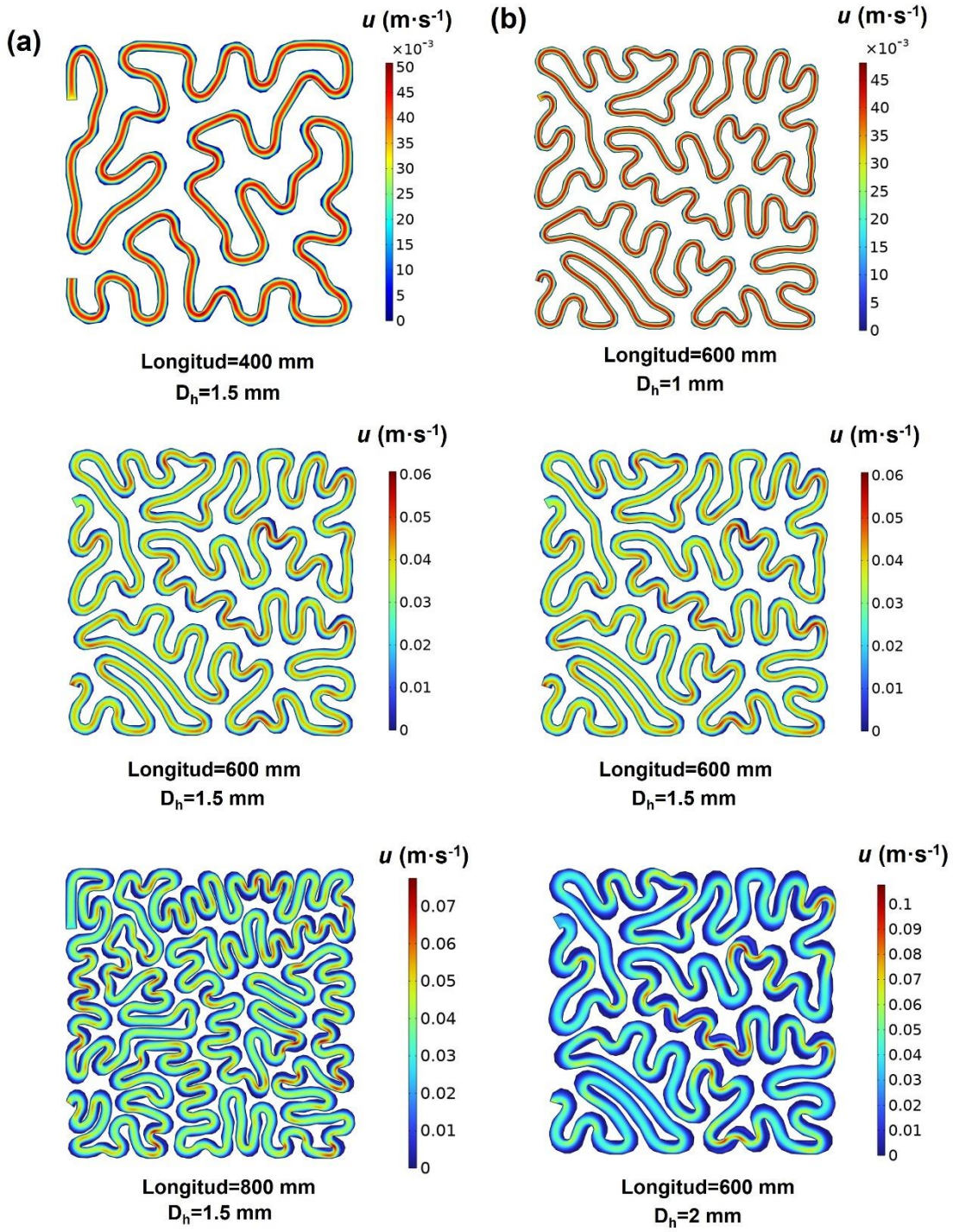


Figura 51. Distribución de la velocidad del fluido en las geometrías preliminares (a) Variando la longitud del canal (b) variando el diámetro hidráulico del canal. u_0=0.03 m·s^{-1}.

En la Figura 52, se muestra la velocidad superficial en el plano de corte del centro del microcanal para distintas velocidades de entrada, que corresponden a números de *Re* iniciales comprendidos entre 10-100. Nótese que, debido a las características del flujo, el número de Reynolds en algunas localizaciones del canal puede ser mayor que el *Re* inicial. A medida que el número de Reynolds aumenta, se observa una transición del flujo desde un estado altamente laminar hacia un régimen

con características de flujo más turbulento. En el caso de *Re*=1 y *Re*=10, el flujo es muy uniforme, indicativo de un régimen dominado por fuerzas viscosas. Al incrementarse a *Re*=50, se nota un aumento en las perturbaciones del flujo, y la aparición de variaciones locales en la velocidad, lo que sugiere un inicio de desestabilización del flujo laminar y la posible formación de un flujo secundario. Finalmente, a *Re*=100, el perfil de velocidad exhibe una mayor heterogeneidad y un incremento en las zonas de alta velocidad, en particular en las curvas del canal, donde se aprecia una aceleración considerable en su eje central.

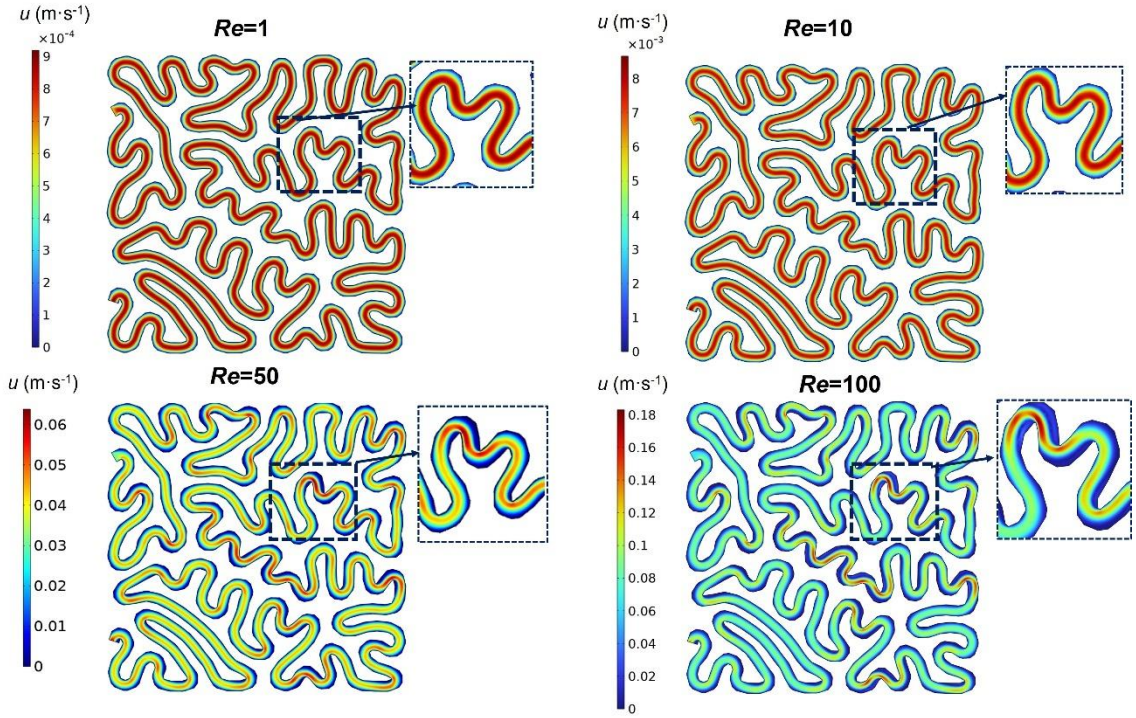


Figura 52. Velocidad superficial en el centro del canal a diferentes *Re* de entrada.

Dean investigó cómo las fuerzas centrífugas impactan el flujo laminar de Poiseuille en canales curvados con secciones transversales circulares, alterando significativamente el perfil parabólico del flujo laminar [259]. Este efecto desplaza el máximo de la distribución de la velocidad desde el centro del canal hacia la pared cóncava, generando un gradiente de velocidad pronunciado en esa región. Este gradiente eleva la presión local, y la velocidad cerca de las paredes resulta insuficiente para equilibrar por completo este incremento de presión [260,261].

Para equilibrar el desequilibrio entre el gradiente de presión y velocidad, se producen flujos secundarios desde la pared cóncava a la convexa del canal. Estos flujos se caracterizan por la presencia de vórtices contrarrotantes, asociados al número de Dean (*De*) [262]:

$$De = Re\sqrt{\frac{D_h}{R_c}} \quad \text{Ec. 55}$$

Donde R_c es el radio de curvatura del canal. En la Figura 53, se observan dos configuraciones distintas de flujo en canales curvos, diferenciadas por el número de Dean. Cuando existe bajo *De (*Figura 53 (a)), el flujo sigue la curvatura del canal, evidenciando un régimen laminar con poca formación de vórtices. Este régimen es característico de condiciones de baja velocidad del fluido y radios de curvatura grandes, donde las fuerzas centrífugas son mínimas. En contraste, la Figura 53 (b) muestra un alto *De*, donde las fuerzas centrífugas son más pronunciadas debido a velocidades de fluido más altas o radios de curvatura más pequeños, resultando en la formación de vórtices más marcados que indican la existencia de un flujo secundario. Este segundo caso es preferible en aplicaciones que requieren mezcla intensa o mejoras en la transferencia de materia.

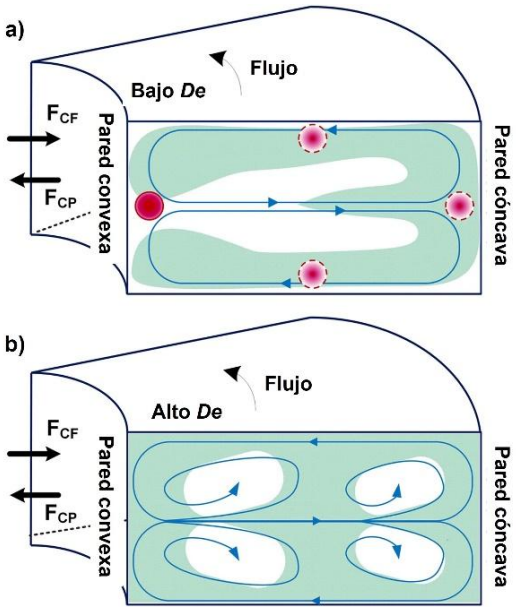


Figura 53. Formación de vórtices en un canal curvado. (a) Bajo número De (b) Alto número De. F_{CF} y F_{CP} se refiere a fuerza centrífuga y centrípeta, respectivamente. Adaptado de *[262]*.

Para comprobar la existencia de flujos secundarios dentro del microrreactor biomimético, se representaron los vectores de velocidad normalizados en tres planos de sección transversal diferentes a varios números de *Re* (Figura 54). Como se deriva de los resultados numéricos, cuando la velocidad del fluido es menor (*Re*=1), éste tiende a fluir en corrientes paralelas y no se observan flujos secundarios evidentes. Cuando *Re* aumenta, la recirculación cerca de la pared exterior del canal se vuelve más pronunciada, desarrollando dos vórtices primarios de Dean. En *Re*=100, los vórtices primarios de Dean se dividen en dos pequeños vectores que giran en sentido contrario en el lado opuesto de la pared.

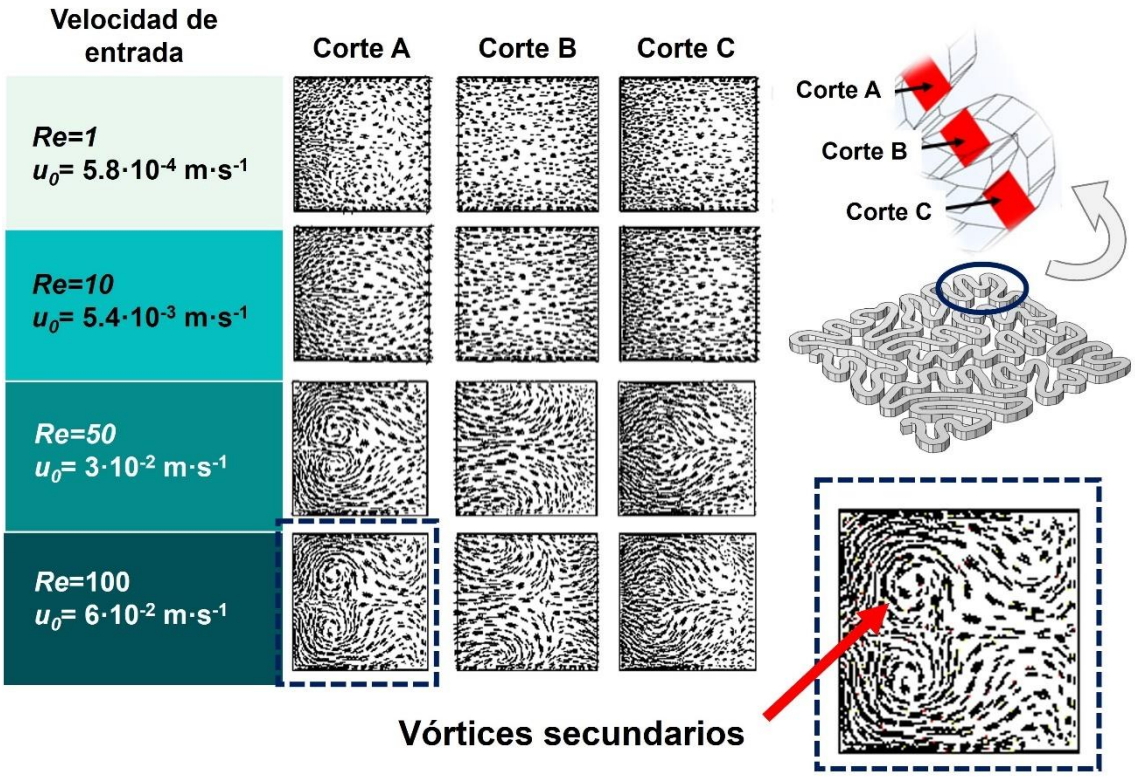


Figura 54. Vectores de velocidad normalizados en diferentes planos de corte transversal del canal a diferente Re. Adaptado de la Publicación I [200]).

Por otra parte, la caída de presión por fricción Δp (Pa) en un canal se refiere a la pérdida de carga que experimenta un fluido debido a la fricción con las paredes del canal mientras fluye a través de él. La ecuación de Darcy-Weisbach (Ec. 56), asumiendo el efecto de la gravedad despreciable, relaciona la caída de presión con el factor de fricción de Fanning f, la densidad del fluido ρ (kg·m^{-3}), la velocidad media del fluido u_m (m·s^{-1}), la longitud del canal L (m) y el diámetro hidráulico D_h (m) del canal [263].

$$\Delta P = \frac{2 f \rho u_m^2 L}{D_h} \qquad \text{Ec. 56}$$

Como se aprecia en la Figura 55, la pérdida de presión se incrementa con el aumento del caudal de entrada, que a su vez afecta a la velocidad media del fluido en el canal. Este efecto provoca una mayor fricción del fluido con las paredes del canal, así como la intensificación de los vórtices secundarios. La presencia de curvaturas significativas en el canal induce gradientes de presión adversos, que pueden provocar la separación del flujo en dichas curvas, resultando en aumentos notables en la caída de presión. Se observa que la caída de presión se incrementa de manera cuadrática con el aumento del número de Reynolds.

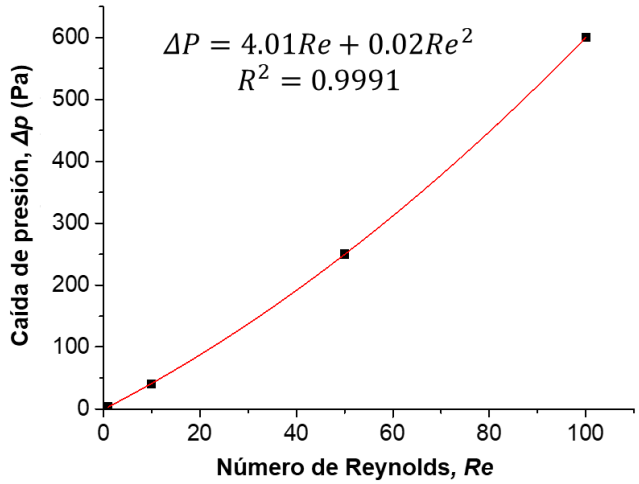


Figura 55. Resultados de la simulación fluidodinámica: caída de presión a diferentes *Re*.

A pesar de que las geometrías de crecimiento diferencial tienden a presentar curvas y giros que inducen al aumento de la pérdida de presión, las magnitudes que se manejan son todavía aceptables para cualquier bomba de laboratorio. De hecho, es considerablemente más baja comparada con otras estructuras de mezcla que poseen secciones transversales, números de Reynolds y longitudes de canal similares [264]. No obstante, este fenómeno se debe tener en cuenta para el diseño del sistema de bombeo del electrolito en el microrreactor electroquímico, que a su vez afecta a los costes operativos totales del sistema [87].

4.2.2. Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)

La Figura 56 (a) y (b) muestra las DTR variando la longitud del canal y el diámetro hidráulico, respectivamente. A medida que aumenta la longitud del canal, el pico de la RTD se desplaza ligeramente y se vuelve menos pronunciado, lo que sugiere una mayor dispersión. En un flujo pistón, todos los elementos de fluido tendrían el mismo tiempo de residencia; sin embargo, al alargar el canal, las perturbaciones en el perfil de velocidad axial se amplifican, incrementando el número de trayectorias de fluidos con tiempos de tránsito más cortos o largos que el promedio. Esto es consistente con los hallazgos de estudios previos, donde los canales más largos resultan en una mayor dispersión y curvas RTD más anchas [265].

Por otra parte, un diámetro hidráulico mayor reduce la fricción relativa entre el fluido y las paredes del canal, permitiendo un aumento en la velocidad del fluido y facilitando una mayor variación en los tiempos de residencia debido a las diferencias en las velocidades locales dentro del canal.

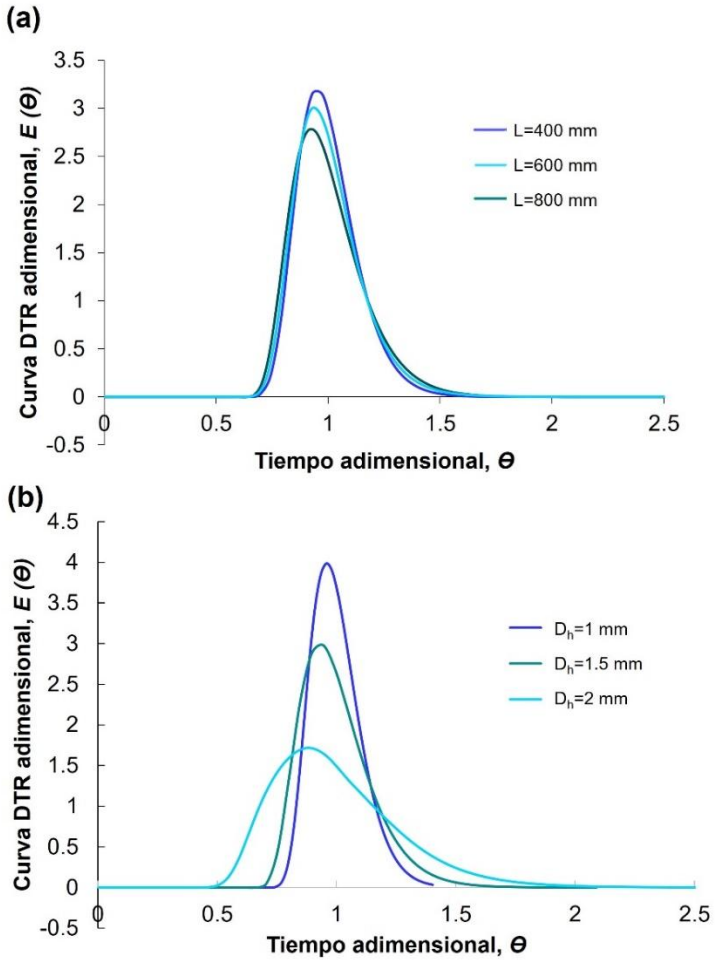


Figura 56. Resultados en COMSOL Multiphysics de las curvas DTR adimensionales en función del tiempo adimensional variando (a) longitud y (b) diámetro hidráulico.

Se estudió la DTR adimensional para *Re* entre 1 y 100 (Figura 57). El máximo de la curva aparece en la vecindad del tiempo adimensional, θ=1. El perfil de flujo laminar se ve perturbado debido a la difusión molecular y la existencia de flujos secundarios, como se ha explicado anteriormente. La curva $E(\theta)$ no es totalmente simétrica, ya que el máximo de $E(\theta)$ tiende a estar ligeramente desplazado a θ<1. Esto implica que una parte del fluido avanza más rápido que el resto debido a la presencia de caminos preferenciales. Además, a medida que aumenta la velocidad del fluido, $E(\theta)$ tiende a aplanarse. Por el contrario, a velocidades de flujo más altas, la formación de vórtices secundarios es considerablemente superior, como se vio en la Figura 54.

Lograr un régimen de flujo pistón puede ser importante para obtener una cinética precisa en aplicaciones tales como cultivo celular, descubrimiento de fármacos u órganos en chip. Otras aplicaciones, como los microrreactores electroquímicos, pueden priorizar la perturbación de las capas límite de concentración cerca de los electrodos y, por lo tanto, podría ser beneficioso operar a un *Re* más alto.

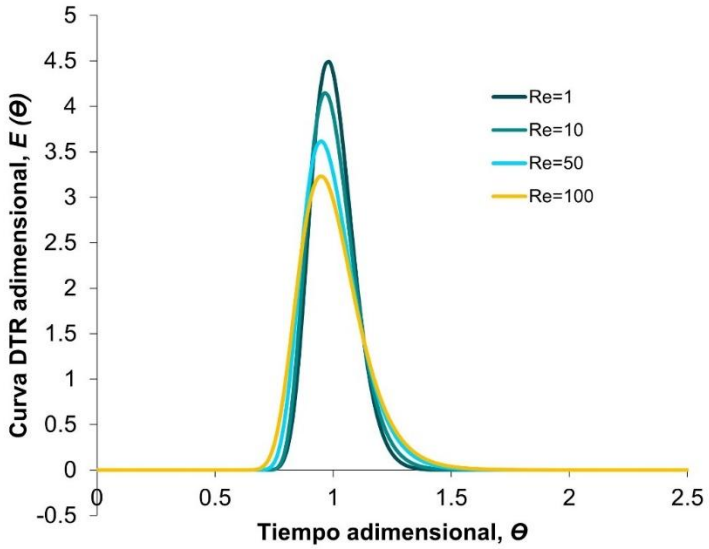


Figura 57. Resultados de la simulación fluidodinámica: curva E(Θ) adimensional para diferentes Re. Adaptado de Publicación I [200].

La Figura 58 representa el número de *Bo* frente a diferente número de *Re*. Para un diámetro de canal dado, la dispersión axial aumenta con la velocidad del fluido, y así con *Re*, por lo que *Bo* disminuye con un aumento en el caudal. Este hecho puede deberse a la formación de vórtices como consecuencia de la geometría del canal. Este resultado está de acuerdo con Moreau y col. (2017) [266], quienes estudiaron la influencia del caudal en el coeficiente de dispersión en un microcanal ondulado rectangular. No obstante, para los *Re* propuestos, el número *Bo* es superior a 100, que en principio es el límite para considerar baja dispersión y asumir flujo pistón en el microrreactor.

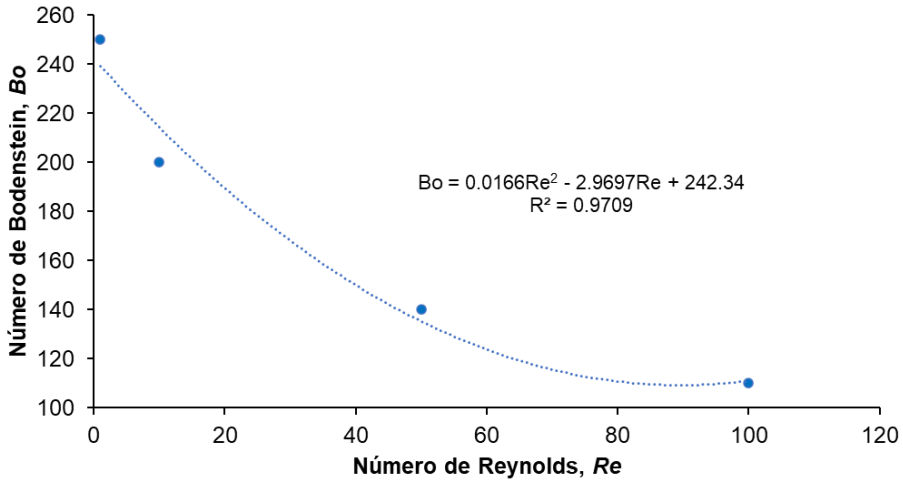


Figura 58. Número de Bodenstein a diferente Re de los resultados de la simulación.

La Figura 59 muestra la comparación de las curvas DTR simuladas, ajustadas al modelo de dispersión y experimentales para *Re*=10 y *Re*=50. El modelo de dispersión ajustado concuerda relativamente bien con los resultados de la simulación. Las diferencias entre la simulación numérica y los resultados experimentales podrían explicarse porque las dimensiones del canal fabricado difieren ligeramente de las dimensiones de referencia. Se pudo haber inducido cierta rugosidad en la pared en el proceso de fabricación de SLA LCD mientras que en las simulaciones se asumió que las paredes tienen la condición de no deslizamiento en los cálculos numéricos. Además, la limpieza con alcohol isopropílico del microcanal presenta dificultades y tal vez no se eliminó totalmente la resina acrílica, debido a su alta viscosidad, tal y como se explica en la **Publicación I**.

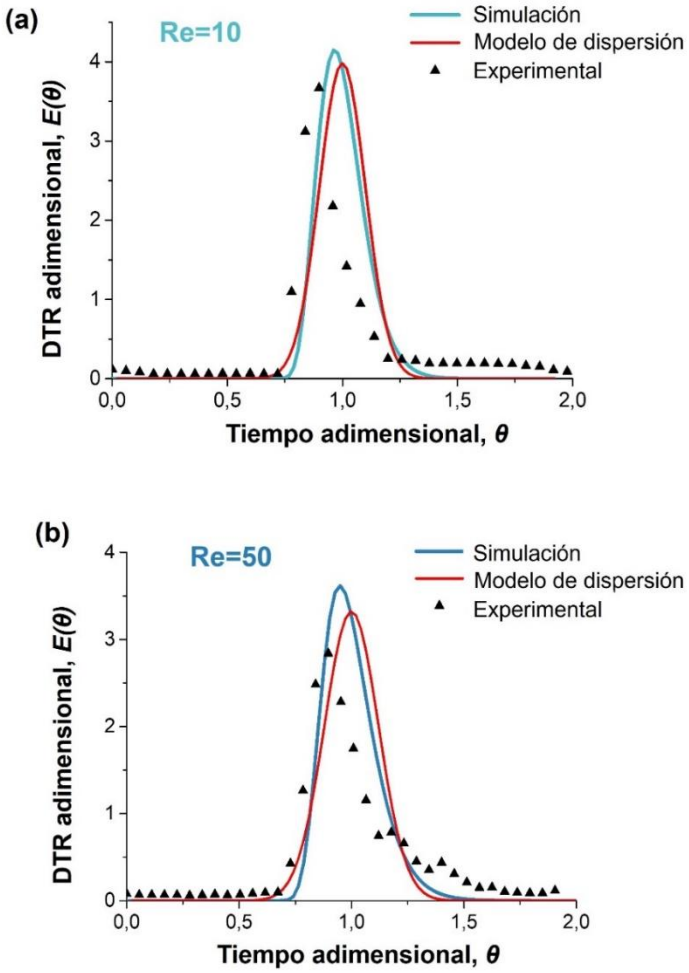


Figura 59. Comparación de E(Θ) adimensional: numérica, experimental (medida por colorimetría) y ajuste del modelo de dispersión para Re=10 y Re=50

Acosta-Cuevas y col. [267] elaboraron un análisis de la rugosidad superficial en microcanales fabricados mediante litografía de polidimetilsiloxano (PDMS), impresión de ácido poliláctico (PLA) e impresión de resina UV. Aunque la impresión de resina UV produce microcanales con

superficies más lisas y capas más consistentes que con los otros dos materiales, los autores confirmaron que aún se induce cierta rugosidad a los canales (Figura 60 (a)). El proceso involucra la superposición de capas, lo que puede provocar una superficie escalonada. Controlar la rugosidad superficial es importante para optimizar el rendimiento de los dispositivos microfluídicos, ya que las superficies rugosas pueden afectar la dinámica del fluido, incluyendo las tasas de flujo y la distribución de presión. Se sugiere ampliar la investigación en el futuro induciendo rugosidad en las simulaciones DTR y comparando su efecto con los canales lisos, de manera similar a la Figura 60 (b).

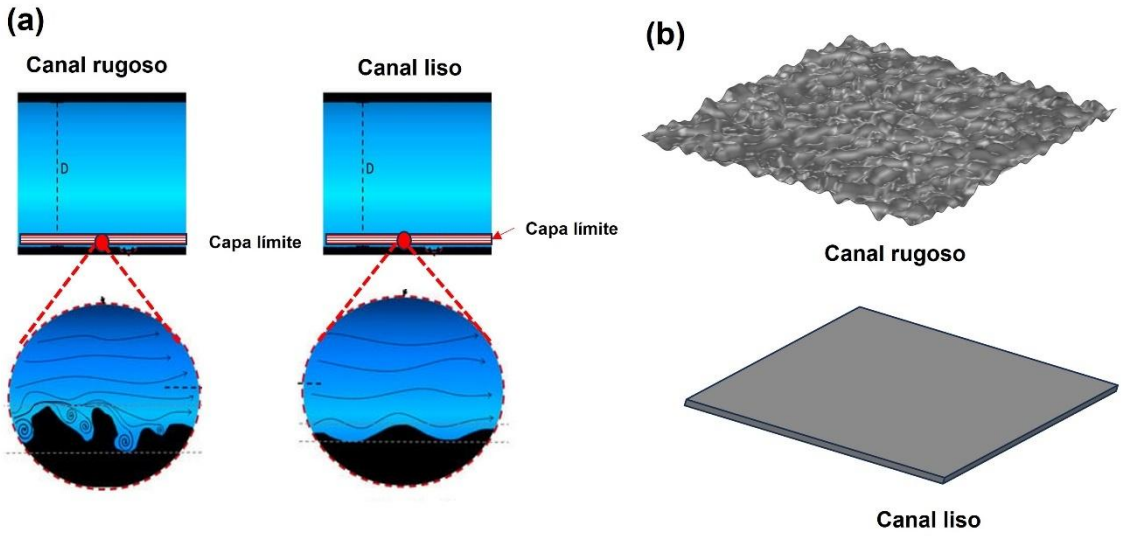


Figura 60. Efecto de la rugosidad superficial en la capa límite. (a) Diferencia en la formación de vórtices entre un canal rugoso y un canal liso. Adaptado de *[267]* (b) Representación 3D de paredes de canales rugosos y lisos para futuras simulaciones fluidodinámicas.

Otra posible causa de las diferencias entre la simulación y los resultados experimentales se debe a la posible interacción de la rodamina B con el material de construcción del microrreactor. Podrían haberse retenido pequeñas cantidades del trazador en las paredes, lo que afectaría a la concentración del trazador en la salida. Los materiales utilizados en la impresión SLA, como ciertas resinas fotopoliméricas, pueden tener propiedades que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos, incluida la rodamina B. En siguientes secciones, se sustituyó este trazador orgánico por otro de naturaleza inorgánica como el NaCl, midiendo la conductividad a la salida del reactor.

4.3. Prototipado de los canales de flujo

4.3.1. Estabilidad química

La Tabla *19* muestra la variación en masa de los campos de flujo impresos en distintos materiales de resina. Es importante destacar que esta variación está basada en una inmersión total de las

piezas 3D en el electrolito. Sin embargo, en el sistema real, el contacto del electrolito se produce únicamente con las paredes laterales del canal, por lo que los cambios en la masa de los campos de flujo esperados son inferiores a los que se presentan en este estudio. Se muestra, por tanto, el caso más desfavorable.

El comportamiento observado en los diferentes materiales impresos en 3D puede explicarse por la composición de las resinas y sus propiedades mecánicas inherentes. Específicamente, el material *Clear* mostró la menor variación de masa y, al mismo tiempo, la mayor rigidez de los materiales evaluados. La rigidez de la resina *Clear* contribuye a su estabilidad dimensional y, por ende, a la menor variación de masa observada (1.11%). Esta estabilidad puede interpretarse como un resultado directo de su estructura molecular, que resiste la absorción de humedad y los cambios ambientales que podrían afectar la masa. Sin embargo, la misma rigidez que asegura una masa estable también impide que el material se adapte a posibles deformaciones que permiten al canal a adaptarse a las pequeñas irregularidades que presentan los electrodos, lo que puede conducir a fugas de electrolito entre el canal y los electrodos.

El material UV *Tough* presentó la mayor variación de masa (3.12%), lo que sugiere una absorción significativa de humedad u otros factores que afectan su masa a lo largo del tiempo. Aunque este material es eficaz en la prevención de fugas debido a su capacidad de adaptación, su flexibilidad excesiva se traduce en una tendencia a la deformación de los canales durante operaciones continuas. Esta deformación puede comprometer la funcionalidad de los sistemas, especialmente en configuraciones críticas donde la estabilidad dimensional es crucial.

Por otro lado, el ABS mostró una mayor variación de masa respecto a la resina *Standard* y *Clear* (2.74%), lo que sugiere una mayor sensibilidad al contacto con el electrolito. Sin embargo, su rigidez moderada proporciona un equilibrio óptimo: es suficientemente flexible para adaptarse y evitar fugas entre electrodos, pero lo bastante rígido para que los canales impresos mantengan su forma durante el montaje de la celda y la operación. Por ello, se ha seleccionado este material para la fabricación de los campos de flujo en la celda electroquímica.

Tabla 19. Masas de los campos de flujo impresos en distintos materiales inmersos en agua destilada.

Resina	**Inicio**	**24 horas**	**1 semana**	**1 mes**	**% Variación masa**
	Masa (g)				
Standard	8.6234	8.6578	8.7193	8.8291	2.39
Clear	8.5126	8.5262	8.5499	8.6072	1.11
ABS	8.9146	9.0165	9.1390	9.1589	2.74
UV *Tough*	8.4360	8.5780	8.6906	8.6991	3.12

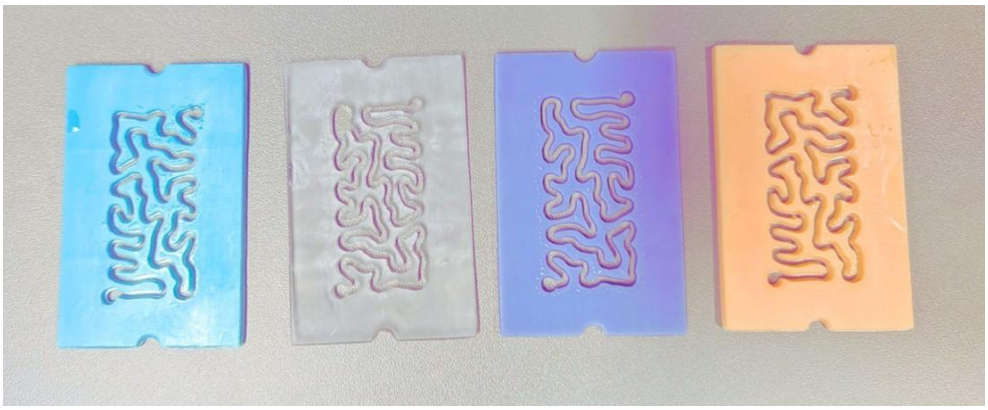


Figura 61. Campos de flujo impresos en 3D SLA en distintos materiales tras inmersión en agua. De izquierda a derecha: resina *Standard*, *Clear*, UV *Tough*, tipo ABS.

4.3.2. Orientación de la pieza

Se imprimieron tres canales de flujo biomiméticos con la resina tipo ABS con tres ángulos diferentes (0º, 30º y 45º), tal y como se muestra en la Figura 62. La orientación horizontal (0°) en la impresión 3D de resina UV LED se imprime directamente sobre la placa de impresión, por lo que no se requieren soportes. Esto facilita el proceso de post-procesado y reduce el consumo de material. Esta orientación también produce superficies más lisas y detalladas en comparación con las orientaciones inclinadas. Sin embargo, un inconveniente significativo es la sobreexposición que puede ocurrir en uno de los lados del canal. Esto se debe a que las primeras capas necesitan un mayor tiempo de exposición para adherirse firmemente a la plataforma de construcción, lo que puede llevar a una ligera deformación o endurecimiento excesivo en esas áreas.

Habitualmente en impresión 3D de resina se aconseja orientar las piezas a 30° y 45°. Esto mitigaría el problema de la sobreexposición, ya que las capas correspondientes al canal no están alineadas directamente con la plataforma sino sobre soportes. Además, estas inclinaciones ayudan a distribuir las fuerzas de succión de la impresión de manera más efectiva, y favorecen el drenaje de la resina. No obstante, estas orientaciones requieren una mayor cantidad de soportes para estabilizar la pieza durante la impresión. Los soportes adicionales provocan pequeñas protuberancias en la superficie de la pieza, que, aunque pueden ser lijadas posteriormente, presentan un riesgo de causar fugas de fluido si no se eliminan por completo y de manera uniforme. Por otra parte, la implementación de soportes consume más resina e implica un mayor tiempo de impresión y postproducción por pieza, lo que aumenta el coste del reactor.

Además, dado que los canales impresos son extremadamente pequeños y están unidos por pequeñas regiones, la retirada de los soportes puede provocar desprendimientos de partes de canal. Este problema fue observado en los ensayos realizados para las piezas con ángulos de 30° y 45°, donde la fuerza aplicada para eliminar los soportes resultó en la rotura de partes delicadas de los canales. Esto hace que las orientaciones inclinadas sean menos viables para piezas con estructuras

finas y detalladas, como el canal biomimético, ya que el riesgo de daño durante el post-procesado es mayor.

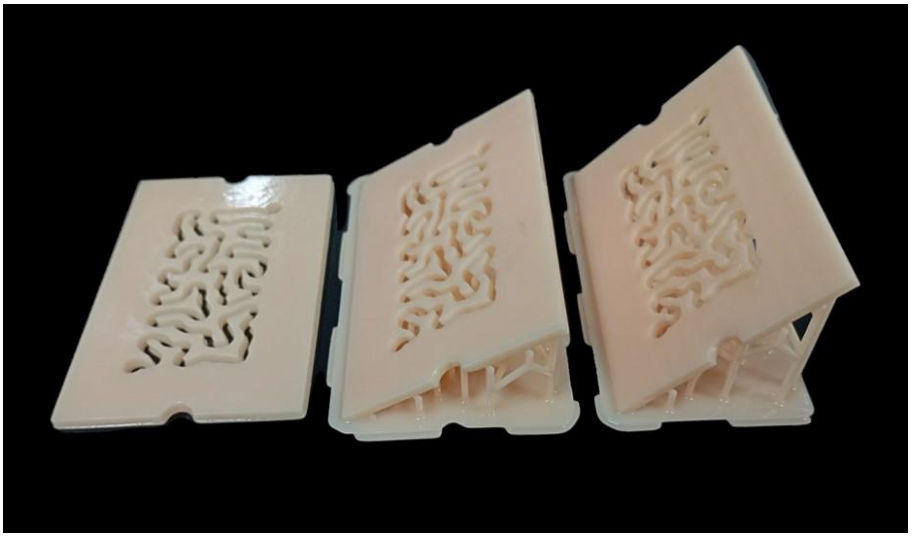


Figura 62. Canales de flujo impresos en 3D SLA con diferentes ángulos. De izquierda a derecha 0, 30 y 45º.

Por tanto, se ha elegido la orientación horizontal (0°) debido a sus ventajas de menor consumo de material, menor tiempo de impresión y post procesado y producción de superficies más lisas y detalladas. Para reducir al máximo la sobreexposición en uno de los lados del canal, se hicieron pruebas sucesivas reduciendo los tiempos de exposición de las capas inferiores del modelo. Variando la exposición de las capas inferiores de 40 s, que es la recomendación del fabricante, a 20 s, se consiguió evitar la sobreexposición de la resina en el canal, tal y como se muestra en la

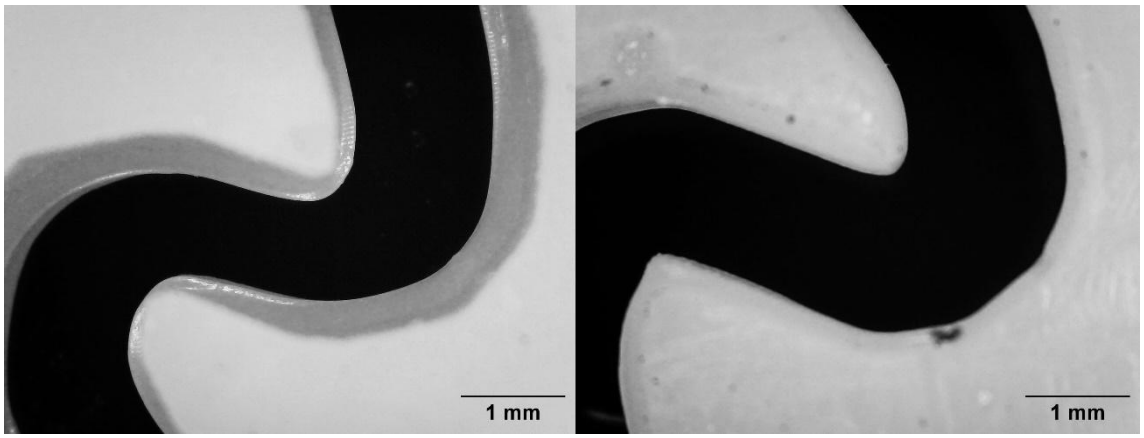


Figura *63*, manteniendo el resto de parámetros de impresión constantes.

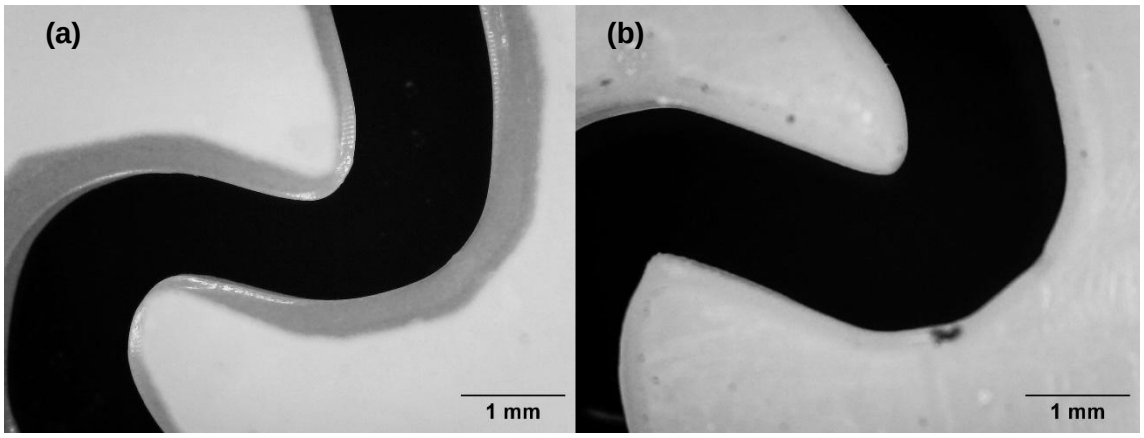


Figura 63. Comparación de la sobreexposición de la resina en el canal biomimético. (a) 40 s de exposición de capas inferiores (b) 20 s de exposición de capas inferiores.

4.4. Transferencia de materia electroquímica

4.4.1. Hidrodinámica: geometría biomimética vs geometrías tradicionales

La Figura 64 ilustra los resultados de simulaciones de dinámica de fluidos computacional (CFD) realizadas en tres geometrías distintas de canal, empleando el mismo caudal de entrada del fluido para todos ellos (Q=12.9 $L \cdot h^{-1}$). Se observan diferencias en las velocidades máximas en los tres canales, a pesar de mantener el mismo caudal de entrada. Destaca cómo la geometría del canal influye en la distribución de la velocidad del flujo. En el canal rectangular simple (Figura 64 (a)), la distribución de velocidad es relativamente uniforme, con valores máximos alcanzando $3.098 \cdot 10^{-2}\, m \cdot s^{-1}$.

La vista tridimensional muestra que las mayores velocidades se encuentran cerca de la entrada y la salida del canal, mientras que la sección central mantiene velocidades más bajas y uniformes, en las que el fluido tiende a fluir preferentemente en contacto con la pared lateral. El corte transversal ampliado, resaltado en rojo, muestra un perfil de velocidad laminar típico con gradientes de velocidad suaves y simétricos.

El canal serpenteado presentó una distribución de velocidades con mayores variaciones, con velocidades máximas de hasta $0.99\, m \cdot s^{-1}$. La imagen tridimensional revela cómo las curvas inducen aceleraciones significativas del fluido, en particular en las curvas exteriores debido a la fuerza centrífuga. Los cortes transversales ampliados a lo largo de diferentes secciones del canal muestran variaciones en el perfil de velocidad, con regiones de alta velocidad en las zonas exteriores de las curvas y regiones de recirculación en las partes interiores. Los resultados obtenidos son consistentes con estudios anteriores que muestran que la velocidad del fluido aumenta en las curvas del canal serpenteado debido a las fuerzas centrífugas, lo que provoca recirculaciones y variaciones significativas en la distribución de la velocidad [153,268].

La geometría biomimética obtuvo velocidades máximas de hasta 5.74 $m \cdot s^{-1}$, no obstante, la velocidad promedio en el canal fue de 2.57 $m \cdot s^{-1}$, lo que corresponde a un *Re* de 5378, característico del régimen turbulento. La vista tridimensional ilustra una distribución de velocidad altamente variable, con áreas de alta aceleración y desaceleración a lo largo del canal para el caudal de entrada. Los cortes transversales ampliados muestran perfiles de velocidad con significativos gradientes y formaciones de vórtices. Estos resultados concuerdan con estudios previos: McCormack y col [269] mostraron que, en geometrías con múltiples curvas, el flujo tiende a acelerarse en las regiones exteriores de las curvas y desacelerarse en las interiores. Esta variabilidad en la velocidad y la formación de vórtices mejoran la mezcla del fluido y la transmisión de calor, pero también incrementan las pérdidas por fricción.

Los perfiles de velocidad en la geometría biomimética indican diferencias significativas en la estabilidad del flujo entre condiciones de alta y baja turbulencia. En comparación con los perfiles representados en la Figura 52, a baja turbulencia (*Re* = 1), el flujo es muy estable y laminar, con velocidades constantes a lo largo del canal. Las trayectorias del fluido son uniformes, sin perturbaciones apreciables, lo que asegura un control más predecible del flujo. Sin embargo, a mayores velocidades de entrada como en la Figura 64 (c), el flujo se vuelve altamente inestable y turbulento, con mayores fluctuaciones en la velocidad. La presencia de vórtices y desviaciones abruptas en las líneas de corriente indican un flujo caótico, caracterizado por una mezcla intensa y una transferencia de materia más eficiente. Por tanto, estas diferencias en la estabilidad del flujo ponen de manifiesto cómo la velocidad de entrada del fluido influye notablemente en la dinámica del fluido, y debe adaptarse según si la aplicación requiera estabilidad, una mezcla mejorada o una combinación de ambas.

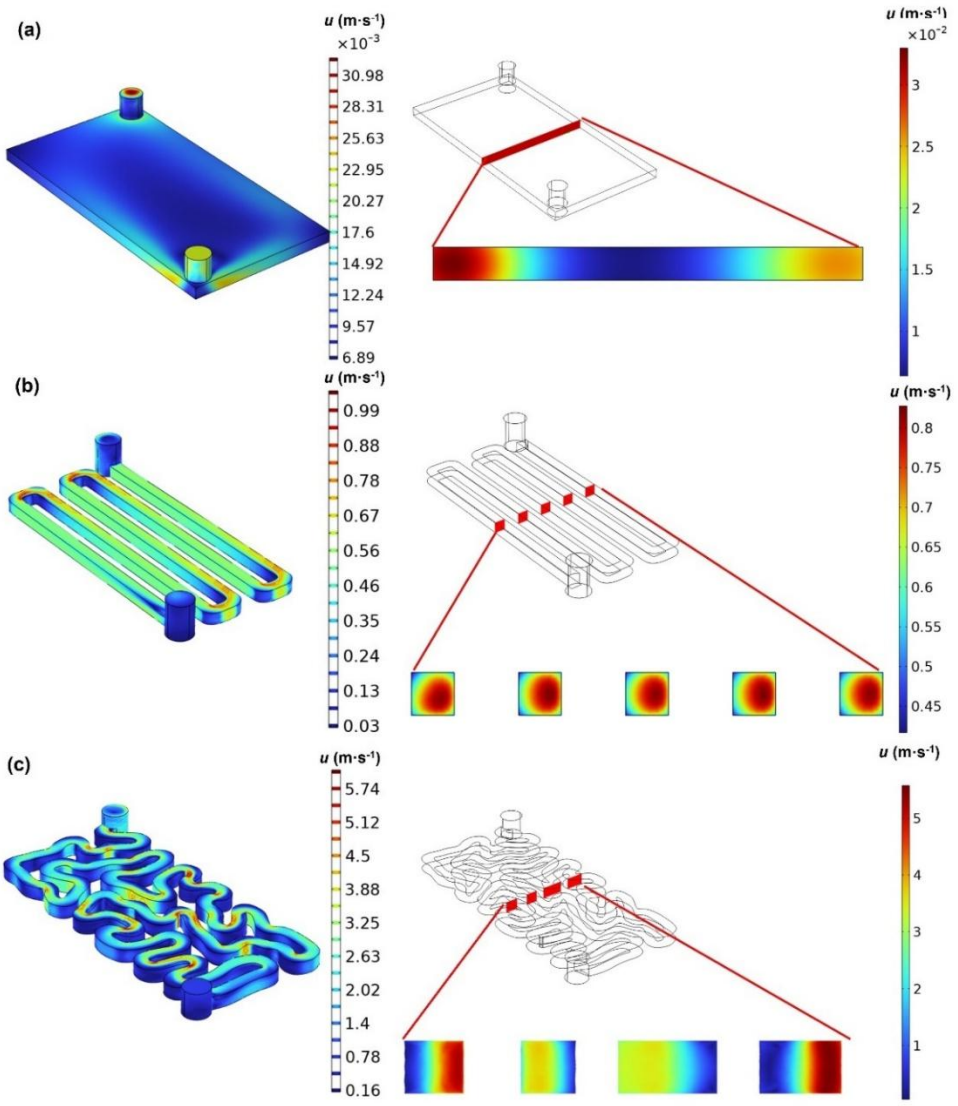


Figura 64. Distribución de la velocidad del fluido en tres geometrías de canal (a) Canal rectangular simple (b) Canal serpenteado (c) Canal biomimético.

Otro parámetro importante en la celda de flujo electroquímico es la caída de presión, ΔP, ya que está relacionada con la energía requerida para bombear el electrolito. La Figura 65 muestra la pérdida de presión experimental para cada campo de flujo. El aumento en el número de curvas en el canal biomimético incrementa la turbulencia y la formación de vórtices secundarios, lo cual mejora la transferencia de materia [270]. Sin embargo, este mismo fenómeno también provoca una mayor resistencia hidráulica. La resistencia adicional resulta de las múltiples redirecciones del flujo, que no solo aumentan la fricción en las paredes del canal, sino que también inducen pérdidas de energía cinética a través de la generación de vórtices y turbulencias. Las pérdidas de presión en un canal se pueden atribuir a pérdidas locales (como expansión, estrechamiento o flexión) y pérdidas por fricción (para una cierta longitud de canal y diámetro hidráulico). La velocidad del fluido tiene el mayor impacto en la pérdida de carga, pero la geometría del canal también tiene una contribución.

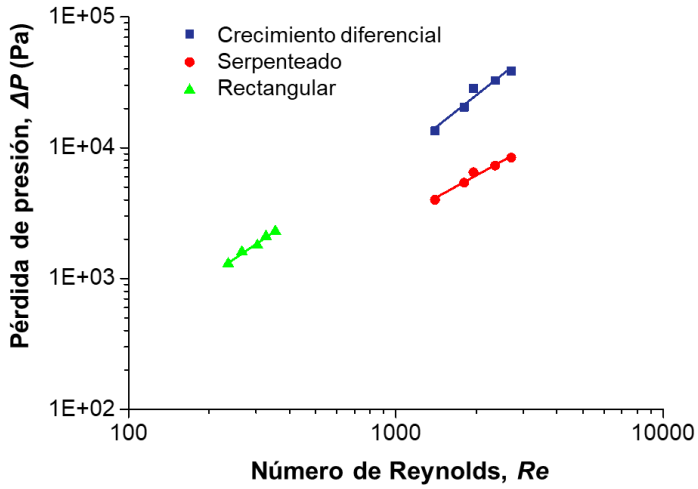


Figura 65. Pérdida de presión experimental en las tres geometrías de canal para distintos números de Re. Adaptado de la **Publicación II** [222].

ΔP aumenta con *Re* en todos los casos. Los valores más pequeños de *ΔP* se obtuvieron para el canal rectangular, ya que mostró la velocidad más baja en el canal, y no posee obstáculos o redirecciones en el flujo. Entre las dos geometrías restantes, los valores más altos de *ΔP* correspondieron a la geometría de crecimiento diferencial. Éste tiene más curvas y redirecciones que el canal serpenteado, lo que aumenta las pérdidas de presión locales para una velocidad lineal media dada. Se puede describir *ΔP* en el canal como una función del número de Reynolds mediante una ley de potencia:

$$\Delta P = pRe^{q} \qquad \text{Ec. 57}$$

Donde *ΔP* es la caída de presión experimental (Pa), y *p* y *q* son coeficientes relacionados con la geometría e hidrodinámica de la celda. Los valores calculados de estos parámetros para cada canal y ejemplos de otras celdas de flujo se muestran en la Tabla 20. El campo de flujo de crecimiento diferencial biomimético muestra una desventaja con respecto al canal rectangular en términos de *ΔP*. No obstante, la mayor caída de presión es manejable, ya que estos niveles son similares a los de la celda de laboratorio FM01-LC que usa electrodos porosos, o la celda de sobremesa C-FlowLab® con promotores de turbulencia. Se considera que la pérdida de presión para la geometría biomimética es asumible, teniendo en cuenta que para la electrocloración en continuo se requiere una longitud de canal lo suficientemente alta para que la reacción de conversión de cloruro a cloro tenga lugar. Además, los caudales que se emplearán en electrocloración se situarán en un rango de cientos de mililitros por hora para la celda unitaria, por lo que la caída de presión en estas condiciones disminuye notablemente.

Tabla 20. Coeficientes de la correlación de la caída de presión para diferentes formas de canales de flujo y otras celdas de flujo.

Canal de flujo	**Constantes**		**Referencia**
	***p* (Pa)**	***q***	
Rectangular	0.617	1.4	Publicación II [222]
Serpenteado	5.1×10^{-3}	2.14	Publicación II [222]
Crecimiento diferencial	3.7×10^{-3}	2.38	Publicación II [222]
FM01-LC con canal vacío	5.9×10^{-3}	1.87	[271]
FM01-LC con promotor de turbulencia	6.3×10^{-3}	1.89	[271]
Celda de flujo con electrodo plano	9.25×10^{-3}	0.93	[272]
Celda de flujo con electrodo 'Kenics' HCW/HCW	0.097	1.13	[272]

4.4.2. Medida de la corriente límite

La Figura 66 muestra las curvas de polarización y las regiones de limitación de transferencia de materia para la reducción de ferricianuro a diferentes caudales de entrada para las tres geometrías del campo de flujo. La corriente limitante se caracteriza por una meseta, observada a voltajes de celda entre 2.2 V y 2.4 V. Esta meseta indica la región donde las limitaciones de transferencia de materia dominan el proceso electroquímico, ya que la corriente no aumenta con un aumento en el voltaje, lo que indica que se ha alcanzado la tasa máxima de suministro de reactivos a la superficie del electrodo.

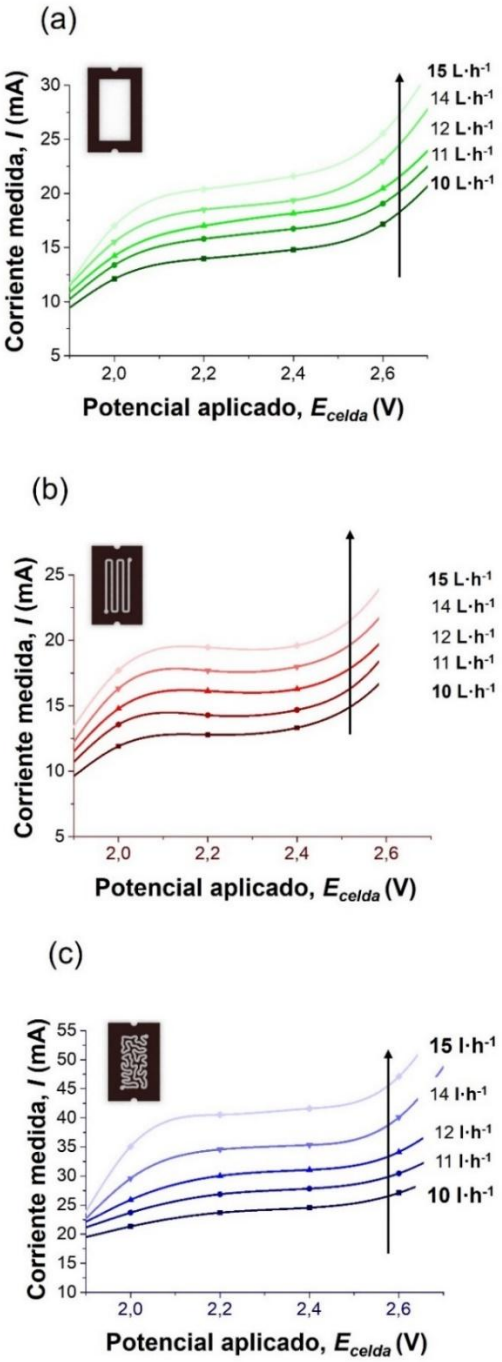


Figura 66. Curvas de polarización y regiones de limitación de transferencia de materia para la reducción de ferricianuro a diferentes caudales de entrada en tres geometrías de campo de flujo (a) canal rectangular (b) canal serpenteado (c) canal biomimético. Adaptado de la Publicación II [222].

Al realizar los cambios de voltaje en la celda electroquímica, se observaron picos en la corriente medida, tal y como se muestra en la Figura 67. Cuando el voltaje se incrementa, el reactivo se consume rápidamente en la superficie del electrodo, formando una capa de difusión. El pico podría representar el punto donde la tasa de consumo de reactivo en la superficie del electrodo supera la tasa de difusión del reactivo desde la solución a la superficie del electrodo. Esto resulta

en una acumulación temporal de reactivo cerca de la superficie, lo que puede provocar un aumento temporal en la corriente antes de estabilizarse nuevamente.

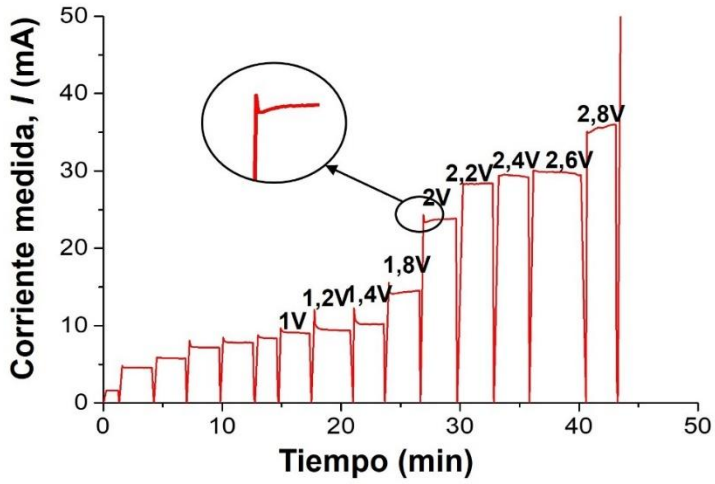


Figura 67. Corriente medida a lo largo del experimento de transferencia de materia electroquímica para la celda biomimética.

En el caso de las celdas electroquímicas es importante resaltar que existen dos capas límite diferentes. La primera es la capa límite hidrodinámica, que es la región donde la velocidad del flujo es menor debido a la fricción con la pared. La segunda es la capa límite difusiva, que es donde la concentración de especies reactantes es menor porque ocurre la reacción en la superficie del electrodo [273,274]. En los líquidos, la capa límite difusiva es más delgada que la capa límite hidrodinámica, ya que los coeficientes de difusión en líquidos son típicamente al menos 1000 veces menores que las viscosidades de los líquidos. Por ello, las moléculas se mueven más lentamente por difusión que lo que el líquido fluye bajo un gradiente de presión. Además, las capas límite hidrodinámica y difusiva no necesariamente se desarrollan simultáneamente [275].

El grosor de ambas capas afecta a los valores de corriente límite. La capa límite hidrodinámica limita la transferencia de materia por la velocidad del fluido. Si esta capa es más gruesa, la velocidad de transporte de especies reactivas hacia el electrodo disminuye, lo que puede limitar la corriente máxima que se puede conseguir [276]. Asimismo, cuanto más delgada sea la capa difusiva, más rápida será la llegada de nuevas especies reactivas a la superficie del electrodo, lo que permite alcanzar mayores corrientes [277].

Como era esperable, la corriente limitante es mayor con el incremento de caudal. Este fenómeno puede atribuirse a la mejora en la dinámica de fluidos: a medida que aumenta el caudal, la velocidad del fluido cerca de la superficie del electrodo también aumenta, lo que promueve una mejor mezcla [278]. La mezcla mejorada reduce el grosor de la capa límite de concentración adyacente a la superficie del electrodo, disminuyendo así la resistencia a la transferencia de

materia. Esta capa límite más delgada permite un transporte más eficiente de reactivos hacia la superficie del electrodo y de productos fuera de ella, facilitando tasas de reacción más altas y, por lo tanto, corrientes limitantes más altas. La Figura 68 presenta una comparación de la corriente límite en función del caudal volumétrico para las tres geometrías de campo de flujo, resumiendo los resultados de la Figura 66. La geometría de crecimiento diferencial superó en un 91.2% a la geometría rectangular y en un 75.8% al serpenteado.

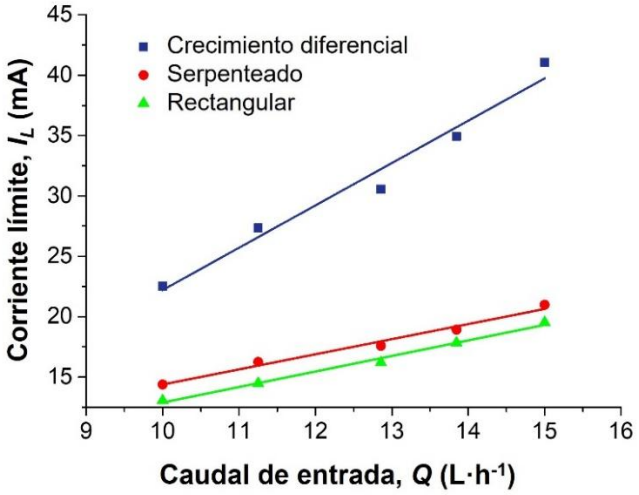


Figura 68. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías estudiadas. Adaptado de la Publicación II [222].

En la Figura 69(a) y (b), se detallan los valores de k_m, a distintas velocidades lineales de entrada y *Re* para cada geometría de flujo, respectivamente. Nótese que la velocidad de entrada en el canal rectangular es inferior debido a la anchura de éste, donde se produce una expansión del fluido, manteniéndose los mismos caudales de entrada que en las dos geometrías restantes. La configuración de flujo biomimético mostró los k_m más altos, probablemente debido a la formación de vórtices secundarios, como se comprobó mediante simulaciones fluidodinámicas. Puesto que la geometría de crecimiento diferencial cuenta con numerosas curvas, el fluido cercano al centro experimenta una aceleración centrípeta mayor en comparación con el flujo cercano a las paredes del canal, resultando en un movimiento transversal que se superpone al flujo axial primario. Cabe resaltar que la formación de estos vórtices secundarios está influenciada tanto por el *Re* como por el radio de curvatura. Este efecto podría ser menos pronunciado, pero también está presente, en los canales serpenteados, ya que también se producen cambios de giro en el fluido.

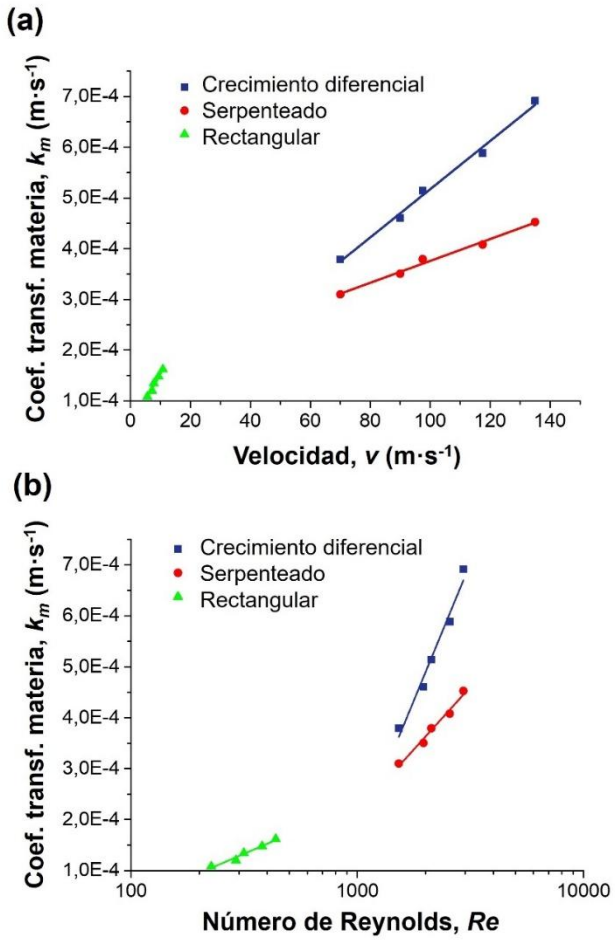


Figura 69. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías. (a) Coeficiente de transferencia de materia respecto a la velocidad de entrada (b) Coeficiente de transferencia de materia respecto al Reynolds. Adaptado de la Publicación II [222].

Otro aspecto a considerar es la rugosidad de los canales inducida por el proceso de impresión 3D SLA, tal y como se explicó en el Capítulo 4.3. La Figura 70 presenta una fotografía capturada mediante un microscopio óptico invertido de una sección de un canal de flujo, que ha sido impreso con resina transparente. En la imagen se perciben las rugosidades en los bordes del canal, que podrían ser resultado de dos factores principales: el proceso de impresión y la calidad de la placa de impresión.

En primer lugar, las rugosidades inducidas por el proceso de impresión se manifiestan en forma de bordes escalonados, que son pequeñas irregularidades en la superficie debido a la resolución inherente de la impresora SLA. Una luz proyectada cura la resina fotosensible capa por capa, creando estructuras tridimensionales. A medida que se apilan estas capas, las transiciones entre una capa y la siguiente pueden resultar en ligeras discontinuidades o escalonamientos en la superficie del objeto impreso. Estos escalonamientos son perceptibles como rugosidades o píxeles en la superficie del material. Cuando se cura la resina en una serie de puntos discretos, aunque

estos están muy cercanos entre sí, no son perfectamente continuos, lo que puede generar una textura superficial rugosa.

Por otra parte, la rugosidad puede también estar influenciada por las imperfecciones o irregularidades de la placa de impresión. Éstas pueden transferirse al material impreso, resultando en una superficie no totalmente lisa.

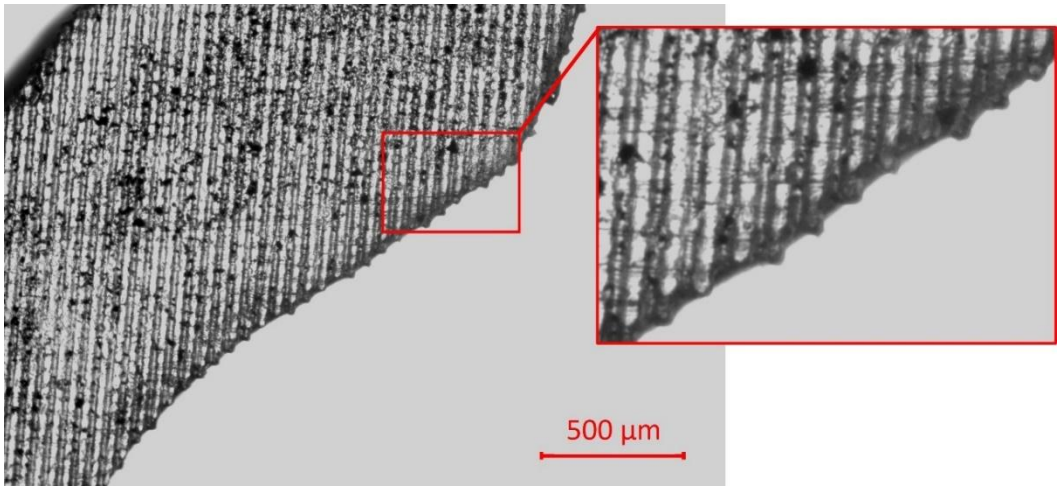


Figura 70. Imagen en microscopio óptico invertido del canal de flujo biomimético.

Se postula que la rugosidad superficial interrumpe la capa límite de concentración, induciendo turbulencia debido a la interacción con los valles y picos de rugosidad. Tanto en los canales de crecimiento diferencial como en los serpenteados, dada la mayor longitud de contacto con las paredes, el fluido podría verse más afectado por la rugosidad del canal en comparación con los canales rectangulares.

La mejora en k_m se puede cuantificar mediante un factor de mejora, γ, que indica la relación del coeficiente de transferencia de materia del crecimiento diferencial y los campos de flujo serpenteante en comparación con el canal rectangular (Ec. 58) [271]:

$$\gamma = \frac{k_m A'}{k_m A} \qquad \text{Ec. 58}$$

Donde k_mA ($m^3 \cdot s^{-1}$) se refiere al factor de rendimiento del canal rectangular y k_mA' ($m^3 \cdot s^{-1}$) al canal de crecimiento diferencial o serpenteado. El factor de mejora corresponde a 3.88 para la forma de crecimiento diferencial y 2.83 para la forma serpenteada en promedio tomado de todos los caudales evaluados. El valor mayor de γ para el campo de flujo biomimético es 4.25 (Figura 71). En particular, el valor de γ aumenta en función del caudal en el caso del campo de flujo de crecimiento diferencial, mientras que permanece aproximadamente constante, incluso disminuyendo ligeramente, en el caso del campo de flujo serpenteado. Una posible explicación

podría ser la mayor cantidad de curvas en la forma biomimética, que contribuyen a una mayor ganancia de turbulencia para un incremento de caudal dado.

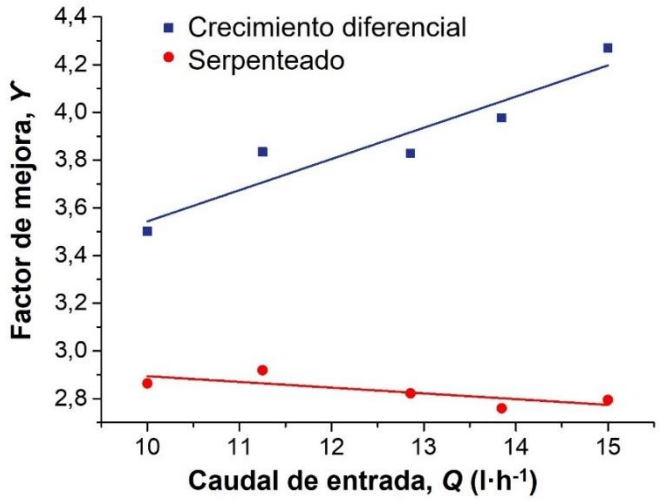


Figura 71. Comparación de los resultados de transferencia de materia para las tres geometrías (a) Corriente límite con caudal de entrada del fluido (d) Factor de mejora. Adaptado de la **Publicación II** [222].

El número de Sherwood (*Sh*) es un número adimensional que representa la relación entre el transporte convectivo y el transporte difusivo de materia en un sistema de flujo. A partir de los valores experimentales de k_m y las características geométricas de los canales, se calculó el *Sh* según la Ec. 59:

$$Sh = \frac{k_m D_h}{D_m} \qquad \text{Ec. 59}$$

Los valores de *Sh* para cada geometría se representan en la Figura 72 en función de *Re*. El campo de flujo de crecimiento diferencial mostró el *Sh* más alto, seguido por el serpenteado y finalmente el canal de flujo rectangular.

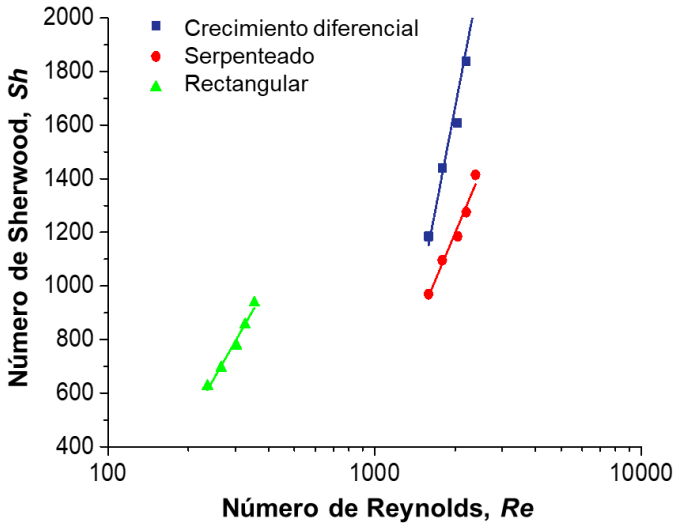


Figura 72. (a) Número de Sherwood frente a Re (b) Caída de presión a través de la celda frente Re (eje x y eje y en escala logarítmica en ambas gráficas). Adaptado de la **Publicación II** [222]**.**

Para facilitar la comparación entre geometrías en términos de transferencia de materia, existen correlaciones en la literatura que relacionan *Sh* con los otros tres números adimensionales en reactores de flujo electroquímico [279]:

$$Sh = aRe^{b}Sc^{c}L_{e}^{d} \qquad \text{Ec. 60}$$

Donde *a* es una constante asociada a la geometría y dimensiones de la celda, *b* depende del régimen hidrodinámico, *c* y *d* varían con las propiedades del electrolito y la relación de aspecto del canal del electrolito, respectivamente. Los valores obtenidos para cada canal fueron ajustados y comparados con otras geometrías publicadas en bibliografía (Tabla 21). La potencia de *Re* (coeficiente *b*) es para las tres geometrías superior a 0.66, que es el valor esperado para el flujo turbulento desarrollado hidrodinámicamente [280]. La teoría clásica predice la transición del flujo en *Re* = 2300. Sin embargo, en canales pequeños, el flujo turbulento se ha detectado a valores más bajos. Incluso en la forma rectangular, con *Re* menores, podría haber ocurrido turbulencia debido a las posiciones de la entrada y la salida [281].

En la Figura 73, se observa que los canales de crecimiento diferencial tienen valores de *Sh* significativamente altos en rangos de Reynolds elevados. Al margen de la aplicación de la presente tesis doctoral, que es la electrocloración, los canales biomiméticos podrían ser útiles en aplicaciones donde el tiempo de residencia del reactivo es corto, y se requiere una rápida renovación del fluido reactivo en la interfaz del electrodo.

Tabla 21. Coeficientes de la correlación de Sherwood para diferentes tipos de celdas y geometría. Adaptado de [282].

Tipo de celda	**a**	**b**	**c**	**d**	**Re**	**Ref.**
Rectangular	0.59	1.00	0.33	0.33	≈230-350	Publicación II [222]
Serpenteado	0.42	0.89	0.37	0.31	≈1500-2400	Publicación II [222]
Crecimiento diferencial	0.62	1.44	0.23	0.94	≈1500-2400	Publicación II [222]
Dev. Laminar (Pickett)	2.1	0.33	0.33	0.33	58 - 20000	[283]
Dev. Turbulent Le >12 (Pickett)	0.023	0.8	0.3	0.3	-20000	[283]
Dev. Turbulent Le <10 (Pickett)	0.125	0.66	0.33	0.25	4000 - 20000	[283]
FM01-LC (Hammond)	0.174	0.68	0.33	0.33	120 - 450	[284]
FM01-LC (Brown)	0.22	0.71	0.33	0.33	160 - 450	[285]
FM01-LC (Griffiths)	0.18	0.73	0.33	0.33	160 - 450	[285]
FM01-LC (Szanto)	0.24	0.7	0.33	0.33	160 - 450	[285]
ElectroSyn (Carlsson)	0.39	0.63	0.33	0.33	300 - 800	[286]
Filterpress (Ralph)	0.28	0.7	0.33	0.33	148 - 6109	[284]
DiaCell (Santos)	0.141	0.7	0.33	0.33	100 - 2500	[287]
Unbaffled (Wragg)	0.19	0.812	0.33	0.33	155 - 15000	[122]
Baffled (Wragg)	0.44	0.66	0.33	0.33	155 - 15000	[122]
Unbaffled (Oduoza)	0.49	0.73	0.33	0.33	2500 - 20000	[288]
Baffled (Oduoza)	0.91	0.36	0.33	0.33	2500 - 20000	[288]
UA200.08 (González)	0.22	0.63	0.33	0.33	80 - 840	[289]
UA16.15 (Frías-Ferrer)	1.08	1.08	0.31	0.23	272 - 2571	[287]

Tipo de celda	a	b	c	d	Re	Ref.
UA63.15 (Frías-Ferrer)	0.84	0.75	0.31	0.33	170 - 1644	[287]
UA63.03 (Frías-Ferrer)	0.17	0.82	0.33	0.32	117 - 629	[287]
3D Printed (Ponce de León)	1.22	0.65	0.33	0.33	150 - 800	[279]

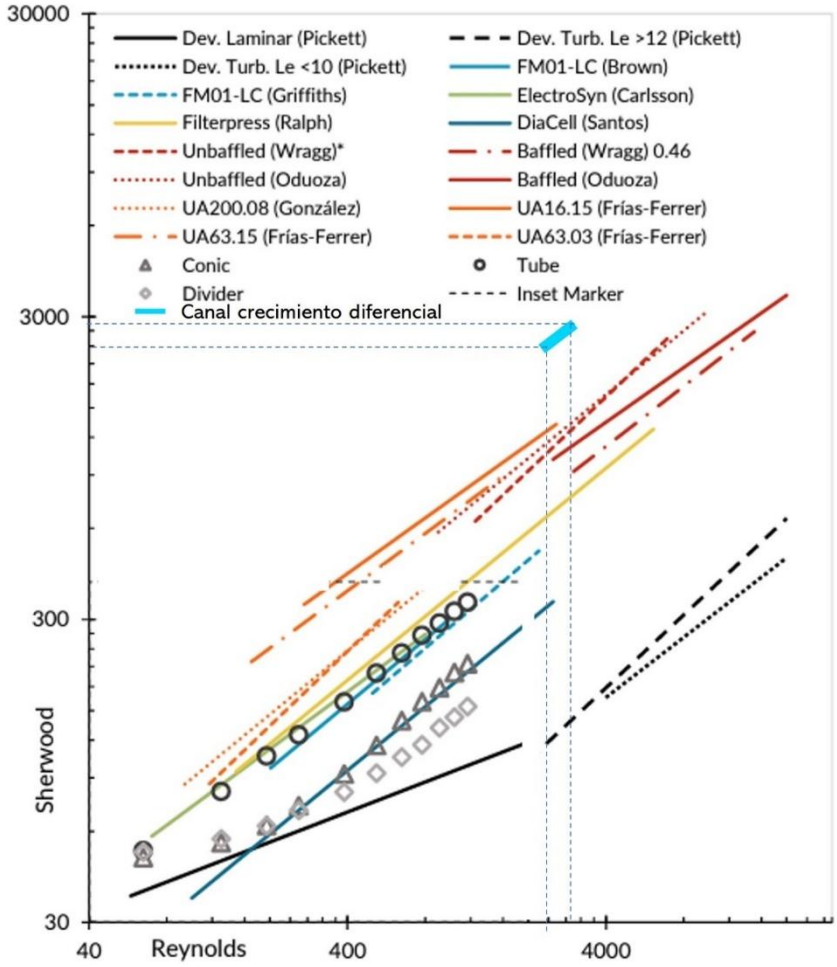


Figura 73. Comparativa de Sherwood para varias geometrías presentadas en bibliografía, adaptado de [282]. Se han incluido los resultados del canal de crecimiento diferencial.

Por lo tanto, en aplicaciones como la electrocloración en continuo, la transferencia de materia y el tiempo de residencia se vuelven más importantes que la caída de presión, y la geometría de crecimiento diferencial puede ser ventajosa. Por el contrario, los costes de bombeo debido a la mayor caída de presión elevada imponen una penalización en los costes operativos, que son en cualquier caso asumibles para la celda propuesta.

4.5. Experimentos de electrocloración

4.5.1. Ensayos preliminares de electrocloración

Se realizaron 15 ensayos para determinar el efecto de tres variables operativas en la generación de cloro libre, manteniendo una de ellas constante en cada caso. En la Figura 74 (a), se observa la relación entre la concentración de cloruros y la concentración de cloro libre producido. A medida que aumenta la concentración de cloruros, la concentración de cloro libre también se incrementa, siguiendo una curva polinómica. Los iones cloruro actúan como precursores en el proceso electroquímico de producción de cloro. La velocidad de la etapa de síntesis de cloro está determinada por la disponibilidad de iones de cloruro en la superficie del ánodo, por lo tanto, las concentraciones más altas de cloruro mejoran la producción de cloro [290–292]. Además, con un aumento en la concentración de cloruros, la conductividad de la solución mejora, lo que reduce la resistencia óhmica y permite un flujo de corriente más eficiente a través de la solución.

La Figura 74 (b) muestra el efecto del caudal de entrada sobre la concentración de cloro libre, manteniendo constantes la concentración de cloruros y la corriente aplicada. Aquí se observa una relación inversa lineal, en la que a medida que el caudal de entrada aumenta, la concentración de cloro libre disminuye. Este efecto también se reportó en estudios previos [293,294]. De acuerdo con la Ley de Faraday (Ec. 61), la cantidad de sustancia producida en una reacción electroquímica está directamente relacionada con el tiempo de residencia del agua en la celda electroquímica. Por tanto, la tendencia obtenida puede explicarse por el menor tiempo de residencia del agua en la celda electroquímica a mayores caudales, lo que reduce el tiempo disponible para que ocurra la reacción de generación de cloro.

Ec. 61

$$m = \frac{I \cdot M}{n \cdot F_F \cdot Q}$$

Donde m es la masa de cloro generada ($g \cdot L^{-1}$), I es la corriente aplicada (A), M es la masa molar del Cl_2 (70.906 $g \cdot mol^{-1}$), n es el número de moles de electrones intercambiados en la reacción (2 para la formación de Cl_2), F_F es la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$), Q es el caudal de agua de entrada (en $L \cdot s^{-1}$).

La Figura 74 (c) analiza el efecto de la corriente aplicada sobre la producción de cloro libre, con un ajuste polinómico. Se observa que, al incrementar la corriente aplicada, la concentración de cloro libre aumenta significativamente. Este resultado también es coherente con la ley de Faraday, ya que una mayor corriente proporciona más electrones para la reacción redox, incrementando la tasa de producción de cloro libre. Aunque se ha utilizado un ajuste polinómico, la relación entre la corriente aplicada y la concentración de cloro libre es prácticamente lineal. Esto indica que,

dentro del rango de corrientes aplicado, la producción de cloro libre aumenta de manera proporcional con la corriente.

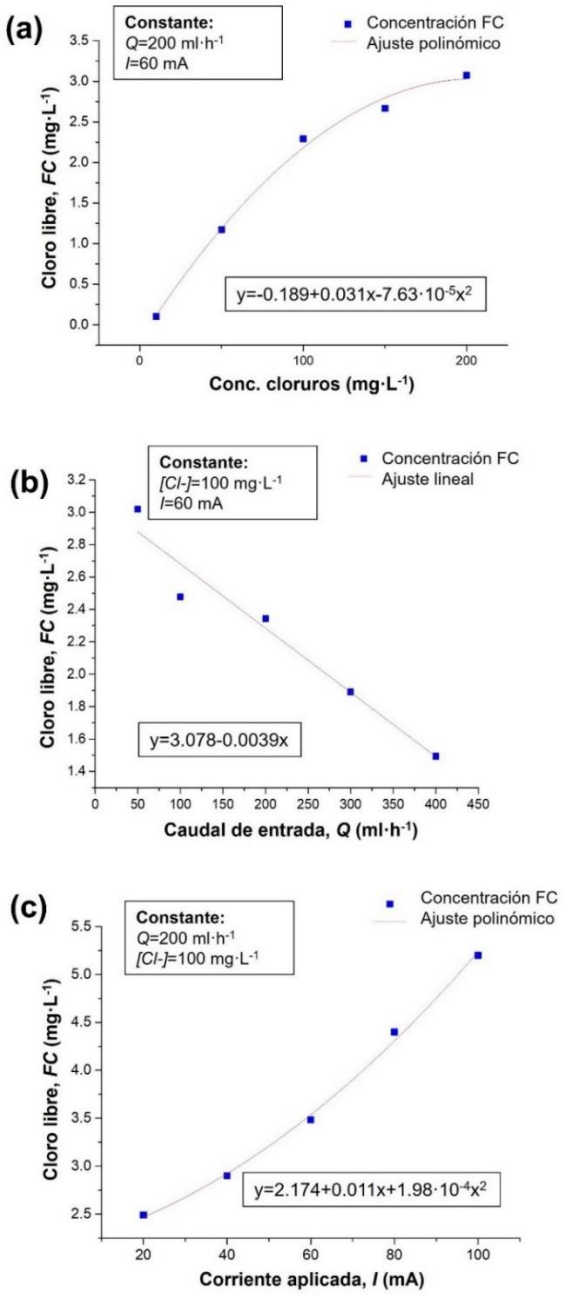


Figura 74. Efecto de las variables operativas sobre la concentración de *FC* en el proceso de electrocloración. (a) Efecto de la concentración de cloruros (b) Efecto del caudal de entrada (c) Efecto de la corriente aplicada.

4.5.2. Experimentos de cribado

Se realizaron en total 13 experimentos aleatorizados de acuerdo al diseño DSD, midiendo para cada uno de ellos la concentración de cloro libre a la salida del reactor. La matriz experimental, así como la respuesta de cloro libre obtenida se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Matriz de diseño experimental DSD incluyendo la respuesta del cloro libre.

			Nivel del factor no codificado				**Respuesta**
Exp.	x_1=[Cl^-]	x_2=[SO_4^{2-}]	x_3=[HCO_3^-]	x_4=[Ca^{2+}]	x_5=Caudal	x_6=Corriente	FC
	mg L^{-1}	**mg L^{-1}**	**mg L^{-1}**	**mg L^{-1}**	**ml h^{-1}**	**mA**	**mg L^{-1}**
1	250.0	250	50	10.0	400	55	0.94
2	25.0	250	50	42.5	100	80	0.42
3	137.5	50	50	10.0	100	30	0.76
4	250.0	150	250	10.0	100	80	3.70
5	137.5	150	150	42.5	250	55	0.86
6	137.5	250	250	75.0	400	80	0.83
7	25.0	50	150	10.0	400	80	0.41
8	25.0	150	50	75.0	400	30	0.10
9	250.0	50	50	75.0	250	80	3.17
10	250.0	250	150	75.0	100	30	1.80
11	250.0	50	250	42.5	400	30	0.70
12	25.0	250	250	10.0	250	30	0.05
13	25.0	50	250	75.0	100	55	0.45

Como los datos no se distribuían normalmente, los datos sesgados se convirtieron en datos normales utilizando la transformación de Box-Cox. Ésta se basa en aplicar una función matemática que depende de un parámetro (λ) para encontrar la mejor forma de transformar los datos para minimizar la desviación de la normalidad. El óptimo λ resultó ser 0.20, tal y como se muestra en la Figura 75(a).

Los resultados del estudio ANOVA con un nivel de confianza del 95% se presentan en la Tabla 23. El valor del coeficiente de determinación (R^2 = 0.9725) indica que el 97.25% de la variabilidad en la respuesta del cloro libre fue explicada por el modelo. El valor del coeficiente de determinación ajustado (R^2 *ajustado* = 0.9449) fue cercano al coeficiente de determinación, demostrando alta significancia en el modelo.

Tabla 23. Resultados del ANOVA para la respuesta del cloro libre en el estudio DSD.

Fuente	**DF**	**SS ajustado**	**MS ajustado**	**Valor F**	**Valor P**
Modelo	6	0.579014	0.096502	35.31	0.000
Lineal	6	0.579014	0.096502	35.31	0.000
x_1=[Cl^-]	1	0.391125	0.391125	143.10	0.000
x_2=[SO_4^{2-}]	1	0.013994	0.013994	5.12	0.064
x_3=[HCO_3^-]	1	0.000503	0.000503	0.18	0.683
x_4=[Ca^{2+}]	1	0.004826	0.004826	1.77	0.232
x_5=Caudal	1	0.055930	0.055930	20.46	0.004
x_6=Corriente	1	0.112636	0.112636	41.21	0.001
Error	6	0.016400	0.002733		
Total	12	0.595414			
R^2=97.03%; R^2-*ajustado*=91.69%; R^2-*predicho*=55.20%					

La ecuación se ajustó a los datos empíricos, como se muestra en Ec. 62:

$$FC^{0.20} = 0.6236 + 1.758 \cdot 10^{-3}\, x_1 - 3.74 \cdot 10^{-4}\, x_2 - 7.1 \cdot 10^{-5}\, x_3 + 6.76 \cdot 10^{-4}\, x_4 - 4.99 \cdot 10^{-4}\, x_5 + 4.25 \cdot 10^{-3}\, x_6 \quad \text{Ec. 62}$$

Como se aprecia el diagrama de Pareto de la Figura 75 (b), y por los resultados del valor de $p<0.05$, las variables más significativas fueron la concentración inicial de cloruros ($p = 0.000$), la corriente aplicada ($p = 0.001$) y el caudal de agua. Estos resultados mantienen los patrones observados en los ensayos preliminares. En las condiciones experimentales observadas, las concentraciones de sulfato, bicarbonato y calcio, así como el caudal de agua, tuvieron un impacto comparativamente menor en el rendimiento del sistema en comparación con los efectos más significativos de la concentración de iones cloruro y la corriente aplicada. Los resultados presentados en el gráfico de efectos principales en la Figura 75 (c) indican que el cloruro y la corriente tienen un efecto positivo significativo en la concentración de cloro libre. En contraste, el sulfato y el caudal muestran efectos negativos o inversos, mientras que el bicarbonato y el calcio tienen efectos menores.

A pesar de que los iones no electroactivos (sulfatos, bicarbonato y calcio) no tuvieron un impacto significativo en este modelo, su presencia en el agua es inevitable y puede disminuir la cantidad total de cloro generado en el ánodo. En este estudio, cualquier efecto de inhibición debido a los iones no electroactivos se encuentra implícito en la ecuación de regresión para las composiciones de agua seleccionadas. En el Capítulo 4.4 se explicará en más detalle el rol de estos iones en electrocloración.

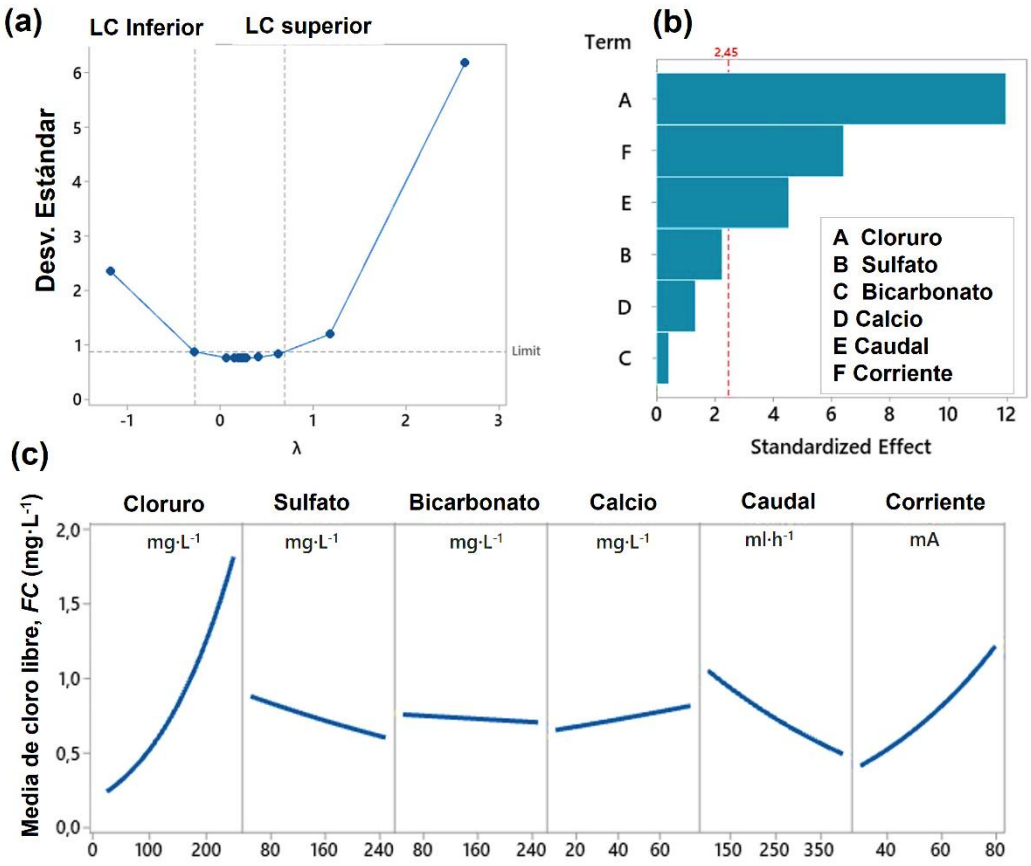


Figura 75. Resultados del diseño DSD. (a) Transformación Box-Cox (b)Diagramas de Pareto (c) Gráfica de efectos principales.

4.5.3. Ensayos de optimización

Una vez seleccionadas las variables más significativas en el cribado preliminar, se ejecutó un diseño Box-Behnken con 15 experimentos para determinar las regiones óptimas de operación en términos de generación de cloro libre y consumo de energía con los tres parámetros más significativos (cloruro, caudal y corriente aplicada) obtenidos del diseño de cribado. La Tabla 24 muestra las condiciones experimentales junto con los resultados de FC y SEC para cada experimento. Las concentraciones de SO_4^{2-}, HCO_3^- y Ca^{2+} se mantuvieron constantes, con los siguientes valores: 150, 150 y 42.5 mg L^{-1}, respectivamente. Estos valores corresponden a las concentraciones promedio probadas en el diseño de cribado preliminar.

Tabla 24. Matriz experimental del diseño de Box-Behnken, incluyendo la producción de cloro libre y el consumo específico de energía (SEC).

Exp.	x_1**=[Cl$^-$]**	x_5**=Caudal**	x_6**=Corriente**	**FC**	**SEC**
	mg·L^{-1}	**ml·h^{-1}**	**mA**	**mg·L^{-1}**	**Wh·mg FC^{-1}**
1	25.0	400	55	0.120	9.84
2	137.5	250	55	1.500	0.90
3	137.5	250	55	1.765	0.77
4	250.0	100	55	3.100	1.18
5	25.0	250	80	0.350	10.28
6	137.5	100	30	1.440	1.23
7	25.0	100	55	0.395	14.30
8	137.5	400	30	0.315	1.41
9	250.0	250	30	1.000	0.65
10	25.0	250	30	0.210	3.99
11	137.5	100	80	3.400	2.51
12	250.0	250	80	3.200	0.67
13	137.5	250	55	1.600	0.77
14	137.5	400	80	2.600	0.58
15	250.0	400	55	1.650	0.42

Para la respuesta de FC, de acuerdo con el gráfico de probabilidad normal, la respuesta de cloro libre se distribuyó normalmente y las varianzas fueron homogéneas. Por lo tanto, no se requirió transformación de datos. Por el contrario, la respuesta del Consumo Específico de Energía (SEC) se convirtió utilizando el parámetro de Box-Cox (λ) igual a -0.5 (Figura 76 (a)).

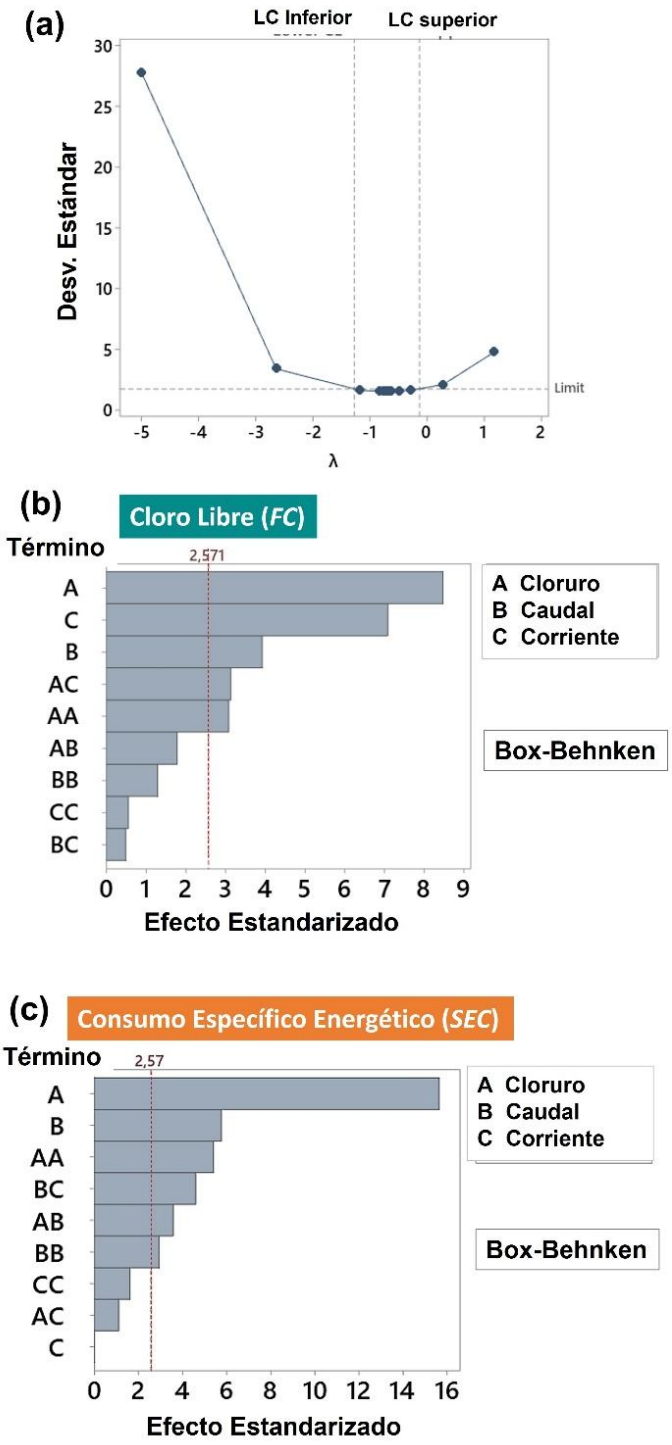


Figura 76. Resultados del análisis del diseño Box-Behnken (a) Transformación Cox-Box de la respuesta SEC (b) Diagrama de Pareto de la respuesta FC (c) Diagrama de Pareto de la respuesta SEC.

En los resultados del ANOVA para la respuesta de cloro libre, las tres variables independientes, el término cuadrático de la concentración de cloruro y la interacción entre cloruros y corriente aplicada, fueron estadísticamente significativas (p<0.05). Estos resultados también se representan en un gráfico de Pareto (Figura 76 (b)). El valor de R^2 indica que el modelo empírico se puede aplicar para prever los valores de cloro libre con un 97.03% de confianza. El R^2 ajustado fue

0.9169. En el caso del SEC, los términos lineales de la concentración de cloruro y el caudal fueron estadísticamente significativos, así como sus términos cuadráticos y las interacciones entre cloruros y caudal y caudal y corriente (Figura 76 (c)). La falta de ajuste también fue estadísticamente no significativa. El valor de R^2 fue 98.59%, el R^2 *ajustado* de 96.06%.

Tabla 25. Resultados del ANOVA para las respuestas del cloro libre (FC) y consumo energético específico (SEC) en el estudio Box-Behnken.

	FC					SEC				
Fuente	**DF**	**SS ajustado**	**MS ajustado**	**Valor F**	**Valor P**	**DF**	**SS ajustado**	**MS ajustado**	**Valor F**	**Valor P**
Modelo	9	176.025	195.583	18.15	0.003	9	223.748	0.24861	38.90	0.000
Lineal	3	148.375	494.585	45.91	0.000	3	177.657	0.59219	92.67	0.000
x_1=[Cl^-]	1	77.520	775.195	71.95	0.000	1	156.352	156.352	244.67	0.000
x_5=Caudal	1	16.653	166.531	15.46	0.011	1	0.21305	0.21305	33.34	0.002
x_6=Corriente	1	54.203	542.028	50.31	0.001	1	0.00000	0.00000	0.00	0.996
Suma cuadrática	3	13.325	0.44416	4.12	0.081	3	0.23499	0.07833	12.26	0.010
x_1^2	1	10.258	102.579	9.52	0.027	1	0.18715	0.18715	29.29	0.003
x_5^2	1	0.1814	0.18143	1.68	0.251	1	0.05538	0.05538	8.67	0.032
x_6^2	1	0.0336	0.03362	0.31	0.601	1	0.01679	0.01679	2.63	0.166
Interacciones	3	14.325	0.47749	4.43	0.071	3	0.22592	0.07531	11.78	0.011
x_1*x_5	1	0.3452	0.34516	3.20	0.133	1	0.08226	0.08226	12.87	0.016
x_1*x_6	1	10.609	106.090	9.85	0.026	1	0.00795	0.00795	1.24	0.315
x_5*x_6	1	0.0264	0.02641	0.25	0.642	1	0.13571	0.13571	21.24	0.006
Error	5	0.5387	0.10774			5	0.03195	0.00639		
Falta de ajuste	3	0.5029	0.16763	9.36	0.098	3	0.02718	0.00906	3.79	0.216
Error puro	2	0.0358	0.01791			2	0.00477	0.00239		
Total	14	181.412				14	226.944			
	R^2=97.03%; R^2-*adj*=91.69%; R^2-*pred*=55.20%					R^2=98.59%; R^2-*adj*=96.06%; R^2-*pred*=80.37%				

Las ecuaciones de regresión de las respuestas *FC* y *SEC* corresponden a:

$$FC = 0.74 + 0.014\,x_1 - 6.8 \cdot 10^{-3}\,x_5 - 0.0145\,x_6 - 4.2 \cdot 10^{-5}\,x_1x_1 + 1 \cdot 10^{-5}\,x_5x_5 + 1.53 \cdot 10^{-4}\,x_6x_6 - 1.7 \cdot 10^{-5}\,x_1x_5 + 1.8 \cdot 10^{-4}\,x_1x_6 + 2.2 \cdot 10^{-5}\,x_5x_6 \quad \text{Ec. 63}$$

$$-SEC^{-0.5} = -0.384 - 5.83 \cdot 10^{-3}x_1 + 6 \cdot 10^{-5}x_5 + 2.6 \cdot 10^{-3}x_6 + 1.8 \cdot 10^{-5}x_1x_1 + 5 \cdot 10^{-6}x_5x_5 + 1.08 \cdot 10^{-4}x_6x_6 - 8 \cdot 10^{-6}x_1x_5 - 1.6 \cdot 10^{-5}x_1x_6 - 4.9 \cdot 10^{-5}x_5x_6 \quad \text{Ec. 64}$$

La relación entre las variables independientes y la respuesta de cloro libre, manteniendo constante la concentración de cloruro, se representó mediante gráficos tridimensionales y gráficos de contorno bidimensionales en la Figura 77. Los gráficos indican que la generación de cloro aumenta gradualmente con el incremento de la concentración de cloruro y la corriente aplicada, mientras que disminuye al aumentar el caudal, como se predijo en el diseño de cribado.

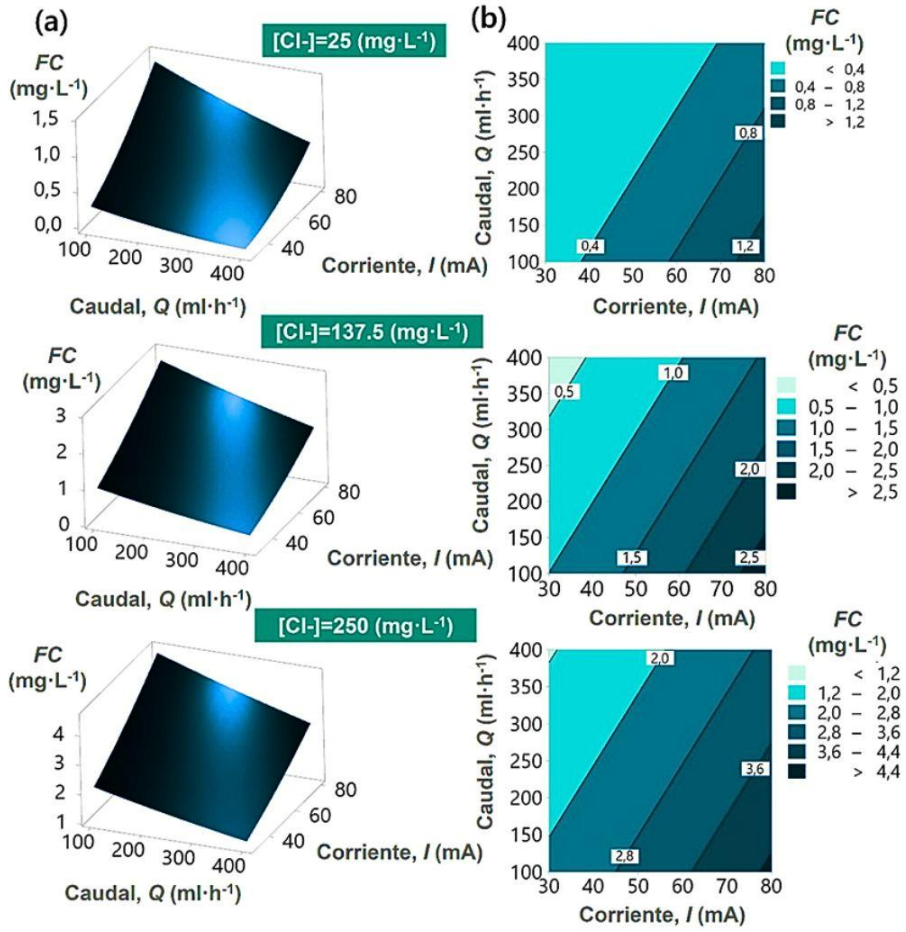


Figura 77. Generación de *FC* para diferentes concentraciones iniciales de cloruro; de arriba hacia abajo: [Cl^-] = 25, 137.5 y 250 mg·L^{-1}, respectivamente. (a) Gráfico de superficie 3D y (b) Gráficos de contorno 2D. Adaptado de la Publicación III [231].

Las condiciones de operación (corriente aplicada y caudal) para la celda de electrocloración deben establecerse para la generación de cloro por encima de 0.5 mg·L^{-1}, de acuerdo con la Tabla 26. Para una concentración inicial de cloruro de 25 mg·L^{-1}, la producción máxima de *FC* fue alrededor de 1.5 mg·L^{-1}. Para concentraciones iniciales de cloruro de 137.5 mg·L^{-1} y 250 mg·L^{-1}, la generación de *FC* alcanzó y superó valores de hasta 2 mg·L^{-1}. El sistema de electrocloración propuesto está diseñado específicamente para tratar aguas de pozo con muy baja turbidez. Para ampliar el uso del reactor a una mayor variedad de calidad del agua de entrada, se recomienda la implementación de pretratamiento previo. Este eliminaría las partículas suspendidas y otras impurezas antes de que el agua ingresase al sistema de electrocloración, El acoplamiento de este pretratamiento previo del agua a pequeña escala al reactor biomimético podría ser objeto de futuras investigaciones.

Tabla 26. Recomendaciones de dosificación de cloro y cloro libre residual [295].

Dosis aplicada/FC	**Concentración ($mg \cdot L^{-1}$)**
Dosificación con baja turbidez (<10 NTU)	1.88
Dosificación con alta turbidez (>10 NTU) (consumida en 8h)	3.75
Cloro libre residual (FC) después de 30 min	>0.50
Cloro libre residual (FC) después de 24 h	>0.20

La Figura 78 muestra los gráficos tridimensionales y de contorno bidimensionales para los valores de *SEC* correspondientes a cada concentración inicial de cloruro, considerando las variaciones en la corriente aplicada y el caudal. La interacción entre el caudal y la corriente aplicada se indicó mediante un punto de silla, que corresponde al punto de inflexión entre un máximo y un mínimo relativos. Los valores de *SEC* variaron entre 0.42 y 14.30 $Wh \cdot mg^{-1}$ de Cl_2 generado, dependiendo principalmente de la concentración de cloruro en el agua. Suponiendo que la concentración deseada de cloro en el agua potable es de 0.5 $mg \cdot L^{-1}$, el consumo de energía por metro cúbico tratado oscilaría entre 0.21 y 7.15 $kWh \cdot m^{-3}$. Cuando la conductividad iónica disminuye, la resistencia de la solución correspondiente del sistema aumenta, lo que resulta en un aumento del voltaje cuando se opera a una corriente eléctrica constante en una celda electrolítica. Esta disminución de la corriente conduce, en consecuencia, a una reducción en la producción de oxidantes.

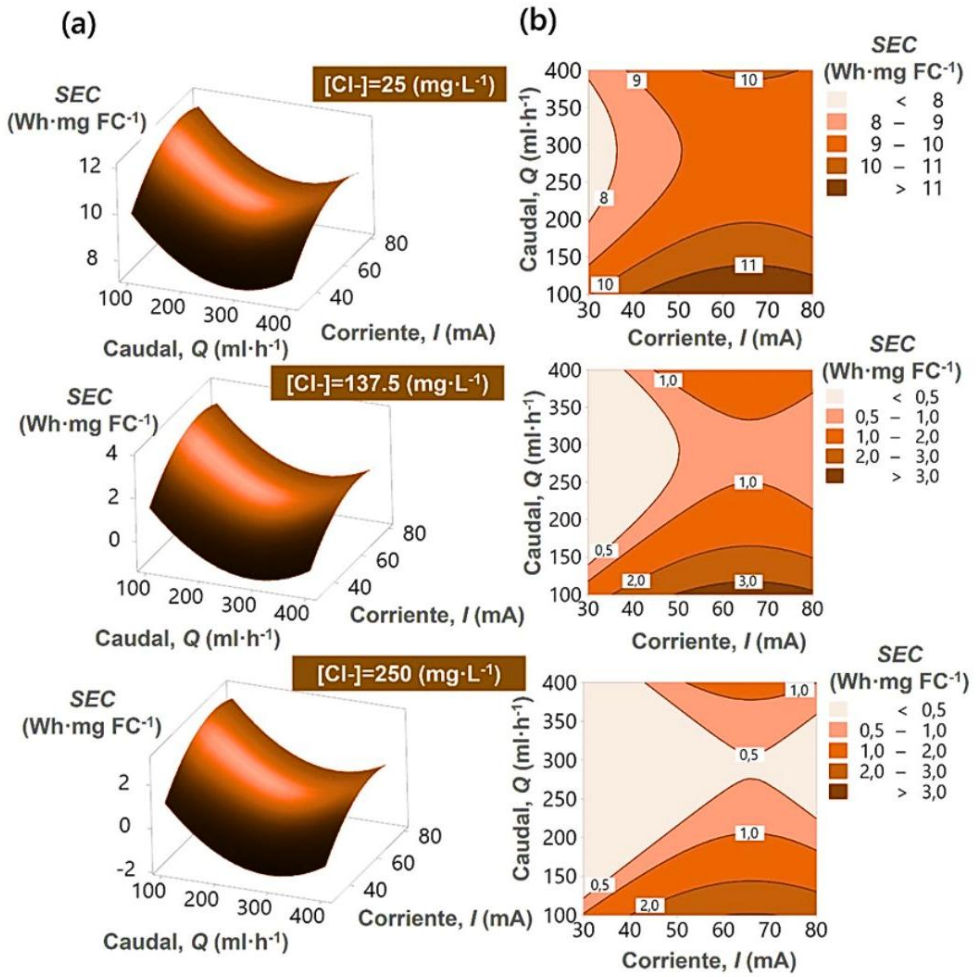


Figura 78. SEC para diferentes concentraciones iniciales de cloruro, de arriba hacia abajo: [Cl^-] = 25, 137.5 y 250 mg·L^{-1}, respectivamente. (a) Gráfico de superficie 3D y (b) Gráficos de contorno 2D. Adaptado de la Publicación III [231].

Para optimizar el sistema, se estudió el efecto de las condiciones de operación en las dos respuestas (FC y SEC) mediante un análisis de deseabilidad compuesta. En este caso, la optimización pretende minimizar el *SEC* para producir un valor constante de cloro libre de 0.5 mg·L^{-1}. La Tabla 27 muestra las condiciones de operación y los valores de respuesta para el análisis de deseabilidad compuesta. La deseabilidad compuesta para cada composición de cloruro es cercana a 1, lo que indica que los parámetros de operación alcanzan resultados favorables para las dos respuestas. Por tanto, las tasas de flujo óptimas son 371, 388 y 400 ml·h^{-1} y la corriente aplicada 75.8, 30.0 y 35.5 mA para contenidos de cloruro de 25, 137.5 y 250 mg·L^{-1}, respectivamente.

Tabla 27. Resultados del análisis de deseabilidad compuesta para la generación de cloro libre a diferentes concentraciones iniciales de cloruro.

x_1=[Cl^-]	x_5=Caudal	x_6=Corriente	FC	SEC	Deseabiblidad compuesta
$mg \cdot L^{-1}$	$ml \cdot h^{-1}$	mA	$mg \cdot L^{-1}$	$Wh \cdot mg\ FC^{-1}$	-
25	371	75.8	0.50	5.67	0.80
137.5	388	30.0	0.58	1.17	0.96
250	400	35.5	0.50	0.59	0.99

El consumo de energía reportado para la electrocloración varía considerablemente dependiendo de las condiciones de operación y el tipo de sistema utilizado. Se ha documentado un amplio rango de consumo energético, que puede oscilar desde 0.01 hasta 100 $kWh \cdot m^{-3}$ para lograr una concentración de cloro de 2 $mg \cdot L^{-1}$ [70]. En la Tabla 28, se resumen las condiciones operativas y el consumo energético de diferentes sistemas de electrocloración propuestos en bibliografía. Las diferencias en el consumo de energía entre estos estudios pueden atribuirse a variaciones en el material del ánodo, la concentración de cloruro de partida y los tiempos de residencia empleados, lo que influye significativamente en la eficiencia del proceso de electrocloración. Cabe destacar que, mientras que nuestra celda opera de manera continua con tiempos de residencia entre 12 y 48 segundos, la mayoría de los reactores propuestos en bibliografía operan con recirculación con un tiempo de residencia superiores a 30 minutos. Esta diferencia en el tiempo de residencia influye significativamente en la conversión de cloruro.

Las mayores demandas de energía en el reactor electroquímico propuesto podrían limitar su uso para tratar grandes volúmenes de agua, pero siguen siendo prácticas para aplicaciones más pequeñas que procesan solo unos pocos litros diarios [72]. Una evaluación económica de estos sistemas más pequeños en varias ubicaciones rurales reveló que, en comparación con la inversión inicial y otros gastos de mantenimiento, los costos de energía eran relativamente insignificantes [296].

Tabla 28. Consumos energéticos de diferentes sistemas de electrocloración.

Sistema de electrocloración	Material de ánodo	Concentración de cloruro	Consumo de energía	Generación de cloro libre	Tiempo de residencia	Referencia
Celda biomimética	Grafito	25-250 $mg \cdot L^{-1}$	0.59-5.67 $kWh \cdot g^{-1}$ FC	0.12-3.4 $mg \cdot L^{-1}$	12-48 s	Publicación III [231]
Celda Zappi™	Malla de Nb revestida de Pt	0.01 M	1 $kWh \cdot m^{-3}$	2 $mg \cdot L^{-1}$	120 min	[297]

Sistema de electrocloración	Material de ánodo	Concentración de cloruro	Consumo de energía	Generación de cloro libre	Tiempo de residencia	Referencia
Electrolizador de laboratorio tipo filtro prensa no dividido	Óxido de Ti-Ru-Ir	710-1.775 $mg \cdot L^{-1}$	0.0145-0.0159 $kWh \cdot g^{-1}$ FC	50-250 $mg \cdot L^{-1}$	240 min	[292]
Reactor con ánodos cilíndricos	Grafito	50 $mg \cdot L^{-1}$	0.083 $kWh \cdot m^{-3}$	2 $mg \cdot L^{-1}$	50 min	[228]
Celda de laboratorio con membrana de intercambio catiónico (CEM)	Ti/Pt-IrO_2 y Ti/RuO_2-IrO_2	0.05 M	0.5-3.5 $kWh \cdot m^{-3}$	2.0 $mg \cdot L^{-1}$	30 min	[298]
Celda de electrodos perforados	Grafito	0.004-0.5 M	0.5-4 $kWh \cdot kg^{-1}$ FC	20-550 $mg \cdot L^{-1}$	30 min	[293]
Filtro-prensa FM01-LC	Ti/RuO2-ZrO2-Sb2O3.	0.01-0.2 M	N.D.	0.0005-0.0402 M	4 h	[299]

4.5.4. Aplicación a aguas de composición real

La Tabla 29 muestra el orden de los 16 experimentos establecidos por el MFD. Se incluyen además los resultados de FC y SEC, junto con los valores de pH y conductividad.

Tabla 29. Secuencia de experimentos y resultados de electrocloración del DOE MFD.

Exp.	x_1=Muestra de agua	x_2=Caudal, Q	x_3=Corriente, I	y_1=FC	y_2=SEC	pH	Conductividad
		$ml \cdot h^{-1}$	mA	$mg \cdot L^{-1}$	$Wh \cdot (mg \cdot FC)^{-1}$		$\mu S \cdot cm^{-1}$
1	B	100	80	4.98	1.92	4.64	425
2	D	400	80	3.17	0.62	7.71	629
3	D	400	30	0.91	0.49	7.84	597
4	D	100	30	2.83	0.63	7.54	619
5	C	100	30	2.73	0.69	6.58	427
6	A	100	30	0.48	9.24	7.07	113
7	D	100	80	6.13	1.26	7.05	559
8	A	100	80	1.20	19.68	6.34	83
9	B	400	30	0.70	0.70	6.46	414
10	C	100	80	5.71	1.54	5.24	305
11	B	100	30	1.65	1.18	4.98	298
12	C	400	30	0.32	1.47	6.80	521
13	A	400	80	0.60	8.53	6.78	128
14	A	400	30	0.47	2.17	6.81	136
15	B	400	80	2.09	1.03	6.02	479
16	C	400	80	2.27	0.95	6.57	514

A partir de los resultados presentados, se analizó la variabilidad y la tendencia central de la producción de cloro libre y el consumo específico de energía en las cuatro muestras de agua bajo distintas condiciones operativas. Para ello se emplearon diagramas de cajas. En la Figura 79 (a), los valores medianos de producción de *FC* varían considerablemente entre las muestras, siendo la Muestra D la que presenta la mayor concentración media de *FC* y la Muestra A, que tiene la menor concentración de cloruro, la que muestra la menor.

En la Figura 79 (b), los datos reflejan una notable variabilidad en el *SEC*, especialmente en la Muestra A, que requiere una mayor cantidad de energía media por unidad de cloro producido. A pesar de esto, los valores de *SEC* son generalmente moderados, lo que sugiere que, incluso para la Muestra A, el proceso podría ser alimentado de manera eficiente con baterías de pequeña capacidad, recargables mediante paneles solares, lo que lo convierte en una solución viable incluso con mayores demandas energéticas.

Considerando las directrices de la OMS para el cloro residual en sistemas de tratamiento de agua en el punto de uso (POU) [38], los datos presentados en el diagrama de caja revelan que es factible alcanzar la concentración residual recomendada de *FC* superior a 0.2 $mg \cdot L^{-1}$ para todas las muestras probadas. No obstante, los quistes de protozoos como *Giardia* y *Cryptosporidium* son significativamente más resistentes al cloro que las bacterias y los virus, lo que requiere dosis más altas para su efectiva inactivación. Normalmente, la mayoría de las bacterias y virus pueden ser inactivados con una concentración de cloro libre de 0.2-0.5 $mg \cdot L^{-1}$, mientras que los quistes de protozoos suelen necesitar concentraciones superiores a 1 $mg \cdot L^{-1}$ y tiempos de contacto más largos. En nuestro estudio, se demostró que el sistema es capaz de producir niveles de cloro libre entre 0.32 y 6.13 $mg \cdot L^{-1}$, lo que indica su capacidad para cumplir con los requisitos de desinfección de una amplia variedad de contaminantes microbianos. Sin embargo, para garantizar una desinfección adecuada, es crucial ajustar la dosis de cloro en función de la carga microbiana y la composición del agua. La EPA dispone de una base de datos exhaustiva sobre la inactivación de virus y protozoos, incluyendo los valores de Ct (concentración del desinfectante x tiempo de contacto) necesarios para lograr ciertos niveles de inactivación bajo diferentes condiciones del agua. Valores de Ct más bajos indican una inactivación más rápida con menores dosis, subrayando la importancia de informar estos valores para asegurar una comparación y referencia adecuadas [300].

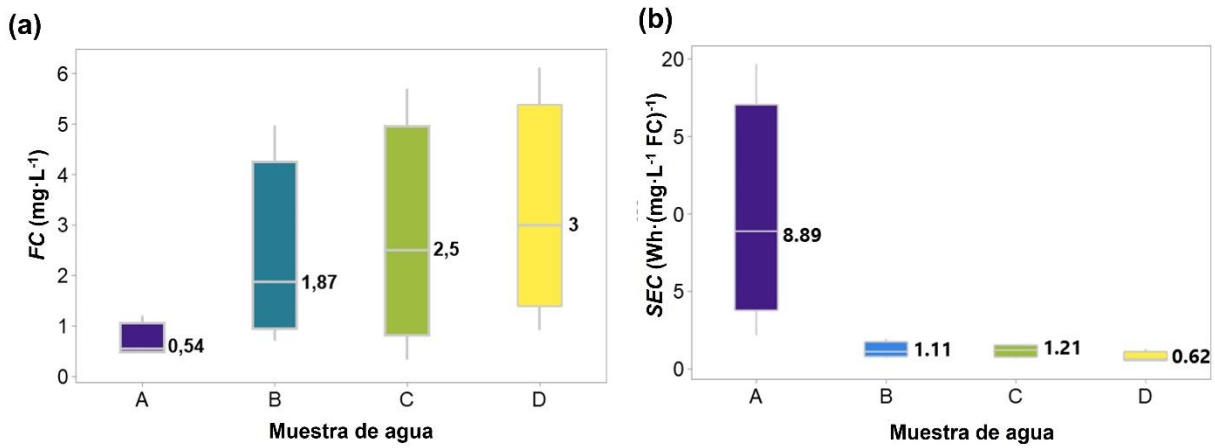


Figura 79. Diagramas de caja del estudio de electrocloración con composiciones reales. (a) Respuesta FC (b) Respuesta SEC. Adaptado de la **Publicación IV** [301].

El ANOVA para FC indicó que el modelo es estadísticamente significativo, con un valor *p* de 0.003. El R^2 del 99.56% sugiere una alta capacidad explicativa de la variabilidad en FC, con un R^2 *ajustado* de 97.78%, lo que confirma que el modelo se ajusta bien a los datos. Los términos lineales dentro del modelo de FC son estadísticamente significativos. Las variables de la muestra de agua (x_1), el caudal (x_2) y la corriente aplicada (x_3) tienen valores *p* significativos de 0.003, 0.001 y 0.001, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos de electrocloración en la celda de flujo biomimético. Todas las interacciones de dos factores también resultaron ser estadísticamente significativas, destacando la influencia de la interacción de factores en las respuestas.

De manera similar, el modelo para *SEC* es significativo (valor *p* de 0.005), con los componentes lineales demostrando una significancia considerable. Es destacable que el tipo de muestra de agua (x_1) tiene un efecto primordial en *SEC*, pero tanto el caudal (x_2) como la corriente (x_3) también presentan efectos estadísticamente significativos. Las interacciones de dos factores también son estadísticamente significativas, excepto la interacción entre caudal y corriente (x_2* x_3) para *SEC*. Las variables e interacciones significativas en las respuestas de *FC* y *SEC* se muestran en los gráficos de Pareto de la Figura 80 (a) y Figura 80 (b), respectivamente.

Tabla 30. Resultados de ANOVA para las respuestas FC y SEC.

	FC					SEC				
Fuente	**DF**	**SS ajustado**	**MS ajustado**	**Valor F**	**Valor P**	**Fuente**	**DF**	**SS ajustado**	**MS ajustado**	**Valor F**
Modelo	12	54.0827	4.50	56.09	0.003	12	393.408	32.7840	44.65	0.005
Lineal	5	45.4390	9.08	113.10	0.001	5	284.187	56.8375	77.42	0.002
x_1	3	14.9167	4.97	61.88	0.003	3	236.329	78.7764	107.30	0.002
x_2	1	14.4020	14.40	179.24	0.001	1	25.435	25.4353	34.64	0.010
x_3	1	16.1202	16.12	200.63	0.001	1	22.423	22.4227	30.54	0.012
Interacciones	7	8.6437	1.23	15.37	0.023	7	109.221	15.6030	21.25	0.015
x_1*x_2	3	3.8866	1.2955	16.12	0.024	3	58.110	19.3700	26.38	0.012
x_1*x_3	3	3.4346	1.1449	14.25	0.028	3	48.569	16.1897	22.05	0.015
x_2*x_3	1	1.3225	1.3225	16.46	0.027	1	2.542	2.5419	3.46	0.160
Error	3	0.2411	0.0804			3	2.203	0.7342		
Total	15	54.3238				15	395.611			
	R^2=99.56%; R^2-*ajustado*=97.78%; R^2-*pred*=87.38%					R^2=99.44%; R^2-*ajustado*=97.22%; R^2-*pred*=84.16%				

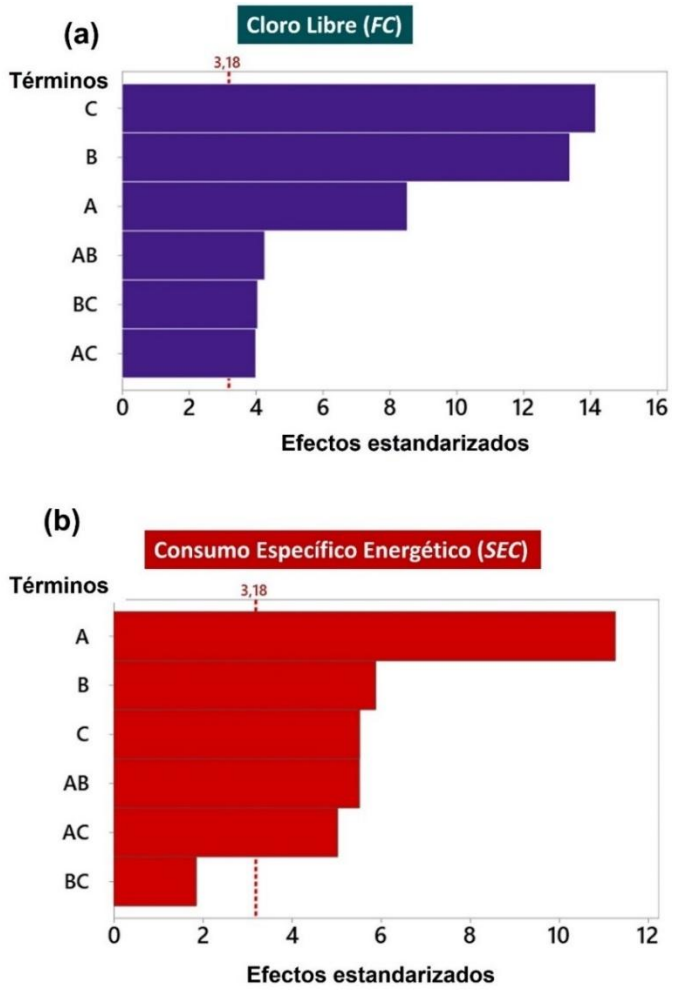


Figura 80. Gráficos de Pareto con los Efectos Estandarizados en (a) producción de FC y (b) SEC. Adaptado de la **Publicación IV** [301].

Los gráficos de dispersión mostrados en la Figura 81 comparan los resultados predichos versus los experimentales para la concentración de cloro libre (FC) y el consumo específico de energía (*SEC*) en la celda electroquímica biomimética, demostrando un alto grado de correlación. Las tendencias lineales indican que los modelos pueden prever los resultados del proceso de electrocloración dentro del espacio de parámetros probado.

$$FC = 2.265 + 1.578\,x_{1,\mathrm{A}} + 0.09\mathrm{x}_{1,\mathrm{B}} + 0.493\mathrm{x}_{1,\mathrm{C}} + 0.995\mathrm{x}_{1,\mathrm{D}} - 0.949x_2 + 1.004x_3 + 0.796x_{1,A}x_2 - 0.011x_{1,B}x_2 - 0.514x_{1,C}x_2 - 0.271x_{1,D}x_2 - 0.791x_{1,A}x_3 + 0.176x_{1,B}x_3 + 0.229x_{1,C}x_3 + 0.386x_{1,D}x_2 - 0.288x_2x_3 \quad \textit{Ec. 65}$$

$$SEC = 3.257 + 6.650\,x_{1,\mathrm{A}} - 2.050\mathrm{x}_{1,\mathrm{B}} - 2.095\mathrm{x}_{1,\mathrm{C}} - 2.505\mathrm{x}_{1,\mathrm{D}} - 1.261x_2 + 1.1844x_3 - 3.292x_{1,A}x_2 + 0.920x_{1,B}x_2 + 1.308x_{1,C}x_2 + 1.064x_{1,D}x_2 + 3.016x_{1,A}x_3 - 0.918x_{1,B}x_3 - 1.103x_{1,C}x_3 - 0.995x_{1,D}x_2 - 0.399x_2x_3 \quad \textit{Ec. 66}$$

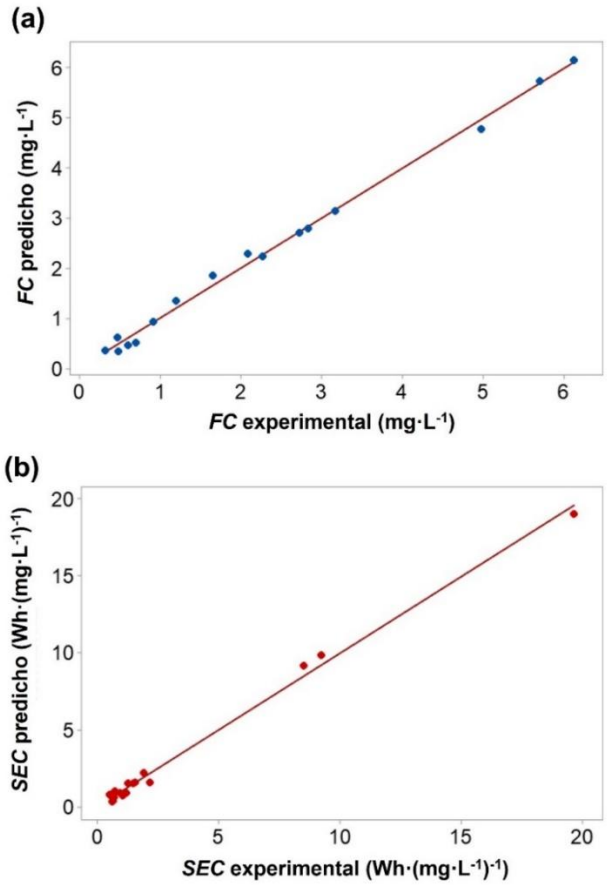


Figura 81. Gráficos de dispersión que comparan los valores predichos versus los experimentales para (a) la concentración de cloro libre (FC) y (b) el consumo específico de energía (SEC) en una celda electroquímica biomimética. Adaptado de la **Publicación IV** [301].

El mapa de calor de correlación mostrado en la Figura 82 proporciona una visualización de las relaciones entre varios iones y su impacto en la producción de *FC*. El coeficiente de correlación de Pearson es una herramienta estadística que mide tanto la intensidad como la dirección de la relación lineal entre dos variables. Este coeficiente varía entre -1 y 1, donde un valor cercano a 1 sugiere una fuerte correlación positiva, un valor cercano a -1 sugiere una fuerte correlación negativa, y un valor cercano a 0 indica la ausencia de una correlación lineal.

Una correlación positiva de 0.51 entre los iones cloruro (Cl^-) y *FC* indica la función importante del cloruro en la producción de cloro. Al ser el reactivo principal en el proceso electroquímico, el aumento de la concentración de iones Cl^- en la solución mejora la eficiencia del proceso de electrocloración. Los iones de sodio (Na^+) exhiben una correlación positiva con Cl^-, atribuida a la frecuente asociación de Na^+ con Cl^- como NaCl en el medio de electrólisis, ya que ambos tienen un origen geoquímico similar. Asimismo, los iones de potasio (K^+) correlacionan positivamente con la producción de *FC*, aunque en menor medida (0.38) en comparación con Na^+, posiblemente influyendo en la conductividad iónica de la celda y en el equilibrio electroquímico global.

Los iones de calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) mostraron una correlación positiva moderada (0.14) y marginal (0.01) con *FC*, respectivamente. Esto podría deberse a un aumento en la conductividad eléctrica de la solución, disminuyendo la caída óhmica en la celda de flujo electroquímica. Sin embargo, al comparar las muestras C y D, que difieren principalmente en el contenido de calcio y magnesio, se observa una ligera reducción en la generación de cloro para contenidos más altos de calcio y magnesio. La presencia de calcio y magnesio en el agua podría llevar a la formación de depósitos calcáreos debido a un cambio local del pH en el cátodo, lo que podría tener implicaciones negativas en la eficacia general del proceso. Para solucionar este inconveniente, algunos autores sugieren la autolimpieza de los electrodos invirtiendo la polaridad de la corriente [302]. Aunque no se detectó incrustación durante los experimentos, sería ventajoso realizar una evaluación de incrustación durante períodos prolongados de electrólisis para asegurar la efectividad operativa a largo plazo.

Dadas las bajas concentraciones de bicarbonato (HCO_3^-) y sulfatos (SO_4^{2-}) en las muestras de agua, su presencia limitada se refleja en la correlación con la producción de cloro libre. Para los iones de bicarbonato, con un coeficiente de correlación de 0.03, su influencia en la generación de *FC* es mínima, sugiriendo que su contribución es más crítica para la estabilización del pH dentro del entorno electroquímico, lo que puede afectar la tasa y la eficacia de las reacciones electroquímicas. Por el contrario, los iones de sulfato muestran un coeficiente de correlación más alto de 0.26 con la producción de FC. Esta influencia posiblemente se deba a su coexistencia con los iones de cloruro (coeficiente de correlación de 0.70) en las muestras de agua.

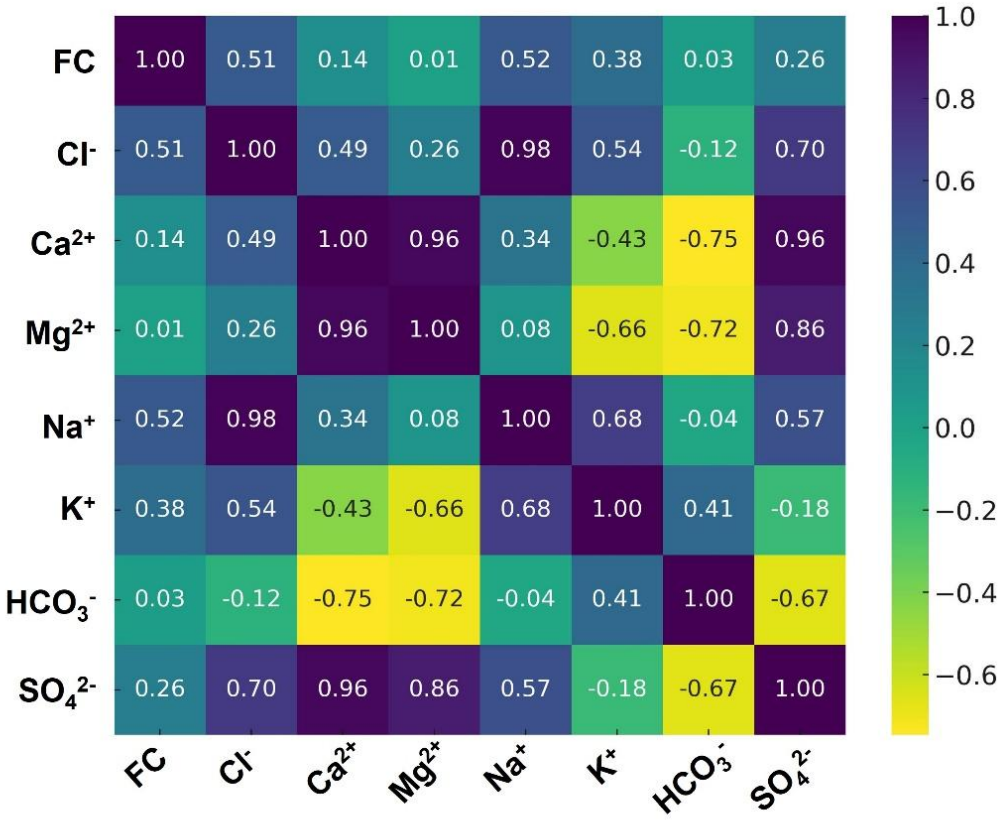


Figura 82. Mapa de calor que ilustra los coeficientes de correlación de Pearson entre varios iones y la producción de cloro libre (FC) en la celda electroquímica biomimética. Publicación IV [301].

Los gráficos de interacción presentados en la Figura 83 proporcionan información sobre las dependencias significativas entre los parámetros operativos dentro del proceso de electrocloración. En la Figura 83 (a), los valores medios de FC generados están relacionados con las muestras de agua, que tienen concentraciones crecientes de cloruro. Dado que la generación de cloro depende en gran medida del ion cloruro, es esencial entender la composición iónica del agua en una ubicación específica donde se instala la electrocloración. Trabajos futuros podrían desarrollar un modelo más generalizado y completo ampliando el rango de concentraciones iónicas probadas. Esto implicaría recolectar muestras de agua de una gama más amplia de ubicaciones geográficas con características hidrogeológicas variadas para capturar un espectro más amplio de composiciones iónicas.

Además, a medida que aumenta el caudal, se observa una notable disminución en la producción de cloro. Esta relación inversa sugiere que mayores caudales reducen el tiempo de residencia del agua en la celda electroquímica, disminuyendo consecuentemente la duración de la interacción entre los iones cloruro y el ánodo. Este menor tiempo de contacto limita la reacción electroquímica necesaria para la generación óptima de cloro [293,303]. Por el contrario, un mayor caudal podría ser beneficioso para reducir la incrustación en los electrodos. Además, un gran número de sistemas de electrocloración propuestos en la literatura se basan en la recirculación del

electrolito [304–306], donde la solución que contiene los reactivos pasa repetidamente entre un tanque de almacenamiento y las celdas electroquímicas. Para asegurar una conversión completa, se requiere una electrólisis prolongada en estas celdas, ya que la corriente eléctrica disminuye debido a la disminución de la concentración de reactivos a medida que se convierten en productos [106]. En contraste, es importante destacar la capacidad de la celda biomimética para la producción de cloro en tiempos de residencia hidráulica cortos (12 a 48 s), lo que indica su potencial para una aplicación escalable para tratar volúmenes mayores de agua de manera eficiente.

Aumentar la corriente mejora la producción de cloro en todos los tipos de agua. Al aplicar una mayor corriente, se acelera la tasa de transferencia de electrones por debajo de la región de corriente límite [303,307]. Sin embargo, en una investigación previa, se observó que, con el uso de un ánodo de grafito, la concentración de *FC* aumentaba alcanzando un pico cuando se sometía a una densidad de corriente de 20 $A \cdot dm^{-2}$ para concentraciones de cloruro cercanas a 250 $g \cdot L^{-1}$, antes de disminuir posteriormente [308]. Esto sugiere que el ánodo de grafito presenta limitaciones en condiciones de altas densidades de corriente.

En la Figura 83 (b), la muestra de agua ejerce la influencia más significativa en la respuesta del *SEC*. El *SEC* juega un papel crítico en la determinación de los costes operativos de los sistemas de tratamiento electroquímico. Está influenciado principalmente por varios factores clave, incluyendo la composición iónica del agua, la densidad de corriente aplicada, el caudal a través de la celda electroquímica y la eficiencia de los materiales del electrodo. La composición iónica afecta la conductividad de la solución, lo que a su vez puede mejorar o impedir la eficiencia del proceso electroquímico. En la muestra de agua A, la eficiencia energética por unidad de *FC* disminuye con el aumento del voltaje de la celda [309]. Generalmente, mayores densidades de corriente aumentan la tasa de reacciones electroquímicas, lo que podría llevar a un mayor *SEC* si no se optimiza para la eficiencia. Por otro lado, el caudal impacta el tiempo de residencia del agua dentro de la celda, afectando la oportunidad de reacción y, por ende, la eficiencia energética del proceso. El material y la superficie de los electrodos también juegan un papel crucial en la determinación del consumo energético total, ya que afectan directamente la resistencia de la celda electroquímica y la eficiencia de la conversión iónica [310]. En la literatura, se ha encontrado que la energía requerida para la electrocloración fluctúa ampliamente, influenciada por parámetros operativos específicos y el diseño del sistema de electrocloración, reportándose desde 0.01 hasta 100 kWh por metro cúbico para alcanzar una concentración de cloro de 2 $mg \cdot L^{-1}$ [70]. Los resultados presentados en este estudio se encuentran dentro de dicho rango.

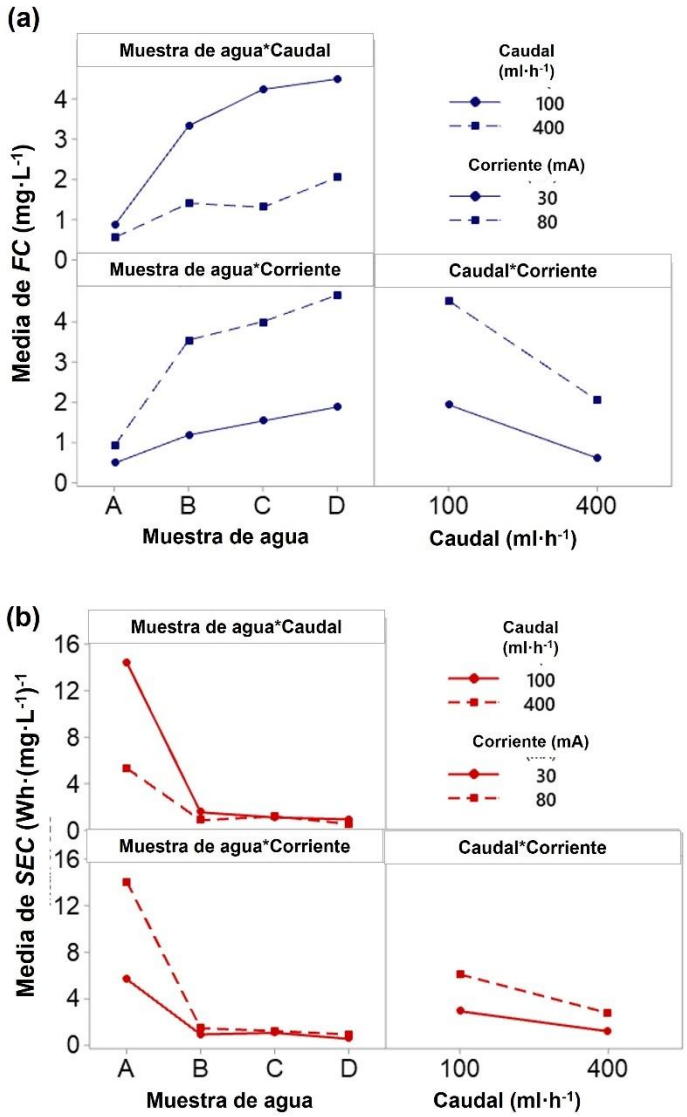


Figura 83. Diagramas de interacción de las respuestas (a) Media de FC y (b) Media de SEC. Adaptado de la **Publicación IV** [301].

4.5.5. Efecto de otros iones sobre la electrocloración

Aunque la concentración de iones no electroactivos (sulfato, calcio, bicarbonato) no fue significativa en el modelo del diseño de cribado, su presencia en aguas reales no se puede evitar y podría disminuir la generación total de cloro en el ánodo. Evaluar diferentes matrices de agua puede ayudar a determinar las composiciones específicas y las condiciones operativas necesarias para lograr los niveles deseados de desinfección. Se ha reportado que la eficiencia de la desinfección podría verse disminuida debido a la presencia de otras especies, lo que puede ocurrir a través de dos mecanismos principales: i) bloqueo o envenenamiento de los sitios activos en las superficies de los electrodos, dificultando la producción de agentes desinfectantes, y ii) la extinción de las especies desinfectantes generadas debido a la demanda de desinfectantes [300].

Los iones no electroactivos pueden competir con la transferencia de iones de cloruro dentro de la Doble Capa Eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés de *Electrical Double Layer*). Los iones polivalentes como los sulfatos ocupan una posición en la EDL antes que los iones monovalentes como los cloruros, ya que tienen tasas de migración más rápidas, obstruyendo el acceso a los iones de cloruro. En estudios anteriores, una concentración de relación molar ion no electroactivo/ion de cloruro igual a 0.25, mostró una inhibición del 75% sobre la producción de cloro activo [311]. Entonces, podría haber ocurrido una reducción en la generación de cloro libre para todas las concentraciones de iones y no se refleja en las variables significativas del modelo, estando en cambio implícita en la regresión para las composiciones de agua típicas elegidas.

El grafito podría generar especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo (·OH) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Debido a su alto sobrepotencial para la evolución del oxígeno, antes de que ocurra esta reacción, se podrían favorecer otras reacciones de oxidación que generan especies intermedias reactivas.

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \quad \text{Ec. 67}$$

$$2{}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \quad \text{Ec. 68}$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \text{Ec. 69}$$

Los radicales hidroxilo son altamente reactivos y desempeñan un papel importante en la descomposición de contaminantes orgánicos y la desinfección de agua. raramente se detecta en el medio de reacción porque se combina químicamente con componentes de la superficie del ánodo antes de formar oxígeno [312].

Se ha reportado que, con algunos materiales de ánodo, la electrooxidación puede resultar en la producción de radicales de cloro ($Cl^{\bullet}$) dicloruro ($Cl_2{}^{\bullet-}$), sulfato ($SO_4{}^{\bullet-}$), fosfato ($PO_4{}^{\bullet 2-}$) o carbonato ($CO_3{}^{\bullet-}$) [313], cuando sus respectivos aniones están presentes.

$$SO_4^{2-} \rightarrow (SO_4^-)^{\bullet} + e^- \quad \text{Ec. 70}$$

$$PO_4^{3-} \rightarrow (PO_4^{2-})^{\bullet} + e^- \quad \text{Ec. 71}$$

$$CO_3^{2-} \rightarrow (CO_3^-)^{\cdot\bullet} + e^- \quad \text{Ec. 72}$$

$$Cl^- \rightarrow Cl^{\bullet\cdot} + e^- \quad \text{Ec. 73}$$

Estos radicales pueden combinarse, dando lugar a oxidantes estables en el medio de reacción, incluidos los peroxosulfatos, peroxofosfatos, peroxocarbonatos y cloro [312]

$$(SO_4^{2-})^{\bullet} + (SO_4^{2-})^{\bullet} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad \text{Ec. 74}$$

$$(PO_4^{2-})^{\bullet} + (PO_4^{2-})^{\bullet} \rightarrow P_2O_8^{4-} \quad \text{Ec. 75}$$

$$(CO_3^-)^\bullet + (CO_3^-)^\bullet \rightarrow C_2O_6^{2-} \quad \text{Ec. 76}$$

$$Cl^\bullet + Cl^{\bullet\cdot} \rightarrow Cl_2 \quad \text{Ec. 77}$$

Sin embargo, aunque el grafito podría favorecer la formación de alguna de estas especies en condiciones muy específicas [314,315], es generalmente mucho menos eficiente que los ánodos de BDD en la generación de radicales altamente oxidantes [316].

Por otro lado, la presencia de iones de magnesio y calcio en bajas concentraciones puede eventualmente generar un precipitado en el cátodo. Los efectos indirectos, como la formación de incrustaciones inorgánicas en las superficies de los electrodos debido a la precipitación de especies insolubles (por ejemplo, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}), que pueden depender del pH y la alcalinidad, también juegan un papel importante [300]. Se ha informado que los depósitos de $Ca(OH)_2$ inhiben en particular la producción de hipoclorito. Es recomendable aumentar la cantidad de estudios sobre el rendimiento a largo plazo de los sistemas de electrodesinfección en matrices de agua reales debido a su importancia.

4.5.6. Generación de subproductos de la electrocloración

La formación de productos secundarios de desinfección (DBPs, por sus siglas en inglés de *Disinfection Byproducts*) representa un problema importante relacionado con la cloración (tanto la electrocloración como la inyección de hipoclorito de sodio) para el tratamiento de agua potable. Los subproductos de la cloración se forman durante la desinfección del agua cuando el cloro reacciona con materia orgánica u otros compuestos presentes en el agua (Figura 84). Entre los subproductos inorgánicos se encuentran los cloratos, cloritos, bromatos y cloraminas. Los subproductos orgánicos incluyen trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonitrilos, haloacetamidas y halonitrometanos.

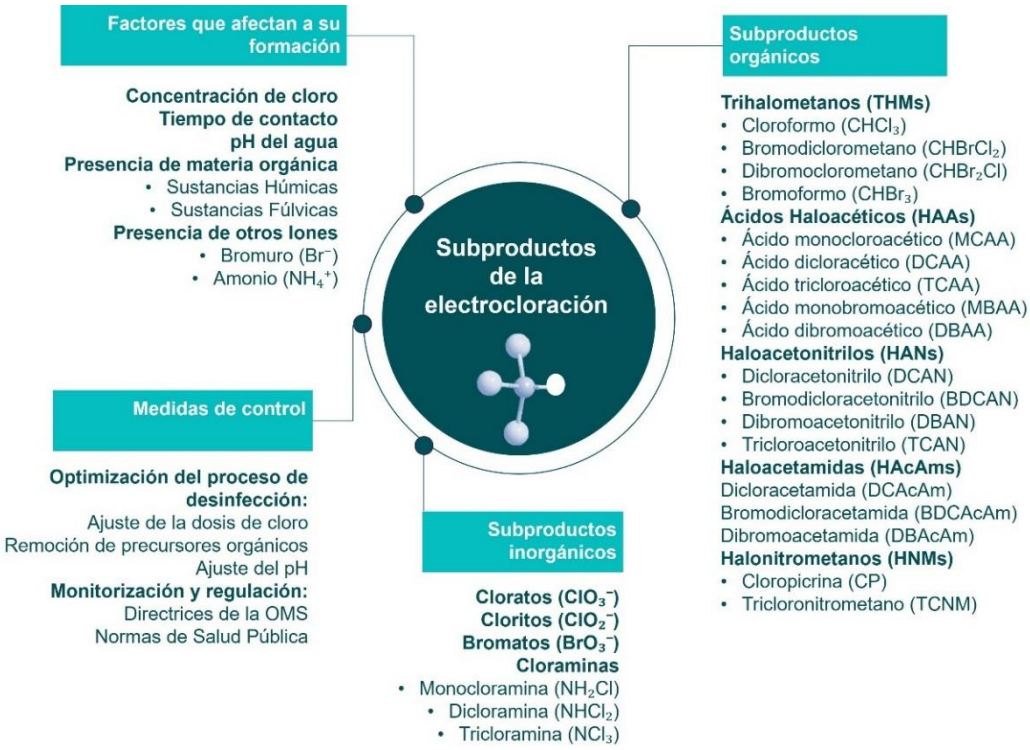


Figura 84. Subproductos de la electrocloración, factores que afectan su formación y medidas de mitigación.

- **Subproductos orgánicos**

Cuando se agrega o se genera electroquímicamente cloro en agua con materia orgánica natural, se pueden generar subproductos de cloración orgánicos como cloroformo ($CHCl_3$), ácidos mono-, di- y tricloracético (MCAA, DCAA y TCAA, respectivamente), y otros. Si el agua contiene cantidades significativas de bromuro, el cloro oxida el bromuro a ácido hipobromoso, el cual posteriormente reacciona con la materia orgánica para formar los equivalentes bromados de los subproductos de desinfección clorados, como el bromoformo ($CHBr_3$) y ácidos acéticos bromados (MBAA, DBAA, TBAA) y otros DBPs bromados. En conjunto, la adición de cloro al agua potable sin tratar que contiene NOM y bromuro da lugar a la formación de DBPs clorados, bromados y mixtos bromo-cloro [317]:

$$HOCl + Br^- + NOM \rightarrow CHCl_3 + CHBrCl_2 + CHBr_2Cl + CHBr_3 \quad \text{Ec. 78}$$

$$MCAA + DCAA + TCAA + MBAA + DBAA + TBAA + BrClAA + BrDCAA + Br_2ClAA$$

Entre estos subproductos, los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAAs) son los más comunes. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) ha impuesto límites regulatorios estrictos para cuatro tipos de THMs, con un límite de 0.080 $mg \cdot L^{-1}$, y cinco

tipos de HAAs, con un límite máximo combinado de 0.060 $mg \cdot L^{-1}$, debido a las posibles repercusiones negativas de estos compuestos en la salud humana [13].

La generación de DBPs orgánicos depende de las características del agua, incluyendo las concentraciones de desinfectante y materia orgánica, el tiempo de contacto, la temperatura, el pH y el contenido de bromuro. El tiempo de contacto afecta a la formación de trihalometanos (THMs) durante el proceso de cloración del agua. Estudios han demostrado que a medida que aumenta el tiempo de contacto entre el cloro y la materia orgánica natural (NOM), se incrementa la formación de THMs. Masoud y col. (2019) trataron muestras de agua del canal Khandaq El-Sharqi en Egipto, y midieron valores de THM aumentando desde 10 hasta 100 $\mu g \cdot L^{-1}$ con un incremento del tiempo de contacto de 1 a 8 horas [318]. La dosis de cloro suministrada fue de 8 $mg \cdot L^{-1}$, valor que se encuentra alejado de la dosis residual propuesta en este trabajo.

En el estudio de Zhang y col. (2013), determinaron que la temperatura del agua tiene un impacto significativo en la formación de subproductos de desinfección (DBPs) [319]. A medida que la temperatura del agua aumenta, se incrementan las tasas de formación de DBPs como cloroformo, ácido dicloroacético (DCAA) y ácido tricloroacético (TCAA). Los niveles máximos de estos compuestos tienden a ser más altos a temperaturas mayores. Adicionalmente, la temperatura también afecta la descomposición de DBPs emergentes, lo que sugiere que el agua más caliente puede llevar a una rápida formación y posterior descomposición de estos compuestos, aumentando así su concentración en un corto período.

No obstante, la mayor contribución a la generación de THM es la presencia de materia orgánica naturalmente presente en el agua. Dicho de otro modo, si no existe materia orgánica en el agua a tratar, no se generan subproductos orgánicos de desinfección. La composición de ésta afecta al tipo de DBPs que se forman. Por ejemplo, compuestos húmicos y fúlvicos presentes en la materia orgánica natural pueden favorecer la formación de THMs

La celda biomimética presentada en esta tesis doctoral está orientada a tratar agua con bajo o inexistente contenido en materia orgánica, como agua subterránea, que requiera una cantidad de desinfectante residual relativamente pequeña. En caso de tratar aguas con alto contenido de materia orgánica, se recomienda combinar la electrocloración con una etapa de tratamiento previa como una filtración, donde se elimine la mayor parte de estas sustancias.

- **Subproductos inorgánicos**

El clorato (ClO_3^-) y el perclorato (ClO_4^-) presentes en el agua pueden ocasionar graves problemas de salud humana. El ClO_3^- es conocido por ser una neurotoxina y por causar anemia hemolítica al destruir los glóbulos rojos. Asimismo, el ClO_4^- puede interferir con la función tiroidea, afectando la producción de hormonas esenciales para el crecimiento y desarrollo normal. Debido

a estos riesgos para la salud, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un valor guía de 700 $\mu g \cdot L^{-1}$ para el ClO_3^- en el agua potable. Además, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) está trabajando en una regulación nacional para el ClO_4^- en el agua potable y ha fijado un nivel interno de 15 $\mu g \cdot L^{-1}$ para este compuesto [38]. Por lo tanto, es fundamental reducir la formación de ClO_3^- y ClO_4^- durante la electrocloración. Se han identificado diferentes rutas de formación de clorato y perclorato:

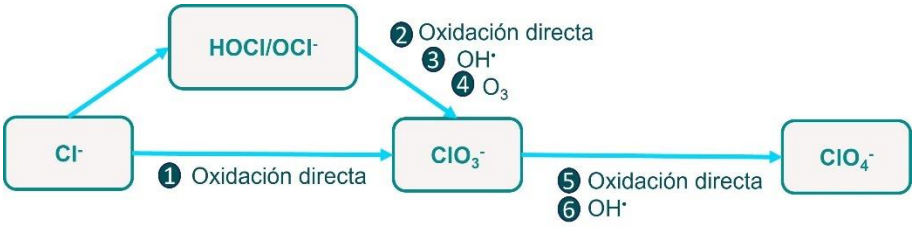


Figura 85. Rutas de formación de clorato y perclorato. Adaptado de [320].

Las posibles reacciones de formación de cloratos incluyen [320]:

$$6OCl^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 3/2O_2 + 6e^- \quad E^0 = 0.46\,V \qquad \text{Ec. 79}$$

$$Cl^- + 4OH^- \rightarrow ClO_3^- + 2H_2O + 4e^- \quad E^0 = 0.76\,V \qquad \text{Ec. 80}$$

$$ClO_2^- + 2OH^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O + 2e^- \quad E^0 = 0.33\,V \qquad \text{Ec. 81}$$

$$O^3 + ClO^{2-} \rightarrow ClO^{3-} + O^2 \quad k = 4 \cdot 10^6\,M^{-1}\,s^{-1} \qquad \text{Ec. 82}$$

$$OH^\bullet + ClO^{2-} \rightarrow ClO^{3-} + OH^- \quad k = 6 \cdot 10^9\,M^{-1}\,s^{-1} \qquad \text{Ec. 83}$$

$$OH^\bullet + ClO^{2-} \rightarrow ClO^{3-} + H^+ \; k = 4 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1} \qquad \text{Ec. 84}$$

Posibles reacciones de formación de percloratos [320]:

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \;\; E^0 = 1.19\,V \qquad \text{Ec. 85}$$

$$H_2O \rightarrow (OH^\bullet)_{ad} + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 86}$$

$$ClO_3^- + (OH^\bullet)_{ad} \rightarrow ClO_4^- + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 87}$$

$$ClO^{3-} + OH^\bullet \rightarrow ClO^{4-} + H^+ + e^- \;\; k = 1 \cdot 10^6\,M^{-1}\,s^{-1} \qquad \text{Ec. 88}$$

Yoon y col. [320] investigaron las rutas de formación de clorato y perclorato en una disolución de 100 $mg \cdot L^{-1}$ de Cl^-, con ánodos de Pt/Ti, IrO_2/Ti y RuO_2/Ti y cátodo de Pt. La densidad de corriente aplicada fue de 100 $mA \cdot cm^{-2}$ y el tiempo de electrólisis 10 min. Demostraron que la oxidación directa de Cl^- (ruta 1) no contribuye significativamente a la formación de ClO_3^-. Esto se confirmó mediante la adición de $Na_2S_2O_3$ al electrolito, que eliminó el cloro activo y resultó en la no detección de ClO_3^- durante 10 minutos de electrólisis. En cambio, sí se formó ClO_3^- por la oxidación del cloro activo (ruta 2). Al añadir t-BuOH para eliminar los radicales $OH^\bullet$, se observó

solo una ligera reducción en la formación de ClO_3^-, lo que indica que la oxidación directa del cloro activo es la principal ruta para la formación de ClO_3^-.

Para el perclorato (ClO_4^-), se encontró que su formación ocurre exclusivamente a través de la oxidación del clorato (ruta 5). Los experimentos confirmaron que al eliminar el cloro activo con $Na_2S_2O_3$, no se detectó ClO_4^-, implicando que sin la formación de ClO_3^-, no hay formación de ClO_4^- (ruta 6). Además, las tasas de formación de ClO_4^- con y sin t-BuOH mostraron diferencias insignificantes, confirmando que la oxidación directa de ClO_3^- es la ruta predominante para la formación de ClO_4^-.

Los parámetros operativos en la electrocloración pueden afectar a la formación de clorato y perclorato. En primer lugar, una alta densidad de corriente favorece la formación tanto de clorato como de perclorato. A medida que la densidad de corriente aumenta, también lo hace la tasa de oxidación, lo que conduce a una mayor producción de estos subproductos [321]. De acuerdo con estudios anteriores, la concentración de ambas especies es mayor al aumentar el tiempo de electrólisis y para altos sobrepotenciales. De hecho, estos factores aumentan la posibilidad de que las especies de cloro activo sean oxidadas

El pH de la disolución también afecta a la generación de clorato y perclorato. Jung y col. (2010) investigaron la generación de clorato y perclorato durante la electrólisis de agua con iones cloruro (6-30 $mg \cdot L^{-1}$), con un ánodo de Pt/Ti no dividido bajo diversas condiciones de pH y aplicando densidades de corriente de 192-270 $mA \cdot cm^{-2}$. Observaron que las tasas de formación de estos compuestos eran menores en condiciones ácidas (pH 3.6 y 5.5) en comparación con las condiciones alcalinas (pH 7.2, 8.0 y 9.0). Sin embargo, el pH de la solución no influyó en la conversión de ClO_3^- a ClO_4^- [322].

De acuerdo con los datos de estudios previos, no se prevé la formación de clorato y perclorato en la celda biomimética. En este estudio, la máxima densidad de corriente aplicada fue de 129.4 $A \cdot m^{-2}$ frente a 1500 $A \cdot m^{-2}$, un orden de magnitud menor que las corrientes reportadas en la investigación de Neodo y col. (2012) [323]. El tiempo de electrólisis más largo en esta celda de flujo de paso único es de 44.3 s, correspondiente al caudal más bajo, que es típicamente menor que el tiempo de electrólisis para un reactor por lotes o un reactor de flujo en modo de recirculación. Además, tanto la concentración inicial de cloruro como las especies de cloro libre se mantuvieron bajas durante los experimentos. Por estas razones, no se espera la formación de cantidades significativas de clorato y perclorato con la configuración propuesta del reactor electroquímico.

Las cloraminas pueden ser subproductos de la electrocloración en presencia de amoniaco en el agua, pero también se utilizan como desinfectante en algunos países [324]. El término cloraminas engloba compuestos como la monocloramina (NH_2Cl), dicloramina ($NHCl_2$) y tricloramina (NCl_3). A las concentraciones utilizadas en la desinfección del agua potable (generalmente entre 1 y 4 mg·L), las cloraminas son seguras para el consumo humano [325].

Las cloraminas generan menos subproductos orgánicos como los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAAs) en comparación con el cloro libre y tienden a producir menos problemas de sabor y olor en el agua potable. No obstante, las cloraminas son menos efectivas que el cloro libre para inactivar ciertos patógenos, especialmente algunos virus y protozoos [326].

4.5.7. Degradación del electrodo de grafito

A pesar de las ventajas del uso de grafito como ánodo en la electrocloración, su rendimiento electroquímico puede verse afectado por la corrosión, que además acorta su vida útil. Esta corrosión se debe a la inestabilidad termodinámica del carbono cuando se encuentra en condiciones oxidantes. El potencial estándar para la oxidación del carbono es de solo 0.207 V vs SHE (Ec. 89), lo que indica que la corrosión electroquímica del carbono es favorable desde el punto de vista termodinámico por encima de este potencial [327]

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E^0 = 0.207 \text{ V vs SHE} \qquad \text{Ec. 89}$$

La termodinámica y la cinética de la reacción de oxidación del carbono dependen en gran medida del entorno electroquímico. Si se forman O_2 y especies reactivas de oxígeno (ROS), estos oxidantes presentes en el entorno electroquímico acuoso pueden dar lugar a una variedad de reacciones en la superficie del carbono. Se han sugerido vías de oxidación paso a paso con especies oxigenadas superficiales como productos de la oxidación primaria y dióxido de carbono (CO_2) como producto de la oxidación profunda [328]. En el primer caso, la polarización del ánodo de grafito podría haber funcionalizado su superficie mediante la generación de grupos que contienen oxígeno, incluyendo hidroxilos (C-OH), carboxilos (COOH) y carbonilos (C=O). Estos grupos funcionales se forman inicialmente en los sitios defectuosos y en los bordes de la estructura del grafito, contribuyendo a la modificación química y estructural de la superficie del ánodo.

Mientras que la conversión del carbono a especies oxigenadas superficiales se considera generalmente reversible, la mineralización del carbono en CO_2 es irreversible [329]. Este último evento destruye seriamente la integridad del carbono y, en casos extremos, provoca el colapso estructural del electrodo de carbono.

Diversos factores operativos pueden influir en la tasa de descomposición del grafito, incluyendo la densidad de corriente, la temperatura a la que ocurre la reacción y la concentración y composición del electrolito. Rabah y col. (1991) y Johnson (1944) llegaron a las mismas conclusiones respecto al efecto de la temperatura de la disolución y la densidad de corriente [330,331]. Encontraron que la corrosión se acelera con temperaturas más altas y mayores densidades de corriente. Respecto a la temperatura, estos estudios están más orientados a la corrosión de grafito en salmuera, y analizan temperaturas por encima de los 50ºC. Dicha temperatura es poco realista en condiciones de electrocloración de agua potable. Por otra parte, la cantidad de grafito consumido por unidad de tiempo aumenta casi linealmente con el aumento de la densidad de corriente.

La composición del electrodo también afecta la degradación del grafito. En el estudio de Zhu y col. (2019) determinaron el efecto del NaCl, el Na_2SO_4 y el $NaNO_3$ en la oxidación del grafito [332]. El Na_2SO_4 promovió la mayor solubilización del grafito, observándose una cantidad considerable de productos orgánicos solubles en la solución después de la electrólisis. También resultó en una superficie de grafito más rugosa con grietas pequeñas y una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados como C-OH, COOH y C=O. El $NaNO_3$ también promovió la formación de ácidos carboxílicos y mostró una disminución significativa del pH durante la electrólisis, indicando procesos de decarboxilación y funcionalización de la superficie del grafito. Sin embargo, la extensión de la corrosión y los cambios morfológicos fueron menos severos comparados con Na_2SO_4. En contraste, el NaCl mostró el menor efecto en la solubilización del grafito, con un contenido total de carbono orgánico (TOC) más bajo y sin formación detectable de ácidos carboxílicos. Esto sugiere un efecto protector de los iones de cloruro sobre la superficie del ánodo de grafito, reduciendo la tasa de corrosión y la formación de grupos funcionales oxigenados. Rabah y col. (1991) incluso sugirieron que el aumento de la concentración de iones cloruro ejerce un efecto protector sobre la superficie del grafito [330].

El tamaño de los poros y su distribución también juegan un papel importante en la degradación del grafito. Los microporos (diámetros de poros < 2 nm) y los mesoporos (diámetros de poros entre 2 y 50 nm) son menos accesibles al electrolito, resultando en una menor tasa de corrosión. En contraste, los macroporos (diámetros de poros > 50 nm) facilitan una mayor difusión del electrolito, aumentando así la tasa de desgaste [330].

Durante el proceso de electrólisis en condiciones de cloruro 5 mM y aplicando corrientes crecientes (30-80 mA), la corrosión del grafito se evidenció a través de cambios en su morfología superficial. La apariencia del ánodo de grafito cambió de su color gris original a un tono más oscuro de gris después de los experimentos en el espacio del canal, como se muestra en la Figura 86.

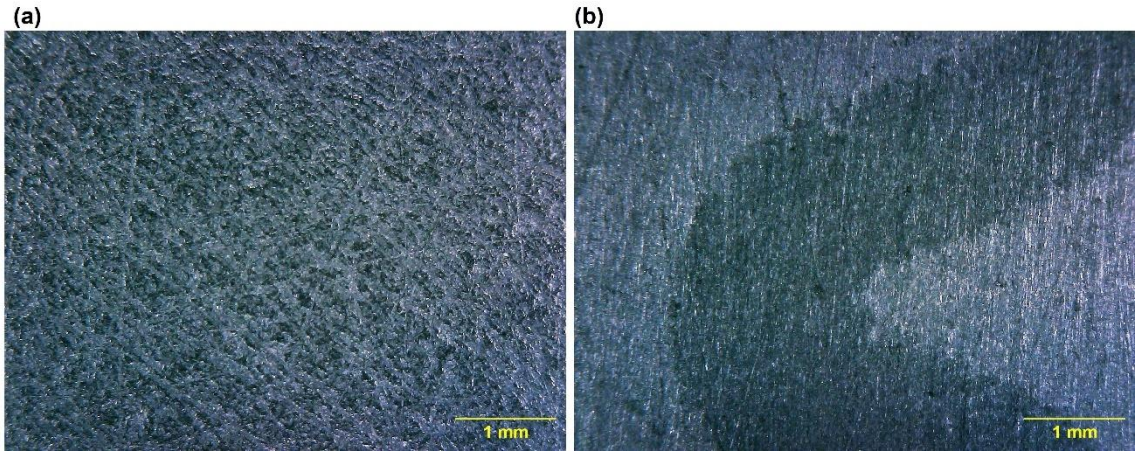


Figura 86. Superficie del ánodo de grafito (a) Antes del experimento (b) Después del experimento.

Una dirección prometedora para futuras investigaciones es la modificación de superficies mediante el uso de revestimientos o tratamientos que protejan los materiales a base de carbono de la oxidación en el sentido propuesto por Li y col. (2022) [333], pero manteniendo un bajo coste de producción. Estos revestimientos podrían incluir capas de polímeros conductores de bajo coste o recubrimientos de óxidos metálicos económicos que actúen como barreras físicas y químicas contra los agentes oxidantes, manteniendo o mejorando la selectividad hacia especies derivadas del cloro. Al aplicar estos recubrimientos, se podría mejorar significativamente la estabilidad del carbono bajo condiciones oxidativas, reduciendo así la corrosión y extendiendo la vida útil del ánodo.

4.5.8. Ensuciamiento de los electrodos

El ensuciamiento de los electrodos o "*fouling*" es un problema complejo en sistemas electroquímicos. Las capas que se forman en los electrodos pueden reducir drásticamente la eficiencia del proceso electroquímico al bloquear la superficie activa del electrodo. Este ensuciamiento está influenciado por una combinación de factores interrelacionados, incluyendo la naturaleza de los agentes de ensuciamiento, el material del electrodo, la química superficial del electrodo y las condiciones operativas del sistema [334].

Los contaminantes que causan el fouling de los electrodos pueden ser de origen orgánico o inorgánico. Los agentes orgánicos incluyen compuestos como ácidos húmicos y otros restos biológicos que pueden formar capas pegajosas sobre los electrodos. Por otro lado, los agentes inorgánicos suelen ser sales minerales, como los carbonatos o los sulfatos, que precipitan y forman depósitos sólidos en las superficies de los electrodos [335]. Es importante mencionar que no se observó ensuciamiento por formación de depósitos inorgánicos en los electrodos durante los ensayos de electrocloración. Sin embargo, el agua con gran cantidad de sólidos disueltos eventualmente puede afectar el rendimiento de la electrocloración debido a la formación de

depósitos en las superficies de los electrodos, lo que dificulta la producción de cloro [336]. Por ello, es necesario estudiar de manera más amplia cómo afecta la presencia de altas concentraciones de iones en el agua al ensuciamiento de los electrodos.

Los problemas de ensuciamiento generalmente se abordan mediante el uso de agentes de limpieza o métodos mecánicos, además de niveles más altos de mezcla y turbulencia en la celda de flujo [336]. Las soluciones de limpieza alcalinas y ácidas son efectivas en la restauración del rendimiento de los electrodos cuando estos se ven afectados por la acumulación de materia orgánica e inorgánica. Las soluciones alcalinas, como el hidróxido de sodio (NaOH), son eficaces en la eliminación de materia orgánica, mientras que las soluciones ácidas, como el ácido clorhídrico (HCl), pueden disolver sales inorgánicas y depósitos minerales. Sin embargo, el uso repetido de estas soluciones puede causar erosión en el grafito, que es susceptible a la degradación bajo condiciones de pH extremo, debido a la oxidación del carbono o la degradación de la estructura física de los electrodos [337,338]. Además, el acceso a estas soluciones de limpieza en países en desarrollo no siempre es sencillo.

La limpieza mecánica de los electrodos es una estrategia que ha demostrado ser eficaz eliminando las capas formadas en la superficie de los electrodos. Este método consiste en la abrasión física de los depósitos que se acumulan en los electrodos durante su operación. La limpieza mecánica puede realizarse con herramientas simples, como cepillos abrasivos. Además, no requiere de entrenamiento avanzado, lo que la convierte en una opción viable en regiones con recursos limitados [339]. No obstante, la abrasión constante puede, a largo plazo, desgastar el material del electrodo, lo que podría afectar su vida útil. Por tanto, se deben realizar estudios para encontrar un equilibrio entre la frecuencia de limpieza y el desgaste del electrodo para optimizar la durabilidad del sistema.

Alternativamente, la inversión de polaridad también se ha utilizado para mitigar el ensuciamiento, y consiste en alternar periódicamente el sentido de la corriente en los electrodos, lo que busca evitar la formación de capas duras de depósitos inorgánicos, como carbonatos y oxihidróxidos, que pueden reducir la eficiencia del proceso electroquímico [340]. Los efectos de la inversión de polaridad dependen en gran medida del material del electrodo. La frecuencia con la que se invierte la polaridad es crítica. Frecuencias demasiado altas pueden reducir la eficiencia, ya que no permiten suficiente tiempo para que las reacciones electroquímicas se completen antes de que se invierta el flujo de corriente. En cambio, frecuencias muy bajas tienden a comportarse de manera similar a un sistema de corriente directa constante, lo que puede ser menos efectivo en la mitigación del ensuciamiento [341].

4.6. Escalado del microrreactor electroquímico

4.6.1. Análisis fluidodinámico

La Figura 87 muestra los cortes transversales de la velocidad superficial (plano xy) en los tres canales del reactor de la simulación en COMSOL Multiphysics. Se aprecian velocidades similares para los tres canales, existiendo diferencias más significativas en la velocidad de entrada y salida del fluido del stack. Realizando un corte en el plano yz, se observan ligeras diferencias en la velocidad del fluido en los tres canales.

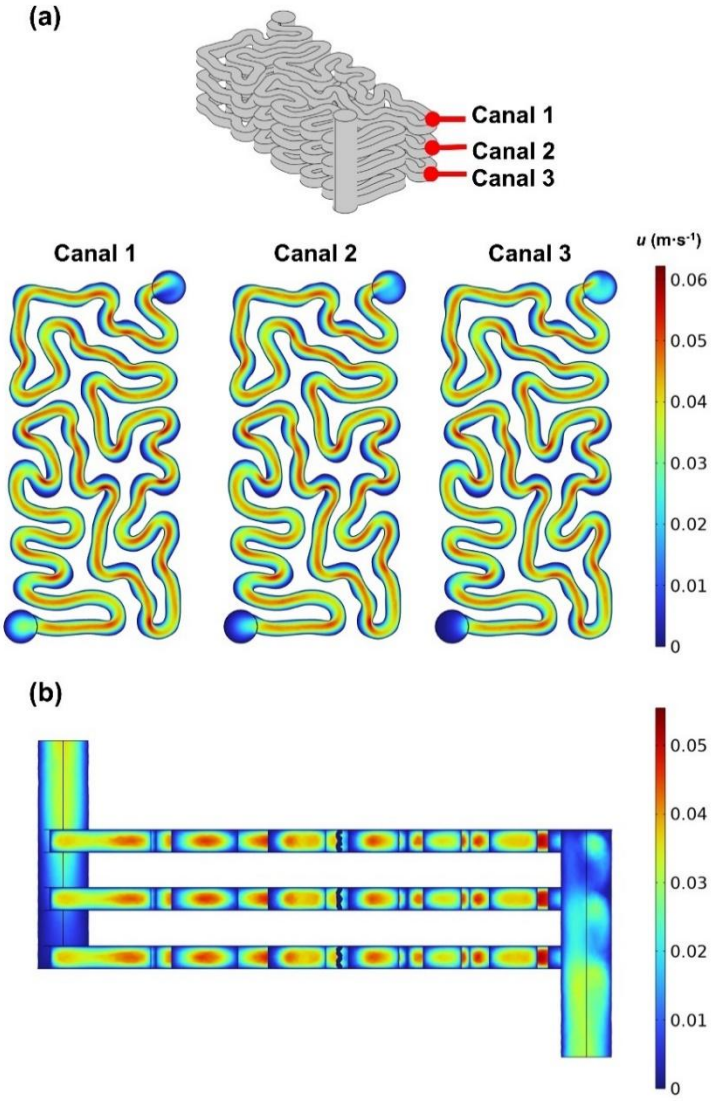


Figura 87. Análisis fluidodinámico. (a) Velocidad superficial en el centro de cada canal del plano xy. (b)Velocidad superficial en el plano yz.

A lo largo de los tres canales, la presión debe disminuir gradualmente desde la entrada hacia la salida debido a las pérdidas de presión causadas por la fricción con las paredes del canal. Una caída de presión excesiva aumenta el consumo de energía de bombeo, reduciendo la eficiencia general del sistema. La uniformidad en la distribución de velocidad sugiere que la pérdida de

presión se mantiene relativamente constante en los canales. A pesar de la geometría intrincada de los canales, la pérdida de presión en el *stack* es pequeña, no mayor a 70 Pa.

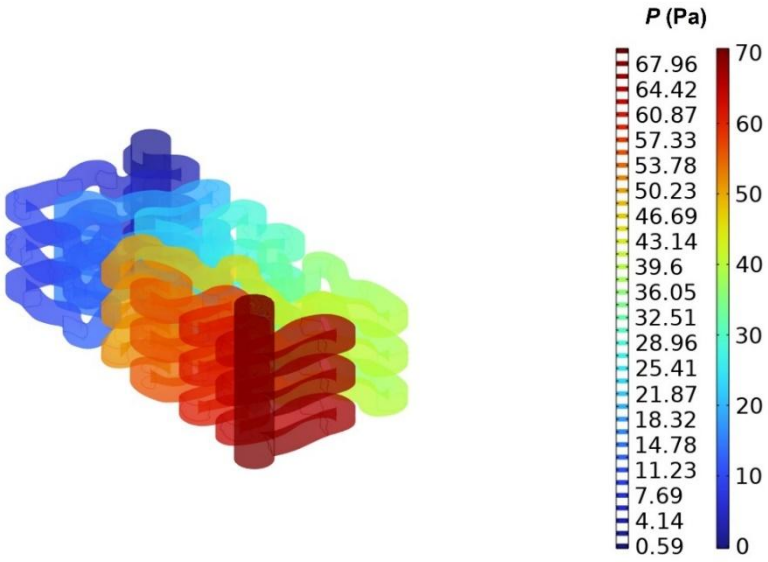


Figura 88. Análisis fluidodinámico de la pérdida de presión relativa en la celda escalada.

4.6.2. Distribución de tiempos de residencia (DTR)

La Figura 89 muestra dos curvas fundamentales para la caracterización de la distribución de tiempo de residencia (DTR) en el sistema. $E_{total}(t)$ representa la combinación de las dispersiones generadas tanto por el proceso como por el detector, mientras que $E_d(t)$ corresponde únicamente a la dispersión introducida por el detector.

El análisis de $E_d(t)$ revela una dispersión significativa inducida por el detector, evidenciada por la presencia de una cola prolongada en la curva. Este fenómeno se debe al comportamiento del fluido dentro de la cámara que alberga el sensor de conductividad. En lugar de salir de manera inmediata, el fluido experimenta una distribución temporal extendida, lo que provoca que ciertas fracciones permanezcan en el sistema durante tiempos más largos de lo esperado. Esta distorsión debe ser corregida para obtener una representación más precisa de la dinámica intrínseca del proceso.

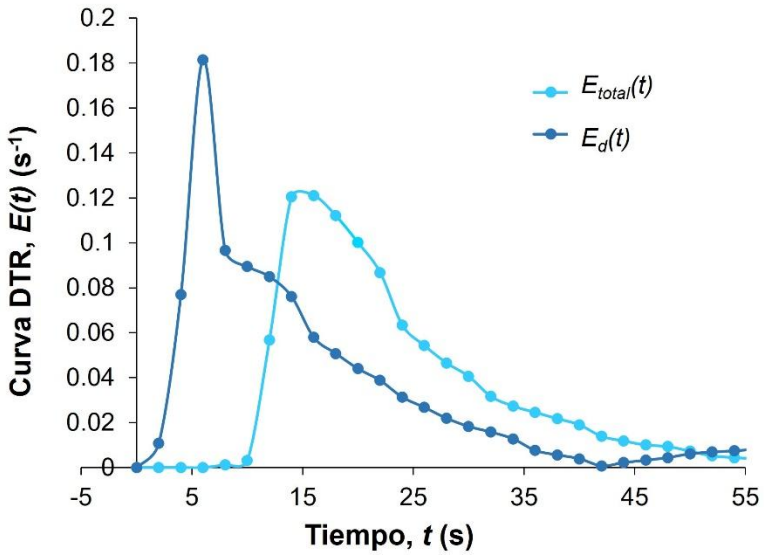


Figura 89. Curvas de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) del proceso + detector ($E_{total}(t)$) y del detector ($E_d(t)$).

Para obtener la información únicamente del proceso, se realizó una convolución de dos señales. Este procedimiento matemático permitió descomponer el efecto del detector de la señal total, de modo que se puede aislar la dispersión del proceso. Para ello, se realizó una convolución entre la señal del pulso correspondiente exclusivamente al detector, $E_d(t)$ y la curva teórica derivada del modelo de tanques en serie $E_p(t)$. Para este modelo, se implementó un procedimiento de ajuste utilizando un algoritmo numérico de optimización con el propósito de estimar dos parámetros: el número de tanques en serie (N) y el tiempo medio de residencia (t_{medio}). El objetivo del ajuste fue minimizar la diferencia entre la curva convolucionada, que combina la respuesta del modelo y del detector, y los datos experimentales obtenidos del proceso más el detector, empleando el método de mínimos cuadrados. Para ello se utilizó el *solver* de Excel.

La Figura 90 (a) muestra la comparación entre la curva experimental $E_{total}(t)$y la curva convolucionada $E_{conv}(t)$. Ambas curvas exhiben un comportamiento notablemente similar, lo que indica buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales.

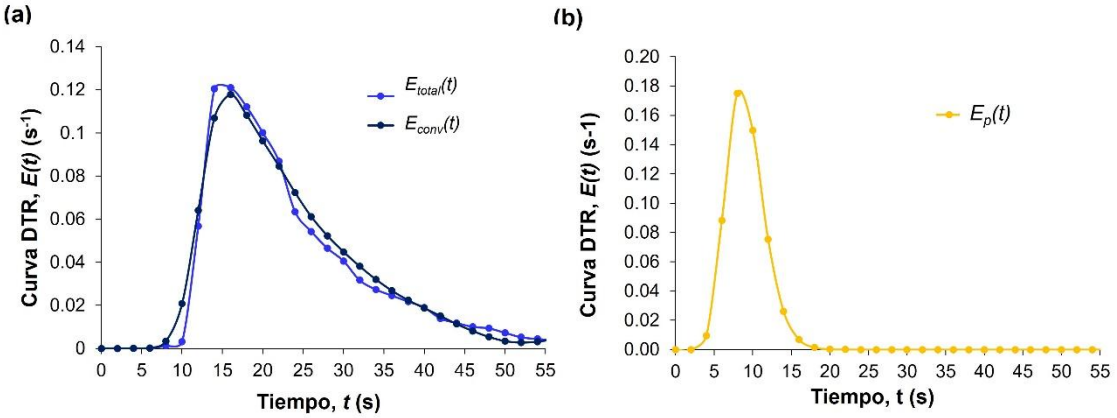


Figura 90. Comparación de la Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) de la celda escalada: (a) Resultados experimentales ($E_{total}(t)$) y modelo de convolución ($E_{conv}(t)$) (b) Modelo de tanques en serie con parámetros optimizados.

Los parámetros del modelo de tanques en serie que proporcionaron el mejor ajuste se presentan en la Tabla 31. El valor de *N* sugiere que el sistema opera en un régimen intermedio entre un flujo de mezcla perfecta y un flujo pistón. Un número bajo de tanques (N=1) indica un comportamiento de reactor de mezcla perfecta (CSTR, de sus siglas inglés de *Continuous Stirred Tank Reactor*), donde el contenido del reactor se mezcla de forma instantánea y homogénea. Por el contrario, un valor alto de *N* se asocia a un flujo pistón (PFR), que se caracteriza por la ausencia de mezcla axial, donde todas las partículas atraviesan el reactor en el mismo intervalo de tiempo [342]. En este caso, el valor de *N* sugiere que el sistema presenta cierta dispersión, pero se aproxima más a un flujo pistón que a un comportamiento de mezcla perfecta (Figura 90 (b)).

Por otra parte, al comparar el tiempo medio de residencia con el tiempo espacial teórico del reactor (τ=13.28 s), se observa que el tiempo medio es ligeramente superior al tiempo espacial. El tiempo espacial representa el tiempo requerido para que el fluido atraviese el reactor en un flujo pistón ideal, sin ninguna mezcla o dispersión. La pequeña diferencia entre ambos tiempos sugiere que, aunque el sistema presenta cierta dispersión, esta no es significativa.

Tabla 31. Parámetros optimizados del modelo de tanques en serie para la celda escalada.

Parámetro	**Unidad**	**Valor**
Número de tanques en serie, *N*		14
Tiempo medio de residencia, t_{medio}	s	9.16

La Figura 91 muestra la comparación de DTR entre el modelo de COMSOL y el modelo de tanques en serie. Se observa una discrepancia en la ubicación temporal del pico de concentración entre el modelo COMSOL original y el modelo de tanques en serie. El modelo COMSOL muestra un retraso en el tiempo de aparición del pico en comparación con el modelo de tanques en serie, sobreestimando el tiempo de residencia del fluido en el sistema. Este efecto podría deberse al uso de un pulso gaussiano para simular la inyección del trazador en COMSOL. Si los parámetros del

pulso (como la amplitud, el ancho o el tiempo de inicio) no coinciden con las condiciones experimentales, esto puede resultar en una RTD desplazada. Un pulso más ancho o una inyección más lenta pueden causar que el trazador permanezca más tiempo en el sistema, desplazando la RTD hacia la derecha. Asimismo, podría haber ocurrido que las condiciones de contorno o iniciales utilizadas en el modelo COMSOL no reflejen de forma precisa las condiciones experimentales. Por ejemplo, diferencias en la velocidad de entrada, perfiles de flujo o condiciones en las paredes.

Para corregir esta discrepancia, se aplicó un desplazamiento temporal al modelo de COMSOL. Este enfoque se justifica por la conservación de la forma de la curva DTR en el modelo COMSOL, que sugiere que la física fundamental del sistema está bien representada, pero con un desfase temporal.

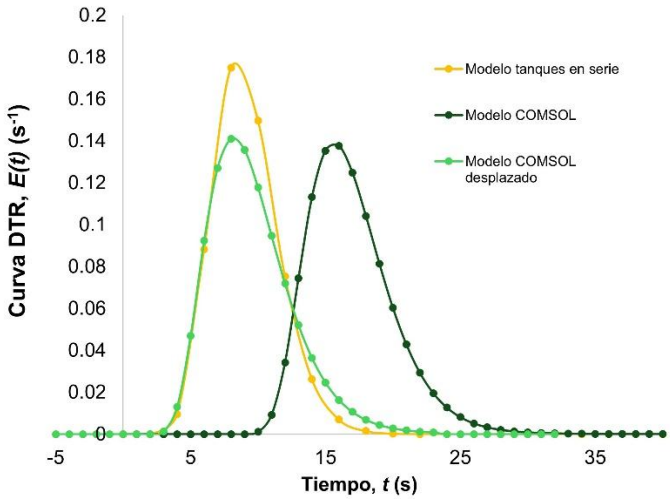


Figura 91. Comparación de la Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) del modelo de tanques en serie, COMSOL y COMSOL desplazado.

Para comprender mejor la trayectoria del trazador en el canal, se muestra la evolución de concentración de éste con el tiempo. Se aprecia que la concentración no es uniforme en los tres canales, ya que, en el primer canal, la concentración del trazador es ligeramente más alta en comparación con los otros dos canales. La mayor velocidad de entrada y la menor resistencia inicial al flujo en el primer canal permiten una propagación más rápida del trazador. Desde una perspectiva de dinámica de fluidos, esto puede explicarse por la menor fricción inicial y una mayor energía cinética que facilita la rápida dispersión y transporte del trazador a lo largo del canal.

Para mitigar las diferencias en la distribución de la concentración del trazador entre los canales, se podrían emplear distribuidores de flujo en la entrada y la salida. Estos colectores, como placas perforadas, distribuidores de ranura o canal o los difusores de flujo, están diseñados para

homogenizar la entrada del fluido y reducir las variaciones en la velocidad y presión del flujo a lo largo de los canales. Esto permite una distribución más uniforme del flujo desde el inicio, minimizando las diferencias en la energía cinética y reduciendo las resistencias localizadas [287].

La influencia de los distribuidores de flujo ha sido estudiada en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, Shy y col. (2011) demostraron que los distribuidores de flujo con paletas guía mejoran la uniformidad del flujo en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés de *Solid Oxide Fuel Cell*). Esto se debe a una reducción de la resistencia óhmica y de polarización al asegurar un suministro uniforme de combustible y oxidante [343]. Pellegrino y col. (2024) utiliza colectores equipados con palillos en los conductos para mitigar las corrientes parásitas en baterías de flujo ácido-base [344].

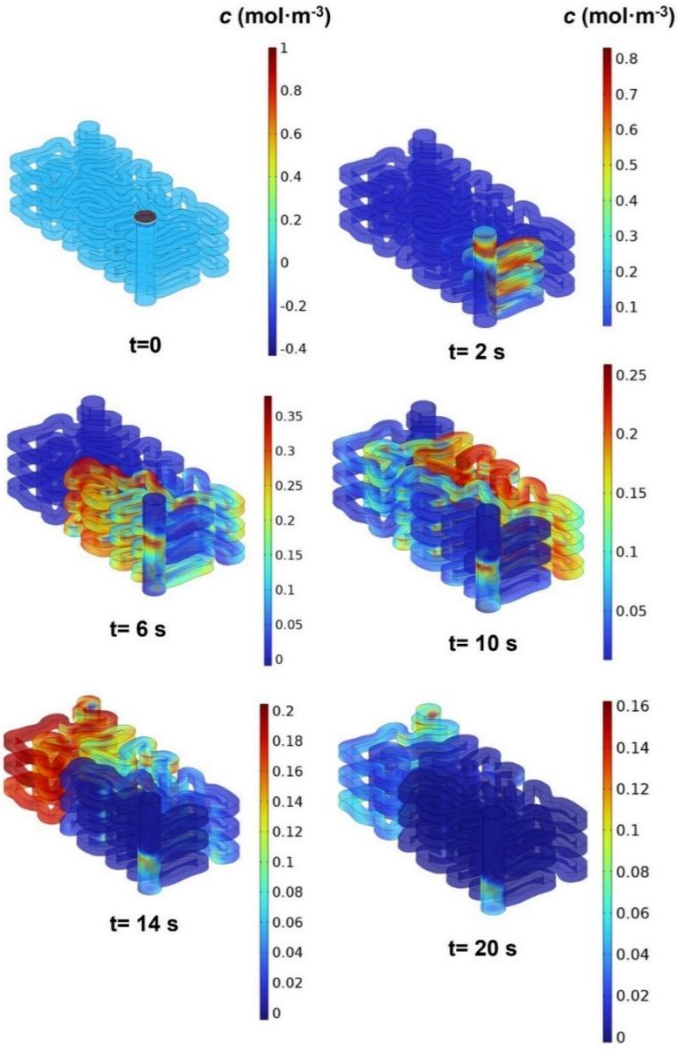


Figura 92. Evolución de la concentración del trazador con el tiempo en la celda escalada.

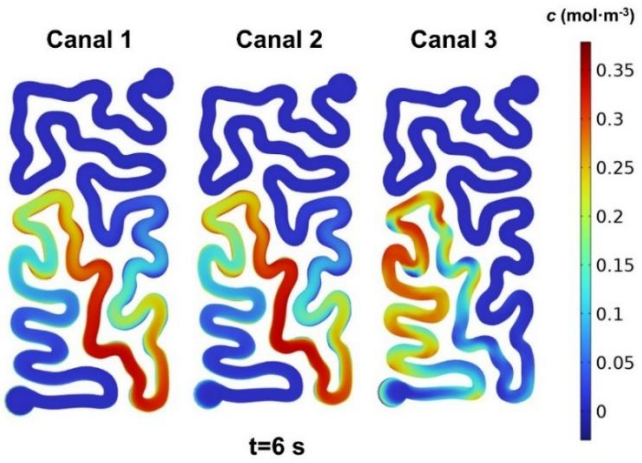


Figura 93. Perfil de concentraciones del trazador en el centro de cada uno de los canales de la celda escalada para t=6 s.

4.6.3. Generación de cloro libre

La Tabla 32 muestra los resultados de la electrocloración en el *stack* monopolar y bipolar. Se observan diferencias entre la configuración monopolar y bipolar en términos de producción de cloro libre, consumo de corriente y potencia utilizada.

En la configuración monopolar, se observaron incrementos progresivos en la producción de cloro libre a medida que se incrementaba el voltaje. A 5 V, la concentración de cloro libre fue de 0.27 ppm, mientras que a 10 V se alcanzó un máximo de 1.9 ppm. De manera similar, el consumo de corriente aumentó con el voltaje, pasando de 0.05 A a 5 V hasta 0.191 A a 10 V. Este aumento en la corriente estuvo acompañado de un incremento en la potencia utilizada, desde 0.25 W a 5 V hasta 1.91 W a 10 V.

Por otro lado, el sistema bipolar logró una mayor producción de cloro libre con un menor consumo de corriente. A 14 V, la producción de cloro fue de 0.405 ppm, mientras que a 22 V se alcanzó una concentración de 2.01 ppm. En cuanto a la corriente, esta fue más baja en todo el rango de voltajes respecto a la celda monopolar, oscilando entre 0.017 A a 14 V y 0.0435 A a 22 V.

El consumo de potencia en el sistema bipolar fue también menor en comparación con el sistema monopolar. A 14 V, se registró una potencia de 0.238 W, mientras que a 22 V fue de 0.957 W. Esto destaca la alta eficiencia energética de la configuración bipolar, la cual, a pesar de operar a voltajes más elevados, requiere menos corriente y utiliza menos energía para producir mayores cantidades de cloro libre.

No obstante, existen ventajas y desventajas para cada configuración. En el caso de la configuración monopolar, el hecho de operar a voltajes más bajos facilita el uso de fuentes de alimentación más económicas. Esto lo convierte en una opción atractiva para *stacks* pequeños o

cuando el coste inicial del sistema es un factor determinante. La principal desventaja de la configuración monopolar es su mayor consumo de corriente para alcanzar una producción comparable de cloro libre. Esto podría incrementar los costes operativos en el caso de celdas de mayor tamaño. Asimismo, el sistema monopolar requiere un mayor número de conexiones eléctricas, ya que cada celda debe conectarse individualmente a la fuente de alimentación. Esto incrementa la complejidad del sistema y aumenta las probabilidades de fallos en puntos críticos, como las conexiones a los electrodos.

En cuanto a la configuración bipolar, los datos muestran su superioridad en términos de eficiencia energética. A pesar de operar a voltajes más elevados, el sistema bipolar necesita corrientes más bajas para producir cantidades similares o mayores de cloro libre. El sistema bipolar podría ser más adecuado en sistemas de mayor tamaño donde la eficiencia energética cobra mayor importancia. Además, requiere de un menor número de conexiones eléctricas, facilitando la construcción, instalación y mantenimiento del sistema.

No obstante, la configuración bipolar requiere operar a voltajes más altos. A medida que el voltaje aumenta, es posible que se favorezcan reacciones secundarias o parasitarias que compiten con la reacción principal de evolución de cloro. Además, en esta configuración, los electrodos actúan por un lado como ánodo y por el otro como cátodo. Como el ánodo está hecho de grafito y el cátodo de acero inoxidable, es necesario acoplar ambos materiales en cada celda, lo que implica el uso de más material de electrodo en cada stack. También es fundamental asegurar que no se filtre agua entre los dos materiales del electrodo, ya que esto podría disminuir la transmisión de corriente entre ellos, lo que afectaría la eficiencia del sistema. Este aspecto añade cierta complejidad al montaje de la celda.

Tabla 32. Resultados de la electrocloración en el stack monopolar y bipolar.

Monopolar							
E_{celda} **(V)**	FC_1 (ppm)	FC_2 (ppm)	FC_{PROM} (ppm)	I_1 (A)	I_2 (A)	I_{prom} (A)	P (W)
5	0.24	0.30	0.27	0.051	0.049	0.050	0.250
6	0.48	0.51	0.50	0.070	0.069	0.069	0.417
7	0.89	0.79	0.84	0.095	0.101	0.098	0.686
8	1.23	1.30	1.27	0.135	0.129	0.132	1.056
9	1.47	1.51	1.49	0.150	0.142	0.146	1.314
10	1.91	1.89	1.90	0.185	0.197	0.191	1.910
Bipolar							
E_{celda} **(V)**	FC_1 (ppm)	FC_2 (ppm)	FC_{PROM} (ppm)	I_1 (A)	I_2 (A)	I_{prom} (A)	P (W)
14	0.23	0.58	0.41	0.020	0.014	0.017	0.238
16	0.66	0.70	0.68	0.024	0.019	0.022	0.344
18	1.24	0.86	1.05	0.026	0.025	0.026	0.459
20	1.70	1.68	1.69	0.035	0.036	0.036	0.710
22	2.10	1.92	2.01	0.045	0.042	0.044	0.957

4.7. Análisis tecno-económico

El Coste Nivelado del Agua (LCOW) es una métrica importante para evaluar la viabilidad económica de tecnologías de tratamiento de agua. Este cálculo permite determinar el coste total por litro de agua tratada, teniendo en cuenta tanto los costes de capital iniciales como los costes operativos a lo largo de la vida útil del sistema. En este análisis, se ha evaluado el LCOW para el microrreactor electroquímico diseñado para producir 1 $L \cdot h^{-1}$ de agua potable, considerando una vida útil del sistema de 5 años.

La lista de costes presentada en la Tabla 33 se basa en la adquisición de componentes específicos para la celda escalada de electrocloración biomimética bipolar. En el coste de los canales de fujo se incluye el precio de la resina y la energía para la impresión 3D. Se ha optado por el empleo de una resina con base de agua, que elimina la necesidad de limpieza tras la impresión con alcohol isopropílico. Las placas compresoras pueden imprimirse en 3D o cortarse en metacrilato, dependiendo de la disponibilidad de materiales de la localización concreta. En este caso, se ha considerado que las placas son de metacrilato. Como sistema de bombeo se ha considerado una bomba peristáltica pequeña, utilizada habitualmente en acuarios, disponibles en el mercado minorista. El sistema está diseñado para funcionar de manera autónoma mediante un panel solar de 4.5 V y 1.2 W junto con una batería de litio de 1200 mAh y un circuito de salida de 24 V. Se trata de un kit solar de pequeña escala que incluye panel, batería y caja de control. La utilización de energía solar no solo reduce los costes operativos a largo plazo, sino que también asegura que el sistema pueda ser utilizado en zonas remotas sin acceso a la red eléctrica.

El coste total del sistema es de 41.96 €, no obstante, se ha añadido un margen del 20% sobre ese precio para amortiguar la variación de precios dependiendo de la localización. El precio total del sistema aun considerando el margen es notablemente más bajo que los dispositivos de cloración electroquímica para piscinas de agua salada disponibles en el mercado por 500-1500 €, aunque operando con tasas de flujo y concentraciones de Cl^- significativamente más altas [345].

Tabla 33. Coste de materiales de fabricación de la celda electroquímica.

Componente	**Tipo**	**Material**	**Unidades**	**Coste unitario (€)**	**Coste total (€)**
Canales de flujo biomimeticos	Pieza impresa 3D	Resina ABS	3	0.16	0.48
Ánodos	Electrodo 2D	Grafito	3	1.5	4.5
Cátodos	Electrodo 2D	SS304	3	3.33	10
Placas compresoras	Plancha	Metacrilato	2	0.99	2
Tornillería	Cabeza hexagonal M6	SS304	8	0.14	1.14
Colectores de corriente	Malla 200 *mesh*	Cobre	2	0.07	0.14
Conectores tubos líquido	*Luer-lock* 4 mm OD	PP	2	0.4	0.80
Panel solar + batería + caja control	Panel solar: 4.5V 1.2W Batería: 1200 mA 24 V salida	Batería litio	1	9.09	9.09
Bomba dosificadora	12 V DC	Peristáltica	1	12.62	12.62
Tubo	4 mm ID	Silicona	1	0.79	0.79
Cables + conectores	Cocodrilo	Cobre + acero	2	0.20	0.40
Total (€)					**41.96**
Total + Margen 20%					**50.35**

Para realizar el cálculo del LCOW, se han considerado los siguientes supuestos:

- Vida útil del sistema: 5 años.
- Reemplazos:
  - Ánodos de grafito: reemplazo cada 6 meses (4.5 € por reemplazo).
  - Cátodos de acero inoxidable (SS304): reemplazo cada 4 años (10.0 € por reemplazo).
  - Canales de flujo impresos en 3D: reemplazo cada 3 años (0.48 € por reemplazo).
- Producción de agua: 1 $L \cdot h^{-1}$, 24 $L \cdot día^{-1}$, 8,760 $L \cdot año^{-1}$.
- Tasa de descuento: 5%.

Los gastos operativos incluyen los reemplazos de algunos componentes de la celda con más propensión a sufrir desgaste. En primer lugar, se ha considerado un reemplazo de los electrodos de grafito de 6 meses. Los ánodos de grafito en sistemas de electrocloración están sujetos a un desgaste significativo debido a su exposición continua a corriente eléctrica y reacciones electroquímicas. Este desgaste es acelerado por la naturaleza oxidativa de las condiciones en las que operan. El grafito se ha elegido por su bajo coste y buena conductividad eléctrica, pero su durabilidad es limitada en comparación con materiales más avanzados como los ánodos de titanio recubiertos con óxidos metálicos, que como se ha explicado, su precio y disponibilidad global no justifica su instalación en este contexto.

Por otra parte, aunque el acero inoxidable (SS304) es altamente resistente, con el tiempo y bajo condiciones de operación constantes y ligeramente salinas, se pueden formar capas de óxidos y productos de corrosión que afecten la eficiencia de las reacciones en la superficie del cátodo [346].

Los canales de flujo impresos en 3D son componentes clave en el microrreactor electroquímico. La exposición continua al flujo de agua y la presión puede causar desgaste mecánico en los canales de flujo. En general, los componentes impresos en 3D hechos de polímeros avanzados o resinas pueden tener una vida útil que oscila entre 1 a 3 años en condiciones óptimas de uso y mantenimiento adecuado. Sin embargo, si se utilizan materiales más duraderos y se sigue un protocolo de mantenimiento adecuado, la vida útil podría extenderse hasta 5 años o más [347]. En este caso, se ha considerado un reemplazo de los campos de flujo cada 3 años.

La elección de una vida útil de 5 años para el microrreactor electroquímico se basa en la durabilidad esperada de los componentes no sometidos a desgaste intensivo en condiciones operativas estándar. En entornos donde los recursos son limitados y las condiciones ambientales adversas, es razonable esperar que los materiales y componentes del sistema sufran un mayor desgaste, lo que justifica una vida útil más corta en comparación con otros sistemas más robustos.

La tasa de descuento del 5% es una estimación conservadora que refleja el coste de oportunidad del capital en economías en desarrollo [348]. Esta tasa se utiliza comúnmente en análisis de proyectos de inversión para reflejar la preferencia por el consumo presente frente al consumo futuro.

Se ha considerado una vida útil de 5 años, puesto que este período es razonable para tecnologías en entornos de bajos recursos, donde los factores ambientales y operacionales pueden acelerar el desgaste de los componentes. No obstante, para confirmar la vida útil de los dispositivos electrocloración a pequeña escala, es importante realizar pruebas de durabilidad en campo en diversas ubicaciones y con diferentes usuarios. Estas pruebas deben simular las condiciones reales, como la exposición a distintas composiciones de agua, cambios de temperatura y el uso

diario. Esta evaluación permitirá posteriormente ajustar el diseño y los materiales para mejorar la efectividad y la duración de los electrocloradores en distintos entornos.

A continuación, se presentan los cálculos del Valor Presente Neto (VPN) tanto de los costes como de la producción de agua, desglosados por año. La Tabla 34 muestra el análisis de los costes operativos y de capital, aplicando un factor de descuento del 5% anual, mientras que la Tabla 35 ilustra la producción de agua ajustada de acuerdo a la misma tasa de descuento.

Tabla 34. Valor Presente Neto de los Costes (VPN) desglosado por año.

Año	**Coste (€)**	**Factor de descuento**	**Coste descontado (€)**
0	50.35	1.00	50.35
1	9.00	1.05	8.57
2	9.00	1.10	8.16
3	9.48	1.16	8.19
4	19.00	1.22	15.63

Tabla 35. Valor Presente Neto de la producción de agua (VPN) desglosado por año.

Año	**Producción de agua ($L \cdot año^{-1}$)**	**Factor de descuento**	**Producción descontada ($L \cdot año^{-1}$)**
0	8760	1.00	8760
1	8760	1.05	8342
2	8760	1.10	7946
3	8760	1.16	7568
4	8760	1.22	7208

El coste nivelado del agua (LCOW) obtenido para el sistema de electrocloración propuesto es de 2.10 $€ \cdot m^{-3}$. Este valor refleja el coste nivelado por cada metro cúbico de agua producido a lo largo de la vida útil del sistema, considerando tanto los costes iniciales (CAPEX) como los operativos (OPEX), descontados a un valor presente con una tasa del 5%.

Uno de los principales beneficios de los sistemas electrificados es su carácter amigable para el usuario, ya que evitan el almacenamiento y la manipulación de productos químicos peligrosos. Además, los resultados de eficiencia de inactivación indican que el uso de sistemas de electrocloración podría proporcionar una mayor eficiencia de desinfección que el tratamiento químico debido a factores adicionales que contribuyen a la inactivación de patógenos microbianos.

CAPÍTULO 5

Conclusiones y perspectivas futuras

5.1. Conclusiones

- La implementación de un diseño biomimético en los canales de flujo de microrreactores electroquímicos, inspirado en patrones de crecimiento diferencial observados en organismos biológicos, ha mejorado significativamente la eficiencia de la transferencia de materia en comparación con diseños tradicionales de canales tortuosos. Estos canales biomiméticos han aumentado el área de contacto en un 16.1% y 27.2% respecto a los diseños serpeados y en espiral. La mayor utilización del área en los canales biomiméticos permite un uso más eficiente del área del electrodo, mientras que la mayor longitud del canal proporciona un tiempo de residencia óptimo para que el fluido tenga un contacto prolongado con el electrodo, mejorando así la transferencia de masa y la eficiencia del proceso electroquímico.

- La utilización de tecnologías de impresión 3D, particularmente la estereolitografía (SLA), ha demostrado ser una innovación clave en la fabricación de los canales de flujo del microrreactor. La impresión 3D permitió la producción de estructuras con alta precisión geométrica, reduciendo significativamente los costes de producción y facilitando el prototipado rápido de distintos modelos de microrreactor. Esta capacidad de personalización y eficiencia en la fabricación es especialmente relevante para la implementación y escalado local de microrreactores, particularmente en países en desarrollo.

- Las simulaciones fluidodinámicas computacionales (CFD) realizadas en este estudio han permitido modelar con precisión el comportamiento hidrodinámico dentro de los canales biomiméticos, logrando caracterizar la distribución de tiempos de residencia (RTD) en el rango de números de Reynolds de 1 a 100. Las simulaciones mostraron que el diseño biomimético genera vórtices secundarios que mejoran la micromezcla y la dispersión radial del flujo. Los números de Bodenstein (*Bo*) obtenidos fueron superiores a **100**, confirmando un comportamiento cercano al flujo pistón con baja dispersión axial. Los resultados de las simulaciones se validaron mediante ensayos experimentales de inyección de un trazador (rodamina B) en un prototipo impreso en 3D. Los datos experimentales y los resultados numéricos coincidieron con pequeñas diferencias atribuibles a rugosidades en las paredes del canal, destacando el éxito de las simulaciones para modelar el comportamiento del flujo en el sistema biomimético.

- En este estudio se identificaron y evaluaron materiales de electrodo económicos, como el grafito y el acero inoxidable, que mostraron ser viables para la electrocloración en aplicaciones con recursos limitados. A diferencia de los electrodos DSA que contienen rutenio e iridio, cuyos precios alcanzan los 20,000 $\cdot kg^{-1}$ y 100,000 $\cdot kg^{-1}$ respectivamente debido a su escasez y demanda en otras industrias estratégicas, el grafito, con un precio mucho más accesible que varía entre 0.75 $\cdot kg^{-1}$ y 3.25 $\cdot kg^{-1}$, se presenta como una opción reemplazable, sostenible y asequible.

- La caracterización del rendimiento electroquímico de los canales de flujo biomiméticos ha demostrado que estos diseños superan significativamente a los tradicionales en términos de coeficiente de transferencia de masa y eficiencia electroquímica. El diseño biomimético basado en el crecimiento diferencial incrementó el valor de corriente límite en promedio en un 91.2% y 75.8% en comparación con los canales rectangulares y serpenteantes, respectivamente. Además, los coeficientes de transferencia de masa y área de electrodo (k_mA) fueron 1.9 veces superiores para el canal biomimético frente al canal rectangular, y 1.1 veces superiores frente al canal serpenteante. Esta mejora en la eficiencia se atribuye a la mayor turbulencia inducida por la geometría del canal biomimético, que provoca la formación de vórtices secundarios, promoviendo una mezcla más efectiva y reduciendo el espesor de la capa límite de concentración cerca de los electrodos.

- Mediante el uso de un diseño *Definitive Screening Design* (DSD), se identificaron de manera eficiente las variables operativas más influyentes en el proceso de electrocloración, como la concentración de cloruros, el caudal de agua, y la corriente aplicada. El DSD permitió explorar rápidamente un amplio rango de factores con un

número reducido de experimentos, optimizando así los recursos y tiempo de investigación. Posteriormente, se empleó un diseño de experimentos Box-Behnken para refinar los parámetros operativos y optimizar la producción de cloro libre. En condiciones óptimas, con una concentración de cloruro de 250 $mg \cdot L^{-1}$, un caudal de 400 $mL \cdot h^{-1}$, y una corriente de 35.5 mA, se alcanzó una concentración máxima de 3.70 $mg \cdot L^{-1}$ de cloro libre, con un consumo energético específico mínimo de 0.59 $Wh \cdot mg\ FC^{-1}$. Además, se lograron concentraciones superiores a 0.5 $mg \cdot L^{-1}$ en todas las concentraciones de cloruro evaluadas, desde 25 $mg \cdot L^{-1}$ hasta 250 $mg \cdot L^{-1}$. Esto demuestra la capacidad del microrreactor para generar desinfectante residual de manera eficiente bajo diversas condiciones operativas y composiciones del agua.

- Los ensayos realizados con aguas sintéticas que replican la composición de aguas subterráneas reales en diversas regiones demostraron la robustez del sistema de electrocloración biomimético para generar niveles adecuados de cloro libre, incluso en presencia de iones interferentes. Utilizando un diseño factorial multinivel (MFD), se identificó que la composición iónica del agua, el caudal y la corriente aplicada tienen un impacto significativo en la producción de cloro libre, con concentraciones que varían entre 0.32 y 6.13 $mg \cdot L^{-1}$. Además, el consumo energético específico (*SEC*) osciló entre 0.49 y 19.67 $Wh \cdot mg^{-1}$, dependiendo de la concentración de cloruros, que varió entre 24 y 146 $mg \cdot L^{-1}$ en las muestras. Estos resultados confirman la capacidad del microrreactor para generar desinfectante de manera eficiente y adaptable a diversas composiciones iónicas, lo que refuerza su aplicabilidad en entornos con recursos limitados y diferentes condiciones hidrogeológicas.

- El escalado del microrreactor electroquímico se realizó utilizando configuraciones de stacks monopolares y bipolares, revelando diferencias significativas en la eficiencia energética y la producción de cloro libre. En la configuración monopolar, el consumo energético específico (*SEC*) varió entre 0.92 $Wh \cdot mg\ FC^{-1}$ a 5 V y 1.01 $Wh \cdot mg\ FC^{-1}$ a 10 V, con una producción de cloro libre de 1.9 ppm. Por su parte, la configuración bipolar demostró ser mucho más eficiente, con un SEC de 0.58 $Wh \cdot mg\ FC^{-1}$ a 14 V y un máximo de 0.48 $Wh \cdot mg\ FC^{-1}$ a 22 V, logrando una producción de 2.01 ppm de cloro libre. Estos resultados muestran que la configuración bipolar requiere menos energía para producir mayores cantidades de cloro libre, lo que la hace ideal para aplicaciones de mayor escala donde la eficiencia energética es crucial. Sin embargo, la configuración monopolar, a pesar de tener un *SEC* ligeramente más alto, sigue siendo una opción viable para sistemas descentralizados de menor tamaño debido a su simplicidad y menor coste inicial al operar a voltajes más bajos.

- El análisis del Coste Nivelado del Agua (LCOW) realizado para el microrreactor electroquímico escalado demuestra que esta tecnología es económicamente viable en comparación con métodos convencionales de desinfección de agua. El LCOW obtenido es de 2.10 €·m^{-3}, considerando una vida útil del sistema de 5 años y un diseño optimizado que incluye componentes asequibles como electrodos de grafito y acero inoxidable, resina para impresión 3D, y un sistema autónomo de energía solar. Estos resultados confirman la viabilidad económica del microrreactor, destacando su potencial para mejorar el acceso a agua potable segura en zonas con recursos limitados, mitigando los costes tanto iniciales como operativos.

5.2. Futuras investigaciones

- **Determinación de subproductos de la electrocloración**

Aunque durante el desarrollo de esta tesis se operó bajo condiciones que, según la literatura científica disponible, están fuera del rango de riesgo para la generación de subproductos peligrosos, tanto orgánicos como inorgánicos, es necesario realizar estudios adicionales para asegurar la completa seguridad del proceso.

En cuanto a los compuestos orgánicos, no se espera la formación significativa de subproductos, como trihalometanos (THMs) o ácidos haloacéticos (HAAs), debido a que, como se ha detallado en la tesis, el microrreactor está específicamente diseñado para funcionar con aguas que tienen un contenido muy bajo en materia orgánica, la cual es la precursora de estos subproductos. Sin embargo, para garantizar la total seguridad y eficacia del proceso, es esencial confirmar experimentalmente que estos compuestos no se generan bajo las condiciones operativas previstas.

Por otro lado, la investigación futura también debería centrarse en la identificación y cuantificación de posibles subproductos inorgánicos, como cloratos y percloratos, que pueden formarse durante el proceso de electrocloración. Estos compuestos inorgánicos pueden presentar riesgos para la salud si se acumulan en concentraciones elevadas, por lo que su monitorización es de suma importancia.

- **Determinación de la vida útil de los electrodos. Investigación sobre nuevos materiales**

A lo largo de esta tesis, se ha utilizado grafito como material base para los electrodos debido a su coste accesible y su disponibilidad, sin embargo, es fundamental llevar a cabo estudios detallados que evalúen la durabilidad de estos electrodos bajo las condiciones operativas específicas del microrreactor. Determinar la vida útil real de los electrodos permitirá optimizar los intervalos de mantenimiento y reemplazo, lo que es crucial para la implementación práctica y a largo plazo de esta tecnología.

Además, es recomendable investigar nuevos materiales económicos que partan del grafito pero que posean una mayor actividad electrocatalítica. Mejorar la eficiencia de los electrodos sin incrementar significativamente los costes podría potenciar el rendimiento del microrreactor y extender su vida útil. Exploraciones en recubrimientos, dopajes o combinaciones con otros materiales conductores podrían ofrecer soluciones que incrementen la actividad electrocatalítica y la resistencia a la degradación. Este enfoque no solo contribuiría a reducir los costos operativos, sino que también mejoraría la sostenibilidad del sistema en aplicaciones a gran escala, especialmente en regiones con recursos limitados. La identificación y desarrollo de estos nuevos materiales son pasos clave para la evolución y optimización continua de los microrreactores electroquímicos en el tratamiento de agua.

- **Aplicabilidad de la celda en otros escenarios**

Aunque los experimentos realizados durante esta tesis se centraron en condiciones controladas y en aguas con características específicas, es crucial extender estos estudios a aguas reales provenientes de un mayor número de localizaciones geográficas. Las características de las aguas, como la concentración de iones, la presencia de materia orgánica, y otros parámetros, pueden variar considerablemente de una región a otra, lo que podría afectar el rendimiento de la celda electroquímica.

La monitorización del rendimiento de la celda en estas condiciones reales permitirá recopilar datos valiosos que pueden ser utilizados para desarrollar un modelo de predicción del cloro libre generado. Para crear un modelo de predicción más general y robusto, se podría considerar la implementación de técnicas avanzadas de *Machine Learning*. Estas técnicas permiten analizar grandes volúmenes de datos y capturar patrones complejos que podrían no ser evidentes a través de métodos analíticos tradicionales. Un modelo basado en machine learning podría predecir con mayor precisión la cantidad de cloro libre producido bajo diversas condiciones de operación y características del agua, facilitando así la adaptación y optimización de la tecnología a diferentes contextos de aplicación.

- **Automatización de la celda**

El concepto de celdas de electrocloración, inicialmente diseñado para aplicaciones a pequeña escala, tiene un notable potencial de escalabilidad a nivel comunitario. A medida que la demanda aumenta. En aplicaciones de mayor volumen, para asegurar el rendimiento óptimo y la sostenibilidad de la solución de electrocloración, se podría establecer un sistema integral de monitorización remoto y un plan de mantenimiento preventivo y correctivo. Para ello, se implementarían sensores de bajo coste para medir parámetros clave como la concentración de cloro, conductividad, temperatura, y consumos energéticos, transmitiendo estos datos en tiempo

real a una plataforma en la nube accesible mediante redes móviles o satelitales. La interfaz en línea permite la visualización en tiempo real, el diagnóstico predictivo y el control remoto del sistema, garantizando una operación continua y eficiente. Además, el mantenimiento preventivo incluye inspecciones regulares, calibración de sensores y limpieza de electrodos, mientras que el mantenimiento correctivo asegura una respuesta rápida y eficaz ante cualquier fallo. Con soporte técnico accesible tanto en línea como por teléfono y programas de capacitación continua, esta solución no solo es avanzada tecnológicamente, sino también práctica y accesible para los operadores locales, asegurando agua segura y limpia en comunidades necesitadas.

Referencias

[1] Naciones Unidas (2010). "La resolución 64/292: El Derecho humano al agua y saneamiento." Resolución A/RES/64/292 de la Asamblea General de la ONU, Nueva York.

[2] Gámez, M.J. (s.f.). "Objetivos y Metas de Desarrollo Sostenible." Naciones Unidas. Disponible en: https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/ (Accedido el 23 de mayo de 2024).

[3] A. Gadgil, Drinking water in developing countries, Annu. Rev. Energy Environ. 23 (1998) 253–286. https://doi.org/10.1146/annurev.energy.23.1.253.

[4] S. Loyola, J.F. Sanchez, E. Maguiña, E. Canal, R. Castillo, M. Bernal, Y. Meza, D.H. Tilley, W.E. Oswald, K. Heitzinger, A.G. Lescano, C.A. Rocha, Fecal Contamination of Drinking Water Was Associated with Diarrheal Pathogen Carriage among Children Younger than 5 Years in Three Peruvian Rural Communities, Am. J. Trop. Med. Hyg. 102 (2020) 1279–1285. https://doi.org/10.4269/ajtmh.19-0337.

[5] World Health Organization (2013). Household Water Treatment and Safe Storage: Manual for the Participant. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/206916/9789290616153_eng.pdf (Accedido el 24 de mayo de 2024).

[6] T. Afum, D.A. Asandem, P. Asare, A. Asante-Poku, G.I. Mensah, A.B. Musah, D. Opare, K. Taniguchi, N.M. Guinko, T. Aphour, D. Arhin, K. Ishikawa, T. Matano, T. Mizutani, F. Asiedu-Bekoe, H. Kiyono, A.K. Anang, K.A. Koram, D. Yeboah-Manu, Diarrhea-Causing Bacteria and Their Antibiotic Resistance Patterns Among Diarrhea Patients From Ghana, Front. Microbiol. 13 (2022). https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.894319.

[7] N. Das, S. Paul, D. Chatterjee, N. Banerjee, N.S. Majumder, N. Sarma, T.J. Sau, S. Basu, S. Banerjee, P. Majumder, A.K. Bandyopadhyay, J.C. States, A.K. Giri, Arsenic exposure through drinking water increases the risk of liver and cardiovascular diseases in the population of West Bengal, India, BMC Public Health 12 (2012) 639. https://doi.org/10.1186/1471-2458-12-639.

[8] F. Dilpazeer, M. Munir, M.Y.J. Baloch, I. Shafiq, J. Iqbal, M. Saeed, M.M. Abbas, S. Shafique, K.H.H. Aziz, A. Mustafa, I. Mahboob, A Comprehensive Review of the Latest Advancements in Controlling Arsenic Contaminants in Groundwater, Water 15 (2023) 478. https://doi.org/10.3390/w15030478.

[9] M.F. Umer, A Systematic Review on Water Fluoride Levels Causing Dental Fluorosis, Sustainability 15 (2023) 12227. https://doi.org/10.3390/su151612227.

[10] M. Syafrudin, R.A. Kristanti, A. Yuniarto, T. Hadibarata, J. Rhee, W.A. Al-onazi, T.S. Algarni, A.H. Almarri, A.M. Al-Mohaimeed, Pesticides in Drinking Water—A Review, Int. J. Environ. Res. Public. Health 18 (2021) 468. https://doi.org/10.3390/ijerph18020468.

[11] M.H. Ward, R.R. Jones, J.D. Brender, T.M. De Kok, P.J. Weyer, B.T. Nolan, C.M. Villanueva, S.G. Van Breda, Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review, Int. J. Environ. Res. Public. Health 15 (2018) 1557. https://doi.org/10.3390/ijerph15071557.

[12] S. Chowdhury, M.A.J. Mazumder, O. Al-Attas, T. Husain, Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, Sci. Total Environ. 569–570 (2016) 476–488. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166.

[13] U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2019). "National Primary Drinking Water Regulations: Technical Fact Sheet."

[14] U.S. Environmental Protection Agency (2015). "Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals." Disponible en: https://www.epa.gov/sdwa/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals (Accedido el 25 de mayo de 2024).

[15] M. Dettori, A. Arghittu, G. Deiana, P. Castiglia, A. Azara, The revised European Directive 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption. A step forward in risk assessment, consumer safety and informative communication, Environ. Res. 209 (2022) 112773. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112773.

[16] Joint Monitoring Programme (n.d.). "Drinking Water." Disponible en: https://washdata.org/monitoring/drinking-water (Accedido el 25 de mayo de 2024)..

[17] UNICEF y WHO (2019). Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2000–2017. Disponible en: https://www.unicef.org/reports/progress-on-drinking-water-sanitation-and-hygiene-2019 (Accedido el 11 de abril de 2024).

[18] Banco Mundial (2023). "World Water Day: Two billion people still lack access to safely managed water." Disponible en: https://blogs.worldbank.org/opendata/world-water-day-two-billion-people-still-lack-access-safely-managed-water (Accedido el 17 de diciembre de 2023).

[19] Our World in Data (s.f.). "Share of the population using drinking water facilities." Disponible en: https://ourworldindata.org/grapher/access-drinking-water-stacked (Accedido el 29 de mayo de 2024).

[20] H. Ritchie, F. Spooner, M. Roser, Clean Water, Our World Data (2023). https://ourworldindata.org/clean-water (accessed December 17, 2023).

[21] J. Kangmennaang, S.J. Elliott, Linking water (in)security and wellbeing in low-and middle-income countries, Water Secur. 13 (2021) 100089. https://doi.org/10.1016/j.wasec.2021.100089.

[22] World Health Organization, Regional Office for Africa (2024). "Water." Disponible en: https://www.afro.who.int/health-topics/water (Accedido el 29 de mayo de 2024).

[23] Global Affairs Canada (2017). "Access to water in developing countries." Disponible en: https://www.international.gc.ca/world-monde/issues_development-

enjeux_developpement/environmental_protection-protection_environnement/water-eau.aspx?lang=eng (Accedido el 17 de diciembre de 2023).

[24] E.A. Adams, G.O. Boateng, J.A. Amoyaw, Socioeconomic and Demographic Predictors of Potable Water and Sanitation Access in Ghana, Soc. Indic. Res. 126 (2016) 673–687. https://doi.org/10.1007/s11205-015-0912-y.

[25] J. Lund Schlamovitz, P. Becker, Differentiated vulnerabilities and capacities for adaptation to water shortage in Gaborone, Botswana, Int. J. Water Resour. Dev. 37 (2021) 278–299. https://doi.org/10.1080/07900627.2020.1756752.

[26] M. Salehi, Global water shortage and potable water safety; Today's concern and tomorrow's crisis, Environ. Int. 158 (2022) 106936. https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106936.

[27] "Water Scarcity Challenges to Business." Scientific American. Disponible en: https://www.scientificamerican.com/article/water-scarcity-challenges-to-business/ (Accedido el 7 de enero de 2024).

[28] W.L Scherbov, W.C. Sanderson & S. Sergei (2004). The End of World Population Growth in the 21st Century. Routledge.

[29] F. Dolan, J. Lamontagne, R. Link, M. Hejazi, P. Reed, J. Edmonds, Evaluating the economic impact of water scarcity in a changing world, Nat. Commun. 12 (2021) 1915. https://doi.org/10.1038/s41467-021-22194-0.

[30] E. Kumpel, K.L. Nelson, Intermittent Water Supply: Prevalence, Practice, and Microbial Water Quality, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 542–553. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03973.

[31] K. Simukonda, R. Farmani, D. Butler, Intermittent water supply systems: causal factors, problems and solution options, Urban Water J. 15 (2018) 488–500. https://doi.org/10.1080/1573062X.2018.1483522.

[32] E.J. Lee, K.J. Schwab, Deficiencies in drinking water distribution systems in developing countries, J. Water Health 3 (2005) 109–127. https://doi.org/10.2166/wh.2005.0012.

[33] G. Liu, Y. Zhang, W.-J. Knibbe, C. Feng, W. Liu, G. Medema, W. van der Meer, Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: A review, Water Res. 116 (2017) 135–148. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.031.

[34] J. Taylor, Z. Tang, W. Xiao, S. Hong, Monitoring of Distribution Water Qualities Under Various Source Water Blending, Environ. Monit. Assess. 117 (2006) 59–71. https://doi.org/10.1007/s10661-006-7672-8.

[35] M. Manga, T.G. Ngobi, L. Okeny, P. Acheng, H. Namakula, E. Kyaterekera, I. Nansubuga, N. Kibwami, The effect of household storage tanks/vessels and user practices on the quality of water: a systematic review of literature, Environ. Syst. Res. 10 (2021) 18. https://doi.org/10.1186/s40068-021-00221-9.

[36] C. Bänziger, A. Schertenleib, B.M. Kunwar, M.R. Bhatta, S.J. Marks, Assessing Microbial Water Quality, Users' Perceptions and System Functionality Following a Combined Water Safety Intervention in Rural Nepal, Front. Water 3 (2022). https://doi.org/10.3389/frwa.2021.750802.

[37] M.A. Usman, N. Gerber, E.H. Pangaribowo, Drivers of microbiological quality of household drinking water – a case study in rural Ethiopia, J. Water Health 16 (2017) 275–288. https://doi.org/10.2166/wh.2017.069.

[38] World Health Organization (2022). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Incorporating the First and Second Addenda*. Disponible en: https://www.who.int/publications.

[39] M.C. Collivignarelli, A. Abbà, I. Benigna, S. Sorlini, V. Torretta, Overview of the Main Disinfection Processes for Wastewater and Drinking Water Treatment Plants, Sustainability 10 (2018) 86. https://doi.org/10.3390/su10010086.
[40] G.J. Kirmeyer (2000). Guidance Manual for Maintaining Distribution System Water Quality. American Water Works Association.
[41] T. Sakomoto, M. Lutaaya, E. Abraham, Managing Water Quality in Intermittent Supply Systems: The Case of Mukono Town, Uganda, Water 12 (2020) 806. https://doi.org/10.3390/w12030806.
[42] C.N. Haas, Benefits of using a disinfectant residual, J. AWWA 91 (1999) 65–69. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1999.tb08569.x.
[43] M.D. Sobsey, S. and H.T. World Health Organization. Water, Managing water in the home : accelerated health gains from improved water supply, (2002). https://iris.who.int/handle/10665/67319 (Accedido el 24 de mayo de 2024).
[44] A. Tamene, A. Habte, D. Woldeyohannes, H. Tamrat, F. Endale, T. Eajo, A. Afework, Water treatment at the point-of-use and treatment preferences among households in Ethiopia: A contemporaneous systematic review and meta-analysis, PLOS ONE 17 (2022) e0276186. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0276186.
[45] A.A. Azamzam, M. Rafatullah, E.B. Yahya, M.I. Ahmad, J. Lalung, S. Alharthi, A.M. Alosaimi, M.A. Hussein, Insights into Solar Disinfection Enhancements for Drinking Water Treatment Applications, Sustainability 13 (2021) 10570. https://doi.org/10.3390/su131910570.
[46] J.T. Pereira, A.O. Costa, M.B. de Oliveira Silva, W. Schuchard, S.C. Osaki, E.A. de Castro, R.C. Paulino, V.T. Soccol, Comparing the Efficacy of Chlorine, Chlorine Dioxide, and Ozone in the Inactivation of Cryptosporidium parvum in Water from Parana State, Southern Brazil, Appl. Biochem. Biotechnol. 151 (2008) 464–473. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8214-3.
[47] W.H. Organization, Principles and practices of drinking water chlorination: a guide to strengthening chlorination practices in small-to medium sized water supplies, World Health Organ. Reg. Off. South-East Asia New Delhi (2017).
[48] C. Zinn, R. Bailey, N. Barkley, M.R. Walsh, A. Hynes, T. Coleman, G. Savic, K. Soltis, S. Primm, U. Haque, How are water treatment technologies used in developing countries and which are the most effective? An implication to improve global health, J. Public Health Emerg. 2 (2018) 1–14.
[49] M.A. Mazhar, N.A. Khan, S. Ahmed, A.H. Khan, A. Hussain, Rahisuddin, F. Changani, M. Yousefi, S. Ahmadi, V. Vambol, Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water – A review, J. Clean. Prod. 273 (2020) 123159. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123159.
[50] A.L. Srivastav, T. Kaur, Chapter 18 - Factors affecting the formation of disinfection by-products in drinking water: human health risk, in: M.N.V. Prasad (Ed.), Disinfect. -Prod. Drink. Water, Butterworth-Heinemann, 2020: pp. 433–450. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102977-0.00019-6.
[51] S. Mutemi, Z. Hoko, H. Makurira, Investigating feasibility of use of bio-sand filters for household water treatment in Epworth, Zimbabwe, Phys. Chem. Earth Parts ABC 117 (2020) 102864. https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102864.
[52] D.A. Duran Romero, M.C. de Almeida Silva, B.J. M. Chaúque, A. D. Benetti, Biosand Filter as a Point-of-Use Water Treatment Technology: Influence of Turbidity on Microorganism Removal Efficiency, Water 12 (2020) 2302. https://doi.org/10.3390/w12082302.

[53] C.K. Pooi, H.Y. Ng, Review of low-cost point-of-use water treatment systems for developing communities, Npj Clean Water 1 (2018) 1–8. https://doi.org/10.1038/s41545-018-0011-0.
[54] F.K. Katrivesis, V. Sygouni, C.A. Paraskeva, V.G. Papadakis, A Performance Comparison of Pilot-Scale Sand Filtration and Membrane Filtration of Glafkos River Water, J. Mar. Sci. Eng. 9 (2021) 203. https://doi.org/10.3390/jmse9020203.
[55] Y. Yang, S. Zhang, G. Yang, H. Li, J. Wang, W. Li, Biological Activated Carbon Filtration Controls Membrane Fouling and Reduces By-Products from Chemically Enhanced Backwashing during Ultrafiltration Treatment, Water 15 (2023) 3803. https://doi.org/10.3390/w15213803.
[56] E. Akhondi, F. Zamani, A.W.K. Law, W.B. Krantz, A.G. Fane, J.W. Chew, Influence of backwashing on the pore size of hollow fiber ultrafiltration membranes, J. Membr. Sci. 521 (2017) 33–42. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.070.
[57] N. Pichel, M. Vivar, M. Fuentes, The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods, Chemosphere 218 (2019) 1014–1030. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.205.
[58] G. Burleson, D. Caplan, C. Mays, N. Moses, T. Navab-Daneshmand, K. Sharp, N. MacCarty, Computational Modeling and Empirical Analysis of a Biomass-Powered Drinking Water Pasteurization Technology, Energies 13 (2020) 936. https://doi.org/10.3390/en13040936.
[59] A. Bologna, M. Fasano, L. Bergamasco, M. Morciano, F. Bersani, P. Asinari, L. Meucci, E. Chiavazzo, Techno-Economic Analysis of a Solar Thermal Plant for Large-Scale Water Pasteurization, Appl. Sci. 10 (2020) 4771. https://doi.org/10.3390/app10144771.
[60] E. Mintz, J. Bartram, P. Lochery, M. Wegelin, Not just a drop in the bucket: expanding access to point-of-use water treatment systems, Am. J. Public Health 91 (2001) 1565–1570. https://doi.org/10.2105/ajph.91.10.1565.
[61] T.M. Joyce, K.G. McGuigan, M. Elmore-Meegan, R.M. Conroy, Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating, Appl. Environ. Microbiol. 62 (1996) 399–402. https://doi.org/10.1128/aem.62.2.399-402.1996.
[62] Á. García-Gil, R.A. García-Muñoz, K.G. McGuigan, J. Marugán, Solar Water Disinfection to produce safe drinking water: A review of parameters, enhancements, and modelling approaches to make SODIS faster and safer, Molecules 26 (2021) 3431.
[63] P. Borde, K. Elmusharaf, K.G. McGuigan, M.B. Keogh, Community challenges when using large plastic bottles for Solar Energy Disinfection of Water (SODIS), BMC Public Health 16 (2016) 931. https://doi.org/10.1186/s12889-016-3535-6.
[64] P. Jarvis, O. Autin, E.H. Goslan, F. Hassard, Application of Ultraviolet Light-Emitting Diodes (UV-LED) to Full-Scale Drinking-Water Disinfection, Water 11 (2019) 1894. https://doi.org/10.3390/w11091894.
[65] A.S. Kooshan, A. Jalali, S.F. Chini, Performance evaluation of point-of-use UVC-LED water disinfection photoreactors using CFD and response surface methodology, J. Water Process Eng. 46 (2022) 102545. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102545.
[66] A. Adhikari, K.J. Parraga Estrada, V.S. Chhetri, M. Janes, K. Fontenot, J.C. Beaulieu, Evaluation of ultraviolet (UV-C) light treatment for microbial inactivation in agricultural waters with different levels of turbidity, Food Sci. Nutr. 8 (2020) 1237–1243. https://doi.org/10.1002/fsn3.1412.
[67] K.D. Orner, A. Calvo, J. Zhang, J.R. Mihelcic, Effectiveness of in-line chlorination in a developing world gravity-flow water supply, Waterlines 36 (2017) 167–182.

[68] J.F. Rusling, Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement By Krishnan Rajeshwar (University of Texas at Arlington) and Jorge G. Ibanez (Universidad IberoAmericana). J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11837–11837. https://doi.org/10.1021/ja975699w.

[69] D. Ghosh, P. Ghorai, S. Dutta, Chapter 4 - Comparative analysis of water supply systems in megacities in developed and developing countries, in: A.L. Srivastav, S. Madhav, A.K. Bhardwaj, E. Valsami-Jones (Eds.), Curr. Dir. Water Scarcity Res., Elsevier, 2022: pp. 65–83. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91838-1.00007-5.

[70] S. Hand, R.D. Cusick, Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance, Environ. Sci. Technol. 55 (2021) 3470–3482. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06254.

[71] I.C.C.P. Gusmão, P.B. Moraes, E.D. Bidoia, Studies on the electrochemical disinfection of water containing Escherichia coli using a dimensionally stable anode, Braz. Arch. Biol. Technol. 53 (2010) 1235–1244.

[72] D. Ocasio, D.L. Sedlak, Membrane-Assisted Electrochlorination for Zero-Chemical-Input Point-of-Use Drinking Water Disinfection, ACS EST Eng. 2 (2022) 1933–1941. https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00116.

[73] T. SDG, The Energy Progress Report, IEA Paris Fr. (2021).

[74] H. Abdulla Yusuf, S.M.Z. Hossain, S. Aloraibi, N.J. Alzaabi, M.A. Alfayhani, H.J. Almedfaie, Fabrication of novel microreactors in-house and their performance analysis via continuous production of biodiesel, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 172 (2022) 108792. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108792.

[75] K. Khouzam, Application of photovoltaic electro-chlorination process, in: Conf. Rec. Twenty-Ninth IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2002, 2002: pp. 1508–1511. https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190897.

[76] Solar resource maps & GIS data for 200+ countries | Solargis, (n.d.). https://solargis.com/es/resources/free-maps-and-gis-data (Accedido el 13 de agosto de 2024).

[77] S. Siwila, I.C. Brink, Comparison of five point-of-use drinking water technologies using a specialized comparison framework, J. Water Health 17 (2019) 568–586. https://doi.org/10.2166/wh.2019.041.

[78] M. Lindmark, K. Cherukumilli, Y.S. Crider, P. Marcenac, M. Lozier, L. Voth-Gaeddert, D.S. Lantagne, J.R. Mihelcic, Q.M. Zhang, C. Just, A.J. Pickering, Passive In-Line Chlorination for Drinking Water Disinfection: A Critical Review, Environ. Sci. Technol. 56 (2022) 9164–9181. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08580.

[79] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage, J. Energy Storage 11 (2017) 119–153. https://doi.org/10.1016/j.est.2017.02.007.

[80] T.F. Fuller, J.N. Harb, Electrochemical engineering, John Wiley & Sons, 2018.

[81] F.C. Walsh, D. Pletcher, Electrochemical Engineering and Cell Design, in: Dev. Electrochem., John Wiley & Sons, Ltd, 2014: pp. 95–111. https://doi.org/10.1002/9781118694404.ch6.

[82] B. Sundén, Chapter 2 - Electrochemistry and thermodynamics, in: B. Sundén (Ed.), Hydrog. Batter. Fuel Cells, Academic Press, 2019: pp. 15–36. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816950-6.00002-6.

[83] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, Prog. Energy Combust. Sci. 36 (2010) 307–326. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002.

[84] T. Noël, Y. Cao, G. Laudadio, The Fundamentals Behind the Use of Flow Reactors in Electrochemistry, Acc. Chem. Res. 52 (2019) 2858–2869. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00412.
[85] Fundamental Concepts, in: Anal. Electrochem., John Wiley & Sons, Ltd, 2006: pp. 1–28. https://doi.org/10.1002/0471790303.ch1.
[86] J. Liu, Y. Wang, Theory–Experiment Gap, in: Y. Wang (Ed.), Multiscale Model. Electrochem. React. Process., AIP Publishing LLC, n.d.: p. 0. https://doi.org/10.1063/9780735422377_001.
[87] S.C. Perry, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Review—The design, performance and continuing development of electrochemical reactors for clean electrosynthesis, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 155525. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc58e.
[88] Z. Stojek, The Electrical Double Layer and Its Structure, in: F. Scholz, A.M. Bond, R.G. Compton, D.A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, Š. Komorsky-Lovrić, H. Lohse, M. Lovrić, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, Z. Stojek (Eds.), Electroanal. Methods Guide Exp. Appl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 3–9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_1.
[89] A.H.B. Dourado, Electric Double Layer: The Good, the Bad, and the Beauty, Electrochem 3 (2022) 789–808. https://doi.org/10.3390/electrochem3040052.
[90] N. Liu, R. Chen, Q. Wan, Recent Advances in Electric-Double-Layer Transistors for Bio-Chemical Sensing Applications, Sensors 19 (2019) 3425. https://doi.org/10.3390/s19153425.
[91] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, J. Phys. Théorique Appliquée 9 (1910) 457–468. https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700.
[92] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2520–2531. https://doi.org/10.1039/B813846J.
[93] D. Ghernaout, B. Ghernaout, From chemical disinfection to electrodisinfection: The obligatory itinerary?, Desalination Water Treat. 16 (2010) 156–175. https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1085.
[94] A. Kraft, Electrochemical water disinfection: a short review, Platin. Met. Rev. 52 (2008) 177–185.
[95] M.E.H. Bergmann, A.S. Koparal, Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing RuO2, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 1321–1329. https://doi.org/10.1007/s10800-005-9064-0.
[96] Z. Li, D. Yang, S. Li, L. Yang, W. Yan, H. Xu, Advances on electrochemical disinfection research: Mechanisms, influencing factors and applications, Sci. Total Environ. 912 (2024) 169043. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169043.
[97] M. Deborde, U. von Gunten, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review, Water Res. 42 (2008) 13–51. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025.
[98] J. Llanos, S. Cotillas, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Effect of bipolar electrode material on the reclamation of urban wastewater by an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process, Water Res. 53 (2014) 329–338. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.041.
[99] G.M. Cooper, Cell Membranes, in: Cell Mol. Approach 2nd Ed., Sinauer Associates, 2000. Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK9928/ (Accedido el 20 de julio de 2024).

[100] W. Liang, J. Qu, L. Chen, H. Liu, P. Lei, Inactivation of Microcystis aeruginosa by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO2 electrodes, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 4633–4639.
[101] S.O. Ganiyu, C.A. Martínez-Huitle, Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment, ChemElectroChem 6 (2019) 2379–2392. https://doi.org/10.1002/celc.201900159.
[102] H. Zhou, D. Xiao, Role of NOM in the Photolysis of Chlorine and the Formation of Reactive Species in the Solar/Chlorine System, ACS Omega 7 (2022) 7769–7776. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06616.
[103] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Electrochemical alternatives for drinking water disinfection, Angew. Chem. Int. Ed Engl. 47 (2008) 1998–2005. https://doi.org/10.1002/anie.200703621.
[104] A.M. Nielsen, L.A.T. Garcia, K.J.S. Silva, L.P. Sabogal-Paz, M.M. Hincapié, L.J. Montoya, L. Galeano, A. Galdos-Balzategui, F. Reygadas, C. Herrera, S. Golden, J.A. Byrne, P. Fernández-Ibáñez, Chlorination for low-cost household water disinfection – A critical review and status in three Latin American countries, Int. J. Hyg. Environ. Health 244 (2022) 114004. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.114004.
[105] K. Driss, M. Bouhelassa, S. Boudabous, Modelling drinking water chlorination at the Breakpoint: II. Calculation of the chlorine and chloramine concentrations along municipal pipe, Desalination Water Treat. 52 (2014) 5769–5780. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.822177.
[106] D. Pletcher, R.A. Green, R.C.D. Brown, Flow Electrolysis Cells for the Synthetic Organic Chemistry Laboratory, Chem. Rev. 118 (2018) 4573–4591. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00360.
[107] L.F. Arenas, C.P. de León, F.C. Walsh, Critical review—the versatile plane parallel electrode geometry: an illustrated review, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 023504.
[108] S. Maljuric, W. Jud, C.O. Kappe, D. Cantillo, Translating batch electrochemistry to single-pass continuous flow conditions: an organic chemist's guide, J. Flow Chem. 10 (2020) 181–190. https://doi.org/10.1007/s41981-019-00050-z.
[109] N. Tanbouza, T. Ollevier, K. Lam, Bridging Lab and Industry with Flow Electrochemistry, iScience 23 (2020) 101720. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101720.
[110] M. Maruthi Prasanna, S. Jayanti, Effect of electrolyte circulation rate in flow-through mode on the performance of vanadium redox flow battery, J. Power Sources 582 (2023) 233536. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233536.
[111] D. Mazzarella, Asymmetric electrochemical synthesis in flow, J. Flow Chem. 14 (2024) 357–366. https://doi.org/10.1007/s41981-023-00293-x.
[112] M. Atobe, H. Tateno, Y. Matsumura, Applications of Flow Microreactors in Electrosynthetic Processes, Chem. Rev. 118 (2018) 4541–4572. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00353.
[113] S.C. Perry, C.P. de León, F.C. Walsh, Review—The Design, Performance and Continuing Development of Electrochemical Reactors for Clean Electrosynthesis, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 155525. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc58e.
[114] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Three-dimensional porous metal electrodes: Fabrication, characterisation and use, Curr. Opin. Electrochem. 16 (2019) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.02.002.
[115] J. van Drunen, B. Kinkead, M.C.P. Wang, E. Sourty, B.D. Gates, G. Jerkiewicz, Comprehensive Structural, Surface-Chemical and Electrochemical Characterization of

Nickel-Based Metallic Foams, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 6712–6722. https://doi.org/10.1021/am401606n.
[116] R.E.G. Smith, T.J. Davies, N. de B. Baynes, R.J. Nichols, The electrochemical characterisation of graphite felts, J. Electroanal. Chem. 747 (2015) 29–38. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.029.
[117] C.-K. Wang, C.-H. Huang, M.-Y. Shen, Y.-D. Kuan, Investigation of five flow channel designs in PEM electrolysis with titanium felt, Int. J. Hydrog. Energy (2024). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.135.
[118] J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G.W. Reade, F.C. Walsh, Reticulated vitreous carbon as an electrode material, J. Electroanal. Chem. 561 (2004) 203–217. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.019.
[119] A. Ambrosi, J.G.S. Moo, M. Pumera, Helical 3D-Printed Metal Electrodes as Custom-Shaped 3D Platform for Electrochemical Devices, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 698–703. https://doi.org/10.1002/adfm.201503902.
[120] C.Y. Lee, S. Sayyar, P.J. Molino, G.G. Wallace, A robust 3D printed multilayer conductive graphene/polycaprolactone composite electrode, Mater. Chem. Front. 4 (2020) 1664–1670. https://doi.org/10.1039/C9QM00780F.
[121] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, 3D-printed porous electrodes for advanced electrochemical flow reactors: A Ni/stainless steel electrode and its mass transport characteristics, Electrochem. Commun. 77 (2017) 133–137. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.009.
[122] A. Wragg, A. Leontaritis, Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors, (1997). https://doi.org/10.1016/S1385-8947(96)03148-8.
[123] J. Qi, R.F. Savinell, Mass transfer in a laminar-flow parallel plate electrolytic cell with simultaneous development of velocity and concentration boundary layers, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 885–892. https://doi.org/10.1007/BF01019561.
[124] A Microfluidic Fuel Cell with Flow-Through Porous Electrodes | Journal of the American Chemical Society, (n.d.). Disponible en: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja078248c (Accedio el 24 de agosto de 2024).
[125] J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Development of an innovative approach for low-impact wastewater treatment: A microfluidic flow-through electrochemical reactor, Chem. Eng. J. 351 (2018) 766–772. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.150.
[126] A.N. Colli, R. Toelzer, M.E.H. Bergmann, J.M. Bisang, Mass-transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap, Electrochimica Acta 100 (2013) 78–84. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.134.
[127] A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrode materials for electrosynthesis, Chem. Rev. 90 (1990) 837–865. https://doi.org/10.1021/cr00103a010.
[128] Á. Anglada, A. Urtiaga, I. Ortiz, Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications, J. Chem. Technol. Biotechnol. 84 (2009) 1747–1755. https://doi.org/10.1002/jctb.2214.
[129] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, Electrochimica Acta 39 (1994) 1857–1862. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1.
[130] P. Cañizares, F. Martínez, M. Díaz, J. García-Gómez, M.A. Rodrigo, Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) D118. https://doi.org/10.1149/1.1490359.

[131] D. Ghernaout, M.W. Naceur, A. Aouabed, On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment, Desalination 270 (2011) 9–22. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.010.
[132] R.R. Permala, Investigating the effects of continuous electrochlorination on bacteria, bacteriophage and DNA., PhD Thesis, Curtin University, 2021.
[133] M.S. Najafinejad, S. Chianese, A. Fenti, P. Iovino, D. Musmarra, Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview, Molecules 28 (2023) 4208. https://doi.org/10.3390/molecules28104208.
[134] Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02, (n.d.). https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/ (accessed July 20, 2024).
[135] L.C. Espinoza, P. Sepúlveda, A. García, D. Martins de Godoi, R. Salazar, Degradation of oxamic acid using dimensionally stable anodes (DSA) based on a mixture of RuO2 and IrO2 nanoparticles, Chemosphere 251 (2020) 126674. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126674.
[136] S. Choi, W.I. Choi, J.S. Lee, C.H. Lee, M. Balamurugan, A.D. Schwarz, Z.S. Choi, H. Randriamahazaka, K.T. Nam, A Reflection on Sustainable Anode Materials for Electrochemical Chloride Oxidation, Adv. Mater. 35 (2023) 2300429. https://doi.org/10.1002/adma.202300429.
[137] D. Jasiński, J. Meredith, K. Kirwan, The life cycle impact for platinum group metals and lithium to 2070 via surplus cost potential, Int. J. Life Cycle Assess. 23 (2018) 773–786. https://doi.org/10.1007/s11367-017-1329-4.
[138] E. Antolini, Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells, ACS Catal. 4 (2014) 1426–1440. https://doi.org/10.1021/cs4011875.
[139] K. Staszak, Chemical and petrochemical industry, Phys. Sci. Rev. 3 (2018). https://doi.org/10.1515/psr-2018-0025.
[140] M. Cohen Sagiv, N. Eliaz, E. Gileadi, Incorporation of iridium into electrodeposited rhenium–nickel alloys, Electrochimica Acta 88 (2013) 240–250. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.094.
[141] Mike, Natural graphite price index, Businessanalytiq (2021). Disponible en: https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/graphite-price-index/ (Accedido el 16 de septiembre de 2024).
[142] S. Pedram, M. Batool, K. Yapp, L. Bonville, J. Jankovic, A Review on Bioinspired Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Design and Materials, Adv. Energy Sustain. Res. 2 (2021) 2000092. https://doi.org/10.1002/aesr.202000092.
[143] M.K. Das, P.P. Mukherjee, K. Muralidhar, Porous Media Applications: Electrochemical Systems, in: M.K. Das, P.P. Mukherjee, K. Muralidhar (Eds.), Model. Transp. Phenom. Porous Media Appl., Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 93–122. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69866-3_4.
[144] M. Safari, Simple Formalisms for the Concept of Heterogeneity in the Porous Electrodes of Lithium-Ion Batteries, ECS Meet. Abstr. MA2022-01 (2022) 393. https://doi.org/10.1149/MA2022-012393mtgabs.
[145] Y.-P. Sun, K. Scott, The Influence of Mass Transfer on a Porous Fuel Cell Electrode, Fuel Cells 4 (2004) 30–38. https://doi.org/10.1002/fuce.200400008.
[146] Z. Chen, D.L. Danilov, R.-A. Eichel, P.H.L. Notten, On the reaction rate distribution in porous electrodes, Electrochem. Commun. 121 (2020) 106865. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106865.

[147] D. You, H. Zhang, J. Chen, A simple model for the vanadium redox battery, Electrochimica Acta 54 (2009) 6827–6836. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.086.
[148] T. Subbaiah, P. Venkateswarlu, R.P. Das, G.J.V.J. Raju, Improved ionic mass transfer in an electrochemical cell in presence of turbulence promoters, Hydrometallurgy 42 (1996) 93–102. https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00065-O.
[149] N. Wachter, N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho, Use of a turbulence promoter in an electrochemical filter-press reactor: Consolidated evidence of significant enhancement of organics mass transport and degradation rates, Sep. Purif. Technol. 276 (2021) 119292. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119292.
[150] P. Leung, X. Li, C.P. de León, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, RSC Adv. 2 (2012) 10125–10156. https://doi.org/10.1039/C2RA21342G.
[151] S. Rode, A. Attour, F. Lapicque, M. Matlosz, Thin-Gap Single-Pass High-Conversion Reactor for Organic Electrosynthesis: I. Model Development, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) E193. https://doi.org/10.1149/1.2996568.
[152] E. Jeng, F. Jiao, Investigation of CO2 single-pass conversion in a flow electrolyzer, React. Chem. Eng. 5 (2020) 1768–1775. https://doi.org/10.1039/D0RE00261E.
[153] L. Zhang, Z. Shi, Optimization of serpentine flow field in proton-exchange membrane fuel cell under the effects of external factors, Alex. Eng. J. 60 (2021) 421–433. https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.09.007.
[154] C.M. Karale, S.S. Bhagwat, V.V. Ranade, Flow and heat transfer in serpentine channels, AIChE J. 59 (2013) 1814–1827. https://doi.org/10.1002/aic.13954.
[155] P.L. Mills, D.J. Quiram, J.F. Ryley, Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 6992–7010. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.021.
[156] K.S. Elvira, X.C. i Solvas, R.C.R. Wootton, A.J. deMello, The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis, Nat. Chem. 5 (2013) 905–915. https://doi.org/10.1038/nchem.1753.
[157] E. Laurenti, A. dos S.V. Jr, Enzymatic microreactors in biocatalysis: history, features, and future perspectives, Biocatalysis 1 (2016) 148–165. https://doi.org/10.1515/boca-2015-0008.
[158] K.F. Eliezer, M. Bhinde, M. Houalla, D. Broderick, B.C. Gates, J.R. Katzer, J.H. Olson, A Flow Microreactor for Study of High-Pressure Catalytic Hydroprocessing Reactions, Ind. Eng. Chem. Fundam. 16 (1977) 380–384. https://doi.org/10.1021/i160063a014.
[159] N. Kockmann, M. Gottsponer, D.M. Roberge, Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production, Chem. Eng. J. 167 (2011) 718–726. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.089.
[160] G. Chen, J. Yue, Q. Yuan, Gas-Liquid Microreaction Technology: Recent Developments and Future Challenges, Chin. J. Chem. Eng. 16 (2008) 663–669. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60138-X.
[161] J. Yoshida, H. Kim, A. Nagaki, Green and Sustainable Chemical Synthesis Using Flow Microreactors, ChemSusChem 4 (2011) 331–340. https://doi.org/10.1002/cssc.201000271.
[162] E. Mousset, Interest of micro-reactors for the implementation of advanced electrocatalytic oxidation with boron-doped diamond anode for wastewater treatment, Curr. Opin. Electrochem. 32 (2022) 100897. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100897.

[163] T. Tajsoleiman, L. Mears, U. Krühne, K.V. Gernaey, S. Cornelissen, An Industrial Perspective on Scale-Down Challenges Using Miniaturized Bioreactors, Trends Biotechnol. 37 (2019) 697–706. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.01.002.
[164] G. Dong, B. Chen, B. Liu, L.J. Hounjet, Y. Cao, S.R. Stoyanov, M. Yang, B. Zhang, Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities, Water Res. 211 (2022) 118047. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118047.
[165] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in Microstructured Reactors, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 406–446. https://doi.org/10.1002/anie.200300577.
[166] J. Aubin, M. Ferrando, V. Jiricny, Current methods for characterising mixing and flow in microchannels, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 2065–2093. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.12.001.
[167] N. Kockmann, M. Engler, D. Haller, P. Woias, Fluid Dynamics and Transfer Processes in Bended Microchannels, Heat Transf. Eng. 26 (2005) 71–78. https://doi.org/10.1080/01457630590907310.
[168] X. Yao, Y. Zhang, L. Du, J. Liu, J. Yao, Review of the applications of microreactors, Renew. Sustain. Energy Rev. 47 (2015) 519–539. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.078.
[169] D. Barrow, Properties and Use of Microreactors, in: Microreactors Org. Synth. Catal., John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 43–57. https://doi.org/10.1002/9783527622856.ch3.
[170] D.R. Hines, N.P. Siwak, L.A. Mosher, R. Ghodssi, MEMS Lithography and Micromachining Techniques, in: R. Ghodssi, P. Lin (Eds.), MEMS Mater. Process. Handb., Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 667–753. https://doi.org/10.1007/978-0-387-47318-5_9.
[171] G.w.a.d., Introduction to microelectronic fabrication: Modular Series on Solid State Devices Editors: Gerold W. Neudeck and Robert F. Pierret Author: Richard W. Jaeger Publishers: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 01867, United States of America. ISBN 0-201-14695-9. Published 1988, Microelectron. Reliab. 28 (1988) 823. https://doi.org/10.1016/0026-2714(88)90019-4.
[172] W. Ehrfeld, Cl. Gärtner, K. Golbig, V. Hessel, R. Konrad, H. Löwe, Th. Richter, Ch. Schulz, Fabrication of Components and Systems for Chemical and Biological Microreactors, in: W. Ehrfeld (Ed.), Microreact. Technol., Springer, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 72–90. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72076-5_9.
[173] A.A. Bojang, H.-S. Wu, Design, Fundamental Principles of Fabrication and Applications of Microreactors, Processes 8 (2020) 891. https://doi.org/10.3390/pr8080891.
[174] W. Ehrfeld, Design Guidelines and Manufacturing Methods for Microreaction Devices, CHIMIA 56 (2002) 598–598. https://doi.org/10.2533/000942902777680045.
[175] S. Chung, Y. Im, J. Choi, H. Jeong, Microreplication techniques using soft lithography, Microelectron. Eng. 75 (2004) 194–200. https://doi.org/10.1016/j.mee.2004.05.012.
[176] J.J. Kelly, S.H. Goods, X-ray Lithography Techniques, LIGA-Based Microsystem Manufacturing: The Electrochemistry of Through-Mold Deposition and Material Properties, in: P. Schmuki, S. Virtanen (Eds.), Electrochem. Nanoscale, Springer, New York, NY, 2009: pp. 79–138. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73582-5_3.
[177] Y. Hirata, LIGA process – micromachining technique using synchrotron radiation lithography – and some industrial applications, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 208 (2003) 21–26. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00632-3.

[178] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, Compos. Part B Eng. 143 (2018) 172–196. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012.

[179] ISO/ASTM 52900:2021. Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and Vocabulary. International Organization for Standardization (ISO). Disponible en: https://www.iso.org/standard/74514.html (Accedido el 21 de julio de 2024).

[180] A. Perrot, S. Amziane, 3D Printing in Concrete: General Considerations and Technologies, in: 3D Print. Concr., John Wiley & Sons, Ltd, 2019: pp. 1–40. https://doi.org/10.1002/9781119610755.ch1.

[181] A. Andisetiawan, T. Alkindi, S. Atatreh, A. Alhammadi, A. Fetyan, M.O. Bamgbopa, R.A. Susantyoko, Stereolithography 3D printing for vanadium redox flow battery: Electrolyte compatibility and watertightness of 3D-printed parts, Mater. 6 (2025) 100317. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100317.

[182] J. Hwang, Y. Jeong, J.M. Park, K.H. Lee, J.W. Hong, J. Choi, Biomimetics: forecasting the future of science, engineering, and medicine, Int. J. Nanomedicine 10 (2015) 5701–5713. https://doi.org/10.2147/IJN.S83642.

[183] B.S. Jović, A.D. Mitić, Exploration of nature-based biomimetic approach in landscape architectural design: parametric study of candelabra model design, Vis. Comput. Ind. Biomed. Art 3 (2020) 25. https://doi.org/10.1186/s42492-020-00060-y.

[184] Biomimicry Toolbox. "El proceso biomimético." https://toolbox.biomimicry.org/es/metodos/el-proceso-biomimetico/ (Accedido el 30 de mayo de 2024)

[185] S.A. Velcro, Improvements in or relating to a method and a device for producing a velvet type fabric, Swiss Pat. 721338 (1955).

[186] G. Pohl, W. Nachtigall, Biomimetics for Buildings, in: G. Pohl, W. Nachtigall (Eds.), Biomim. Archit. Des. Nat. - Analog. - Technol., Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 25–52. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19120-1_3.

[187] O. Speck, T. Speck, Biomimetics and Education in Europe: Challenges, Opportunities, and Variety, Biomimetics 6 (2021) 49. https://doi.org/10.3390/biomimetics6030049.

[188] E. Cruz, T. Hubert, G. Chancoco, O. Naim, N. Chayaamor-Heil, R. Cornette, C. Menezo, L. Badarnah, K. Raskin, F. Aujard, Design processes and multi-regulation of biomimetic building skins: A comparative analysis, Energy Build. 246 (2021) 111034. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111034.

[189] P.E. Fayemi, K. Wanieck, C. Zollfrank, N. Maranzana, A. Aoussat, Biomimetics: process, tools and practice, Bioinspir. Biomim. 12 (2017) 011002. https://doi.org/10.1088/1748-3190/12/1/011002.

[190] J. Knippers, T. Speck, Design and construction principles in nature and architecture, Bioinspir. Biomim. 7 (2012) 015002. https://doi.org/10.1088/1748-3182/7/1/015002.

[191] O. Speck, D. Speck, R. Horn, J. Gantner, K.P. Sedlbauer, Biomimetic bio-inspired biomorph sustainable? An attempt to classify and clarify biology-derived technical developments, Bioinspir. Biomim. 12 (2017) 011004. https://doi.org/10.1088/1748-3190/12/1/011004.

[192] D. Ma, G. Wang, Y. Ma, C. Zhu, X. Tang, Bubble breakup dynamics and fluid distribution in a honeycomb microreactor with chemical reaction, Chem. Eng. Sci. 297 (2024) 120288. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120288.

[193] J. He, M. Mao, D. Li, Y. Liu, Z. Jin, Characterization of Leaf-Inspired Microfluidic Chips for Pumpless Fluid Transport, J. Bionic Eng. 11 (2014) 109–114. https://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60025-1.

[194] K. Chatterjee, P.M. Graybill, J.J. Socha, R.V. Davalos, A.E. Staples, Frequency-specific, valveless flow control in insect-mimetic microfluidic devices, Bioinspir. Biomim. 16 (2021) 036004. https://doi.org/10.1088/1748-3190/abe4bc.
[195] C. Yang, Y. Yu, Y. Zhao, L. Shang, Bioinspired Jellyfish Microparticles from Microfluidics, Research 6 (2023) 0034. https://doi.org/10.34133/research.0034.
[196] J.-H. Huang, J. Kim, N. Agrawal, A.P. Sudarsan, J.E. Maxim, A. Jayaraman, V.M. Ugaz, Rapid Fabrication of Bio-inspired 3D Microfluidic Vascular Networks, Adv. Mater. 21 (2009) 3567–3571. https://doi.org/10.1002/adma.200900584.
[197] H. Lv, Z. Yang, J. Zhang, G. Qian, X. Duan, Z. Shu, X. Zhou, Liquid Flow and Mass Transfer Behaviors in a Butterfly-Shaped Microreactor, Micromachines 12 (2021) 883. https://doi.org/10.3390/mi12080883.
[198] J. Li, R. Ma, Y. Lu, Z. Wu, R. Liu, M. Su, X. Jin, R. Zhang, Y. Bao, Y. Chen, D. Qin, D. Yang, Z. Jiang, Bamboo-inspired design of a stable and high-efficiency catalytic capillary microreactor for nitroaromatics reduction, Appl. Catal. B Environ. 310 (2022) 121297. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121297.
[199] R. Hudson, Strategies for parametric design in architecture, Civ Eng 274 (2010) 77–81.
[200] I. García-López, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Hydrodynamic behavior of a novel 3D-printed nature-inspired microreactor with a high length-to-surface ratio, Chem. Eng. J. Adv. 13 (2023) 100438. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100438.
[201] J. Webb, Exploring 2D differential growth with JavaScript, Medium (2020). https://medium.com/@jason.webb/2d-differential-growth-in-js-1843fd51b0ce (accessed April 14, 2024).
[202] M.J. Rivera, M. Trujillo, V. Romero-García, J.A. López Molina, E. Berjano, Numerical resolution of the hyperbolic heat equation using smoothed mathematical functions instead of Heaviside and Dirac delta distributions, Int. Commun. Heat Mass Transf. 46 (2013) 7–12. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.05.017.
[203] P.-O. Gendron, F. Avaltroni, K.J. Wilkinson, Diffusion Coefficients of Several Rhodamine Derivatives as Determined by Pulsed Field Gradient–Nuclear Magnetic Resonance and Fluorescence Correlation Spectroscopy, J. Fluoresc. 18 (2008) 1093–1101. https://doi.org/10.1007/s10895-008-0357-7.
[204] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1998.
[205] O. Levenspiel, The Dispersion Model, in: O. Levenspiel (Ed.), Tracer Technol. Model. Flow Fluids, Springer, New York, NY, 2012: pp. 47–70. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8074-8_6.
[206] S. Shadpoor, A. Pirouzi, H. Hamze, D. Mazaheri, Determination of Bodenstein number and axial dispersion of a triangular external loop airlift reactor, Chem. Eng. Res. Des. 165 (2021) 61–68. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.10.018.
[207] K.D. Nagy, B. Shen, T.F. Jamison, K.F. Jensen, Mixing and Dispersion in Small-Scale Flow Systems, Org. Process Res. Dev. 16 (2012) 976–981. https://doi.org/10.1021/op200349f.
[208] L. Schittecatte, V. Geertsen, D. Bonamy, T. Nguyen, P. Guenoun, From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials, MRS Commun. 13 (2023) 357–377. https://doi.org/10.1557/s43579-023-00352-3.
[209] A.E. Rodrigues, Residence time distribution (RTD) revisited, Chem. Eng. Sci. 230 (2021) 116188. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116188.
[210] F.F. Rivera, P.E. Hidalgo, F. Castañeda-Záldivar, I.R. Terol-Villalobos, G. Orozco, Phenomenological behavior coupling hydrodynamics and electrode kinetics in a flow

electrochemical reactor. Numerical analysis and experimental validation, Chem. Eng. J. 355 (2019) 457–469. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.174.

[211] M.S. Woolf, L.M. Dignan, A.T. Scott, J.P. Landers, Digital postprocessing and image segmentation for objective analysis of colorimetric reactions, Nat. Protoc. 16 (2021) 218–238.

[212] M. Dangkulwanich, K. Kongnithigarn, N. Aurnoppakhun, Colorimetric Measurements of Amylase Activity: Improved Accuracy and Efficiency with a Smartphone, J. Chem. Educ. 95 (2018) 141–145. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00468.

[213] M.T. Koesdjojo, S. Pengpumkiat, Y. Wu, A. Boonloed, D. Huynh, T.P. Remcho, V.T. Remcho, Cost Effective Paper-Based Colorimetric Microfluidic Devices and Mobile Phone Camera Readers for the Classroom, J. Chem. Educ. 92 (2015) 737–741. https://doi.org/10.1021/ed500401d.

[214] A.I. Barbosa, P. Gehlot, K. Sidapra, A.D. Edwards, N.M. Reis, Portable smartphone quantitation of prostate specific antigen (PSA) in a fluoropolymer microfluidic device, Biosens. Bioelectron. 70 (2015) 5–14. https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.006.

[215] Monisha, K. Shrivas, T. Kant, S. Patel, R. Devi, N.S. Dahariya, S. Pervez, M.K. Deb, M.K. Rai, J. Rai, Inkjet-printed paper-based colorimetric sensor coupled with smartphone for determination of mercury (Hg2+), J. Hazard. Mater. 414 (2021) 125440. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125440.

[216] J.F. Destino, K. Cunningham, At-Home Colorimetric and Absorbance-Based Analyses: An Opportunity for Inquiry-Based, Laboratory-Style Learning, J. Chem. Educ. 97 (2020) 2960–2966. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00604.

[217] W.D. Wong, M.F. Majnis, C.W. Lai, S. Sagadevan, N. Muhd Julkapli, Enhancement of mixing and reaction efficiency of various fluids applications at different microfluidic configuration and design, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 198 (2024) 109729. https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109729.

[218] J.A. Clark, T.A. Butt, G. Mahajan, C.R. Kothapalli, M. Kaufman, P.S. Fodor, Performance and implementation of centrifugal serpentine micromixers with non-rectangular cross-section, J. Micromechanics Microengineering 29 (2019) 075012. https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab146c.

[219] N. Sen, K.K. Singh, S. Mukhopadhyay, K.T. Shenoy, Comparison of different microreactors for solvent-free, continuous synthesis of [EMIM][EtSO4] ionic liquid: An experimental and CFD study, J. Mol. Liq. 222 (2016) 622–631. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.069.

[220] M. Griffiths, C.P. de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), AIChE J. 51 (2005) 682–687. https://doi.org/10.1002/aic.10311.

[221] J.R. Selman, C.W. Tobias, Mass-transfer measurements by the limiting-current technique, in: T.B. Drew, G.R. Cokelet, J.W. Hoopes, T. Vermeulen (Eds.), Adv. Chem. Eng., Academic Press, 1978: pp. 211–318. https://doi.org/10.1016/S0065-2377(08)60134-9.

[222] I. García-López, L.F. Arenas, T. Turek, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Mass transfer enhancement in electrochemical flow cells through 3D-printed biomimetic channels, React. Chem. Eng. 8 (2023) 1776–1784. https://doi.org/10.1039/D3RE00053B.

[223] J. Martin, K. Schafner, T. Turek, Preparation of electrolyte for vanadium redox-flow batteries based on vanadium pentoxide, Energy Technol. 8 (2020) 2000522. https://doi.org/10.1002/ente.202000522.

[224] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, (1980). https://doi.org/10.1021/ed060pa25.1.

[225] F.J. Recio, P. Herrasti, L. Vazquez, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel, Electrochimica Acta 90 (2013) 507–513. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.135.

[226] P. Cañizares, J. García-Gómez, I. Fernández de Marcos, M.A. Rodrigo, J. Lobato, Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique, J. Chem. Educ. 83 (2006) 1204. https://doi.org/10.1021/ed083p1204.

[227] F. Walsh, A first course in electrochemical engineering, (1993). https://www.semanticscholar.org/paper/87635241d4b9eb3c23d39d585fab578e53d0c2d1.

[228] J. Saha, S.K. Gupta, A novel electro-chlorinator using low cost graphite electrode for drinking water disinfection, Ionics 23 (2017) 1903–1913. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2022-0.

[229] A.R. Rahmani, M.R. Samarghandi, D. Nematollahi, F. Zamani, A comprehensive study of electrochemical disinfection of water using direct and indirect oxidation processes, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102785. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.030.

[230] A.P.H. Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 2017.

[231] I. García-López, L.F. Arenas, J. Hereijgers, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Drinking Water Electrochlorination in a Single-Pass Biomimetic Flow Cell with Zero Salt Dosing, ACS Sustain. Chem. Eng. 12 (2024) 3130–3141. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066.

[232] P. M. Murray, F. Bellany, L. Benhamou, D.-K. Bučar, A. B. Tabor, T. D. Sheppard, The application of design of experiments (DoE) reaction optimisation and solvent selection in the development of new synthetic chemistry, Org. Biomol. Chem. 14 (2016) 2373–2384. https://doi.org/10.1039/C5OB01892G.

[233] C.J. Taylor, A. Baker, M.R. Chapman, W.R. Reynolds, K.E. Jolley, G. Clemens, G.E. Smith, A.J. Blacker, T.W. Chamberlain, S.D.R. Christie, B.A. Taylor, R.A. Bourne, Flow chemistry for process optimisation using design of experiments, J. Flow Chem. 11 (2021) 75–86. https://doi.org/10.1007/s41981-020-00135-0.

[234] B. Jones, C.J. Nachtsheim, Effective Design-Based Model Selection for Definitive Screening Designs, Technometrics 59 (2017) 319–329. https://doi.org/10.1080/00401706.2016.1234979.

[235] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta 76 (2008) 965–977. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019.

[236] S. Dehghan, Y. Dadban Shahamat, F. Ziarati, Effect of Operating Parameters on the Active Chlorine Production in Bipolar Electrochlorination Cell with Titanium and Platinum/Titanium Anode Electrodes using Box-Behnken Method, J. Health Res. Community 8 (2022) 1–15.

[237] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 73 (2001) 627–637. https://doi.org/10.1351/pac200173040627.

[238] I.S. Akoteyon, I.I. Balogun, A.S.O. Soneye, Integrated approaches to groundwater quality assessment and hydrochemical processes in Lagos, Nigeria, Appl. Water Sci. 8 (2018) 200. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0847-y.

[239] J.L. Shelton, M.A. Engle, A. Buccianti, M.S. Blondes, The isometric log-ratio (ilr)-ion plot: A proposed alternative to the Piper diagram, J. Geochem. Explor. 190 (2018) 130–141. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.003.

[240] M.A.A. Nazri, L.W. Tan, H. Kasmin, S. Syafalni, I. Abustan, Geophysical and Hydrochemical Characteristics of Groundwater at Kerian Irrigation Scheme, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 136 (2016) 012070. https://doi.org/10.1088/1757-899X/136/1/012070.

[241] E. Babanezhad, F. Qaderi, M. Salehi Ziri, Spatial modeling of groundwater quality based on using Schoeller diagram in GIS base: a case study of Khorramabad, Iran, Environ. Earth Sci. 77 (2018) 339. https://doi.org/10.1007/s12665-018-7541-0.

[242] J. Sun, M. Zheng, Z. Yang, Z. Yu, Flow field design pathways from lab-scale toward large-scale flow batteries, Energy 173 (2019) 637–646. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.107.

[243] A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, Removal of Cr3+ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 653–661. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.025.

[244] F.C. Walsh, C. Ponce de León, Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing, Electrochimica Acta 280 (2018) 121–148. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.027.

[245] W.S. Walker, E. Bezerra Cavalcanti, A. Atrashkevich, A.S. Fajardo, E. Brillas, S. Garcia-Segura, Mass transfer and residence time distribution in an electrochemical cell with an air-diffusion electrode: Effect of air pressure and mesh promoters, Electrochimica Acta 378 (2021) 138131. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138131.

[246] J.A. Yáñez-Varela, A. Alonzo-Garcia, I. González-Neria, V. Mendoza-Escamilla, G. Rivadeneyra-Romero, S.A. Martínez-Delgadillo, Experimental and numerical evaluation of the performance of the electrochemical reactor operated with static and dynamic electrodes in the reduction of hexavalent chromium, Chem. Eng. J. 390 (2020) 124575. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124575.

[247] P. Trinidad, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor, Electrochimica Acta 52 (2006) 604–613. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.040.

[248] C.G.C.C. Gutierrez, E.F.T.S. Dias, J.A.W. Gut, Residence time distribution in holding tubes using generalized convection model and numerical convolution for non-ideal tracer detection, J. Food Eng. 98 (2010) 248–256. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.004.

[249] P.P. García Luna, G. López Gallardo, Evaluación de la absorción y metabolismo intestinal, Nutr. Hosp. 22 (2007) 05–13.

[250] S. Tsikoliya, I. Vaško, P. Sochůrková, D. Sviták, Tectonics of Differential Growth. Folds in Additive Fabrication and Moulding for Architectural Design, in: S. Eloy, D. Leite Viana, F. Morais, J. Vieira Vaz (Eds.), Form. Methods Archit., Springer International Publishing, Cham, 2021: pp. 29–35. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57509-0_3.

[251] K. Garikipati, A. Goriely, E. Kuhl, A. Menzel, Mini-Workshop: Mathematics of Differential Growth, Morphogenesis, and Pattern Selection, Oberwolfach Rep. 12 (2016) 2895–2910. https://doi.org/10.4171/owr/2015/49.

[252] R.O. Erickson, Modeling of Plant Growth, Annu. Rev. Plant Physiol. 27 (1976) 407–434. https://doi.org/10.1146/annurev.pp.27.060176.002203.

[253] The theory of differential growth analysis, Proc. R. Soc. Lond. Ser. B - Biol. Sci. 137 (1950) 470–474. https://doi.org/10.1098/rspb.1950.0056.

[254] D. Harel, Y. Setty, S. Efroni, N. Swerdlin, I.R. Cohen, Concurrency in Biological Modeling: Behavior, Execution and Visualization, Electron. Notes Theor. Comput. Sci. 194 (2008) 119–131. https://doi.org/10.1016/j.entcs.2007.12.009.

[255] J.A. Thomson, On Growth and Form, Nature 100 (1917) 21–22. https://doi.org/10.1038/100021a0.
[256] A. Lindenmayer, Mathematical models for cellular interactions in development I. Filaments with one-sided inputs, J. Theor. Biol. 18 (1968) 280–299. https://doi.org/10.1016/0022-5193(68)90079-9.
[257] R. Kennaway, E. Coen, Volumetric finite-element modelling of biological growth, Open Biol. 9 (2019) 190057. https://doi.org/10.1098/rsob.190057.
[258] D. Piker, Kangaroo: Form Finding with Computational Physics, Archit. Des. 83 (2013) 136–137. https://doi.org/10.1002/ad.1569.
[259] W.R. Dean, J. Hurst, Note on the motion of fluid in a curved pipe. philos, Mag Ser 7 (1927) 208.
[260] W.R. Dean, LXXII. The stream-line motion of fluid in a curved pipe (Second paper), Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 5 (1928) 673–695. https://doi.org/10.1080/14786440408564513.
[261] S.N. BARUA, ON SECONDARY FLOW IN STATIONARY CURVED PIPES, Q. J. Mech. Appl. Math. 16 (1963) 61–77. https://doi.org/10.1093/qjmam/16.1.61.
[262] N. Nivedita, P. Ligrani, I. Papautsky, Dean flow dynamics in low-aspect ratio spiral microchannels, Sci. Rep. 7 (2017) 44072. https://doi.org/10.1038/srep44072.
[263] S.G. Kandlikar, Chapter 3 - Single-phase liquid flow in minichannels and microchannels, in: S.G. Kandlikar, S. Garimella, D. Li, S. Colin, M.R. King (Eds.), Heat Transf. Fluid Flow Minichannels Microchannels, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006: pp. 87–136. https://doi.org/10.1016/B978-008044527-4/50005-0.
[264] C.P. Holvey, D.M. Roberge, M. Gottsponer, N. Kockmann, A. Macchi, Pressure drop and mixing in single phase microreactors: Simplified designs of micromixers, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 50 (2011) 1069–1075. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.05.016.
[265] S.R.L. Gobert, S. Kuhn, L. Braeken, L.C.J. Thomassen, Characterization of Milli- and Microflow Reactors: Mixing Efficiency and Residence Time Distribution, Org. Process Res. Dev. 21 (2017) 531–542. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00359.
[266] M. Moreau, N. Di Miceli Raimondi, N. Le Sauze, C. Gourdon, M. Cabassud, A new numerical method for axial dispersion characterization in microreactors, Chem. Eng. Sci. 168 (2017) 178–188. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.040.
[267] J.M. Acosta-Cuevas, M.A. García-Ramírez, G. Hinojosa-Ventura, Á.J. Martínez-Gómez, V.H. Pérez-Luna, O. González-Reynoso, Surface Roughness Analysis of Microchannels Featuring Microfluidic Devices Fabricated by Three Different Materials and Methods, Coatings 13 (2023) 1676. https://doi.org/10.3390/coatings13101676.
[268] R.B. Krishnappa, S.G. Subramanya, A. Deshpande, B. Chakravarthi, Effect of Serpentine Flow Field Channel Dimensions and Electrode Intrusion on Flow Hydrodynamics in an All-Iron Redox Flow Battery, Fluids 8 (2023) 237. https://doi.org/10.3390/fluids8080237.
[269] M. McCormack, F. Fang, J. Zhang, Numerical Analysis of Microchannels Designed for Heat Sinks, Nanomanufacturing Metrol. 5 (2022) 354–369. https://doi.org/10.1007/s41871-021-00118-2.
[270] J.O. de B. Lira, H.G. Riella, N. Padoin, C. Soares, Fluid dynamics and mass transfer in curved reactors: A CFD study on Dean flow effects, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 108304. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108304.
[271] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 38–43. https://doi.org/10.1007/BF00241573.

[272] J. Hereijgers, J. Schalck, T. Breugelmans, Mass transfer and hydrodynamic characterization of structured 3D electrodes for electrochemistry, Chem. Eng. J. 384 (2020) 123283. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123283.

[273] M.C. Ribeiro, L.G.C. Rego, P.C.T. D'Ajello, Diffusion, reaction and forced convection in electrochemical cells, J. Electroanal. Chem. 628 (2009) 21–26. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.018.

[274] J. Pontes, N. Mangiavacchi, G. Rabello dos Anjos, O.E. Barcia, O.R. Mattos, B. Tribollet, Modelling Hydrodynamic Stability in Electrochemical Cells, AIP Conf. Proc. 1067 (2008) 131–144. https://doi.org/10.1063/1.3030780.

[275] R.B. Bird, Transport phenomena, Appl. Mech. Rev. 55 (2002) R1–R4. https://doi.org/10.1115/1.1424298.

[276] Y.-M. Chen, C.-T. Wang, Y.-C. Yang, Effect of Wall Boundary Layer Thickness on Power Performance of a Recirculation Microbial Fuel Cell, Energies 11 (2018) 1003. https://doi.org/10.3390/en11041003.

[277] S. Zhou, P. Huang, T. Xiong, F. Yang, H. Yang, Y. Huang, D. Li, J. Deng, M.-S. (Jie T. Balogun, Sub-Thick Electrodes with Enhanced Transport Kinetics via In Situ Epitaxial Heterogeneous Interfaces for High Areal-Capacity Lithium Ion Batteries, Small 17 (2021) 2100778. https://doi.org/10.1002/smll.202100778.

[278] T.-C. Huang, I.-Y. Yu, S.-B. Lin, Ionic mass transfer rate of CuSO4 in electrodialysis, Chem. Eng. Sci. 38 (1983) 1873–1879. https://doi.org/10.1016/0009-2509(83)85043-X.

[279] Carlos Ponce De Leon, W. Hussey, F. Frazao, D. Jones, E. Ruggeri, S. Tzortzatos, Rachel Mckerracher, R.G.A. Wills, S. Yangb, Frank Walsh, The 3d printing of a polymeric electrochemical cell body and its characterisation, Chem. Eng. Trans. 41 (2014) 1–6. https://doi.org/10.3303/CET1441001.

[280] S.J.C. Weusten, J. van der Schaaf, M.T. de Groot, Mass transfer in the ElectroCell Microflow and MP cell and the effect of mesh electrodes, J. Electroanal. Chem. 918 (2022) 116481. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116481.

[281] D.J. Schmitt, S.G. Kandlikar, Effects of repeating microstructures on pressure drop in rectangular minichannels, in: Int. Conf. Nanochannels Microchannels Minichannels, 2005: pp. 281–289.

[282] S.J.-M.C. Weusten, Demystifying mass transfer in electrolysis through 3D printed reactors. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2022. Disponible en: https://research.tue.nl/files/197416775/20220401_Weusten_hf.pdf (Accedido el 16 de junio de 2024).

[283] L.S. Han, Hydrodynamic Entrance Lengths for Incompressible Laminar Flow in Rectangular Ducts, J. Appl. Mech. 27 (1960) 403–409. https://doi.org/10.1115/1.3644015.

[284] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh, Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters, Electrochimica Acta 41 (1996) 591–603. https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00346-0.

[285] W.W. Focke, On the mechanism of transfer enhancement by eddy promoters, Electrochimica Acta 28 (1983) 1137–1146. https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)80019-X.

[286] L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson, M. Rihovsky, Design and performance of a modular, multi-purpose electrochemical reactor, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 342. https://doi.org/10.1149/1.2119708.

[287] Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C.P. de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, AIChE J. 54 (2008) 811–823. https://doi.org/10.1002/aic.11426.

[288] C.F. Oduoza, A.A. Wragg, Effects of baffle length on mass transfer in a parallel plate rectangular electrochemical cell, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1439–1444. https://doi.org/10.1023/A:1026589226633.

[289] J. González-García, A. Frías, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, J.A. Conesa, Characterization of an Electrochemical Pilot-Plant Filter-Press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 1132–1142. https://doi.org/10.1021/ie990351q.

[290] J. Choi, S. Shim, J. Yoon, Design and operating parameters affecting an electrochlorination system, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 215–219. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.004.

[291] S.R. Shinde, S. Apte, Correlation Analysis of the Experimental Data for In-Situ Chlorine Generation in Electrochlorination Process, J. Environ. Eng. 149 (2023) 04023004. https://doi.org/10.1061/JOEEDU.EEENG-7126.

[292] J.F. Rodríguez, J.L. Nava, Active chlorine electrosynthesis from dilute chloride solutions in a flow cell equipped with a Ti|Ti-Ru-Ir-oxides anode, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 196 (2024) 109634. https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109634.

[293] H. Nath, X. Wang, R. Torrens, A. Langdon, A novel perforated electrode flow through cell design for chlorine generation, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 389–395. https://doi.org/10.1007/s10800-010-0248-x.

[294] E. Mostafa, P. Reinsberg, S. Garcia-Segura, H. Baltruschat, Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl_2, Cl_2O and ClO_2, Electrochimica Acta 281 (2018) 831–840. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.099.

[295] A.M. Nielsen, L.A.T. Garcia, K.J.S. Silva, L.P. Sabogal-Paz, M.M. Hincapié, L.J. Montoya, L. Galeano, A. Galdos-Balzategui, F. Reygadas, C. Herrera, S. Golden, J.A. Byrne, P. Fernández-Ibáñez, Chlorination for low-cost household water disinfection – A critical review and status in three Latin American countries, Int. J. Hyg. Environ. Health 244 (2022) 114004. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2022.114004.

[296] P. Otter, W. Sattler, T. Grischek, M. Jaskolski, E. Mey, N. Ulmer, P. Grossmann, F. Matthias, P. Malakar, A. Goldmaier, F. Benz, C. Ndumwa, Economic evaluation of water supply systems operated with solar-driven electro-chlorination in rural regions in Nepal, Egypt and Tanzania, Water Res. 187 (2020) 116384. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116384.

[297] M.I. Kerwick, S.M. Reddy, A.H.L. Chamberlain, D.M. Holt, Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?, Electrochimica Acta 50 (2005) 5270–5277.

[298] B. Bakheet, J. Beardall, X. Zhang, D. McCarthy, What is the efficiency of electro-generation of chlorine with a solid polymer electrolyte assembly?, Chem. Eng. J. 364 (2019) 370–375. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.174.

[299] B. Bonola, D. Aguilar, I. Fuentes-Camargo, F.S. Sosa-Rodríguez, R. Hernández Altamirano, R. Luna-Sánchez, J. Vazquez-Arenas, Implications to enhance sulfamethoxazole degradation using statistical optimization of either active chlorine concentration or ORP in an electrochemical reactor, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104179. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104179.

[300] A. Atrashkevich, S. Garcia-Segura, Navigating the electrodisinfection frontier: A roadmap towards resilient implementation, Curr. Opin. Electrochem. 43 (2024) 101437. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101437.

[301] I. García-López, V.I. Águeda Maté, S. Camino Aroca, A. Garrido-Escudero, Water disinfection via nature-inspired electrochemical flow cells in resource-limited settings, Sustain. 5 (2025) 100072. https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100072.

[302] A. Atrashkevich, A.S. Fajardo, P. Westerhoff, W.S. Walker, C.M. Sánchez-Sánchez, S. Garcia-Segura, Overcoming barriers for nitrate electrochemical reduction: By-passing water hardness, Water Res. 225 (2022) 119118. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119118.

[303] J. Choi, S. Shim, J. Yoon, Design and operating parameters affecting an electrochlorination system, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 215–219. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.004.

[304] J.T. López-Maldonado, F.F. Rivera, F. Castañeda-Zaldívar, Numerical and experimental evaluation of the general performance in a modular electrochemical reactor and its feasibility for electro-chlorination purposes: Effect of the different electrode assembly configurations, Chem. Eng. Res. Des. 177 (2022) 45–55. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.10.001.

[305] F.F. Rivera, C.P. de León, F.C. Walsh, J.L. Nava, The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: the FM01-LC flow cell, Electrochimica Acta 161 (2015) 436–452. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.161.

[306] E. Rivero, F. Rivera, M. Cruz-Díaz, E. Mayen, I. González, Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient, (2012). https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2012.04.010.

[307] O. Scialdone, F. Proietto, A. Galia, Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection, Curr. Opin. Electrochem. 27 (2021) 100682. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100682.

[308] A. Khelifa, S. Moulay, F. Hannane, S. Benslimene, M. Hecini, Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells, Desalination 160 (2004) 91–98. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90021-5.

[309] G. Güven, A. Perendeci, K. Özdemir, A. Tanyolaç, Specific energy consumption in electrochemical treatment of food industry wastewaters, J. Chem. Technol. Biotechnol. 87 (2012) 513–522. https://doi.org/10.1002/jctb.2739.

[310] R.B. Slama, Hydrogen Production by Water Electrolysis Effects of the Electrodes Materials Nature on the Solar Water Electrolysis Performances, Nat. Resour. 4 (2013) 1–7. https://doi.org/10.4236/nr.2013.41001.

[311] M.E.A. Kribeche, F. Zaviska, S. Brosillon, M. Heran, Water Composition and Electrocatalytic Aspects for Efficient Chlorine Generation, Electrocatalysis 13 (2022) 414–424. https://doi.org/10.1007/s12678-022-00728-4.

[312] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 8336–8367. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1.

[313] S.-J. Min, J.-G. Kim, K. Baek, Role of carbon fiber electrodes and carbonate electrolytes in electrochemical phenol oxidation, J. Hazard. Mater. 400 (2020) 123083. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123083.

[314] H. Song, L. Yan, J. Jiang, J. Ma, S. Pang, X. Zhai, W. Zhang, D. Li, Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes, Chem. Eng. J. (2018). https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.050.

[315] C. Sivodia, A. Sinha, Assessment of graphite electrode on the removal of anticancer drug cytarabine via indirect electrochemical oxidation process: Kinetics & pathway study, Chemosphere 243 (2020) 125456. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125456.

[316] A. Farhat, J. Keller, S. Tait, J. Radjenovic, Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated by-products in the presence and absence of electrochemically activated sulfate, Chem. Eng. J. 330 (2017) 1265–1271. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.033.

[317] P.C. Singer, Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products, Water Sci. Technol. 40 (1999) 25–30. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00636-8.

[318] M.S. Masoud, A.M. Ismail, M.M. El-Hoshy, Kinetics and thermodynamics of the formation of trihalomethanes, Appl. Water Sci. 9 (2019) 99. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0981-1.

[319] X. Zhang, H. Yang, X. Wang, J. Fu, Y.F. Xie, Formation of disinfection by-products: Effect of temperature and kinetic modeling, Chemosphere 90 (2013) 634–639. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.060.

[320] Y. Yoon, E. Cho, Y. Jung, M. Kwon, J. Yoon, J.-W. Kang, Evaluation of the formation of oxidants and by-products using Pt/Ti, RuO_2/Ti, and IrO_2/Ti electrodes in the electrochemical process, Environ. Technol. 36 (2015) 317–326. https://doi.org/10.1080/09593330.2014.946098.

[321] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 979–984. https://doi.org/10.1007/s10800-008-9509-3.

[322] Y.J. Jung, K.W. Baek, B.S. Oh, J.-W. Kang, An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies, Water Res. 44 (2010) 5345–5355. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.029.

[323] S. Neodo, D. Rosestolato, S. Ferro, A. De Battisti, On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate, Electrochimica Acta 80 (2012) 282–291. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.017.

[324] P.J. Vikesland, K. Ozekin, R.L. Valentine, Monochloramine Decay in Model and Distribution System Waters, Water Res. 35 (2001) 1766–1776. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00406-1.

[325] G. Wastensson, K. Eriksson, Inorganic chloramines: a critical review of the toxicological and epidemiological evidence as a basis for occupational exposure limit setting, Crit. Rev. Toxicol. 50 (2020) 219–271. https://doi.org/10.1080/10408444.2020.1744514.

[326] D. Khiari, The role and behavior of chloramines in drinking water, Water Res. Found. (2016).

[327] M.-X. Qiao, Y. Zhang, L.-F. Zhai, M. Sun, Corrosion of graphite electrode in electrochemical advanced oxidation processes: Degradation protocol and environmental implication, Chem. Eng. J. 344 (2018) 410–418. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.105.

[328] K.H. Lim, H.-S. Oh, S.-E. Jang, Y.-J. Ko, H.-J. Kim, H. Kim, Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources 193 (2009) 575–579. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.006.

[329] F. Maillard, W. O. Silva, L. Castanheira, L. Dubau, F.H.B. Lima, Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Spectrometric Evidence for Pt-Catalysed Decarboxylation at Anode-Relevant Potentials, ChemPhysChem 20 (2019) 3106–3111. https://doi.org/10.1002/cphc.201900505.

[330] M.A. Rabah, N. Nassif, A.A.A. Azim, Electrochemical wear of graphite anodes during electrolysis of brine, Carbon 29 (1991) 165–171. https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90066-R.

[331] N.J. Johnson, Graphite Anodes in Brine Electrolysis: Influence of Cell Operating Conditions on Graphite Anode Consumption Rate, Trans. Electrochem. Soc. 86 (1944) 127. https://doi.org/10.1149/1.3071609.

[332] K. Zhu, X. Ren, X. Sun, L. Zhu, Z. Sun, Effect of Supporting Electrolyte on the Surface Corrosion and Anodic Oxidation Performance of Graphite Electrode, Electrocatalysis 10 (2019) 549–559. https://doi.org/10.1007/s12678-019-00541-6.

[333] W. Li, Y. Jen Shih, D. Sanchez Carretero, C.-P. Huang, The electrochemical oxidation of chloride on Pt-Ni-Co-G electrodes and its application in *in-situ* disinfection of water, Chem. Eng. J. 428 (2022) 132069. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132069.

[334] X. Liu, S. You, F. Ma, H. Zhou, Characterization of electrode fouling during electrochemical oxidation of phenolic pollutant, Front. Environ. Sci. Eng. 15 (2020) 53. https://doi.org/10.1007/s11783-020-1345-7.

[335] J. Jang, H.-U. Cho, S. Hwang, Y. Kwak, H. Kwon, M.L. Heien, K.E. Bennet, Y. Oh, H. Shin, K.H. Lee, D.P. Jang, Understanding the different effects of fouling mechanisms on working and reference electrodes in fast-scan cyclic voltammetry for neurotransmitter detection, Analyst 149 (2024) 3008–3016. https://doi.org/10.1039/D3AN02205F.

[336] A.T. Kuhn, R.B. Lartey, Electrolytic Generation “In-Situ” of Sodium Hypochlorite, Chem. Ing. Tech. 47 (1975) 129–135. https://doi.org/10.1002/cite.330470404.

[337] M. Mossad, L. Zou, Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts, J. Hazard. Mater. 244–245 (2013) 387–393. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.062.

[338] A. Hassanvand, G.Q. Chen, P.A. Webley, S.E. Kentish, An investigation of the impact of fouling agents in capacitive and membrane capacitive deionisation, Desalination 457 (2019) 96–102. https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.031.

[339] S.R.S. Bandaru, A. Roy, A.J. Gadgil, C.M. van Genuchten, Long-term electrode behavior during treatment of arsenic contaminated groundwater by a pilot-scale iron electrocoagulation system, Water Res. 175 (2020) 115668. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115668.

[340] N.G. Yasri, M. Ingelsson, M. Nightingale, A. Jaggi, M. Dejak, K. Kryst, T.B.P. Oldenburg, E.P.L. Roberts, Investigation of electrode passivation during electrocoagulation treatment with aluminum electrodes for high silica content produced water, Water Sci. Technol. 85 (2022) 925–942. https://doi.org/10.2166/wst.2022.012.

[341] C. Schotten, C. J. Taylor, R. A. Bourne, T. W. Chamberlain, B. N. Nguyen, N. Kapur, C. E. Willans, Alternating polarity for enhanced electrochemical synthesis, React. Chem. Eng. 6 (2021) 147–151. https://doi.org/10.1039/D0RE00399A.

[342] P. Toson, P. Doshi, D. Jajcevic, Explicit Residence Time Distribution of a Generalised Cascade of Continuous Stirred Tank Reactors for a Description of Short Recirculation Time (Bypassing), Processes 7 (2019) 615. https://doi.org/10.3390/pr7090615.

[343] S.S. Shy, C.M. Huang, H.H. Li, C.H. Lee, The impact of flow distributors on the performance of solid oxide fuel cell—Part II: Electrochemical impedance measurements, J. Power Sources 196 (2011) 7555–7563. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.021.

[344] A. Pellegrino, A. Culcasi, A. Cosenza, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale, Reducing parasitic currents in acid-base flow batteries by decreasing the manifold cross-sectional area: Experiments and modelling, Chem. Eng. Sci. 299 (2024) 120438. https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120438.

[345] A. Atrashkevich, A. Alum, R. Stirling, M. Abbaszadegan, S. Garcia-Segura, Approaching easy water disinfection for all: Can in situ electrochlorination outperform conventional chlorination under realistic conditions?, Water Res. 250 (2024) 121014. https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.121014.

[346] V.A. Annakodi, R. Arvind Singh, S. Jayalakshmi, Y. Zhang, M. Anaz Khan, K. Srinivas Rao, R. Shabadi, Patterning SS304 Surface at Microscale to Reduce Wettability and Corrosion in Saline Water, Metals 12 (2022) 1137. https://doi.org/10.3390/met12071137.

[347] Basic3DP, "What is the durability and lifespan of 3D printed parts?". Disponible en: https://basic3dp.com/what-is-the-durability-and-lifespan-of-3d-printed-parts/ (Accedido el 28 de julio de 2024)

[348] M.A. Moore, A.E. Boardman, A.R. Vining, More appropriate discounting: the rate of social time preference and the value of the social discount rate, J. Benefit-Cost Anal. 4 (2013) 1–16. https://doi.org/10.1515/jbca-2012-0008.

Anexo I: Publicaciones originales

Chemical Engineering Journal Advances 13 (2023) 100438

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal Advances

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-journal-advances

Hydrodynamic behavior of a novel 3D-printed nature-inspired microreactor with a high length-to-surface ratio

Inmaculada García-López *, Vicente Ismael Águeda, Amalio Garrido-Escudero

Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 28040, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Microfluidics
Residence time distribution
Plug flow
CFD
3D printing
Mass transfer

ABSTRACT

Microreaction technology has experienced almost exponential growth in the last decades due to significant practical benefits when compared with conventional reactors. However, the predominantly laminar flow impedes the required mixing in some processes. A novel design inspired by differential growth organic shapes in nature for improving mass transfer in microreactors is proposed. Firstly, this geometry allowed an area utilization of 16,1% and 27,2% higher than conventional serpentine and spiral channels, with the same hydraulic diameter, which can be useful for surface contact processes as in electrochemical reactions. Secondly, the performance of the microreactor was analyzed in terms of fluid flow and residence time distribution (RTD) for Reynolds in a range from 1-100. The continuous bending in the differential growth shape geometry leads to the formation of secondary vortices while approaching to the plug flow regime for the studied flow rates. These results were obtained by numerical analysis executed with the software COMSOL Multiphysics by solving three-dimensional Navier-Stokes equations with a convection-diffusion model for the species concentration. The validation of the RTD numerical model was conducted in a one-body 3D-printed microreactor by injecting a pulse of rhodamine B in water and measuring the response with colorimetric techniques. These organic shapes open a window to further research in microfluidics, as its parametric design can be adapted to a wide variety of reaction conditions.

1. Introduction

Microfluidic systems are nowadays utilized in biochemical reactions, chemical synthesis, and biological activities. The smaller size of channels counts on significant advantages such as improved mixing and heat transfer, smaller sample sizes, safer operation, more controlled operation, etc.[1,2]. However, the flow condition in microchannels is mainly laminar, and the fluid tends to move in parallel flow streams with little disruption between the layers [3,4]. Mass transport occurs predominantly by molecular diffusion with a very low mixing efficiency, which is too slow for many applications where mixing is required to occur in short intervals [5]. In electrosynthesis, for instance, mass transport and electron transfer kinetics play a crucial role in the design of an adequate reactor [6]. Regarding mass transfer phenomena, a key challenge is still avoiding electrode polarization. It leads to zero concentration of reactants on the electrode, as they are immediately converted into products and not exchanged with fresh reagents. In this situation, mass transport limits the overall reaction rate [7]. Then, overcoming mass transfer limitations caused by the depletion boundary layer is critical to improving the reactants' conversion.

One strategy to disturb the laminar flow in microreactors is the introduction of chaotic advection. It consists of exciting the flow hydrodynamics generating spontaneous flow instabilities, enhanced by the separation of boundary layers and the induction of recirculating or secondary flows, split and recombination, recirculation, or transversal flow [8]. In electrochemical microreactors, one strategy to enhance mass transfer is the insertion of channeled flow fields or turbulence promoters in the fluid flow path near the electrodes. Concerning flow fields, some previously proposed designs include interdigitated flow fields (IFF) [9], serpentine, parallel, pin, [10], or spiral channels [11].

On the other hand, some fractal geometries have been proposed to promote mixing at the micro scale. A fractal is a geometric pattern that repeats itself under several levels of magnification, which produces more dense structures that can be described through mathematical expressions. There are a wide variety of fractal patterns in nature like trees, mountains, clouds, rivers, or blood vessels [12–14]. Some authors have previously proposed fractal geometries to promote mixing and heat transfer in microreactors: Koch snowflakes [15], Hilbert millireactors

* Corresponding author.
E-mail address: inmgarci@ucm.es (I. García-López).

https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100438

Available online 21 December 2022
2666-8211/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

[16], or branched networks [17]. But to the best of our knowledge, differential growth shapes have not yet been tested in microfluidics. The behavior of these structures is similar to a wide variety of systems in nature that fold in on themselves, such as meandering rivers, plant growing, foliose lichen, or the space-filling behaviors of worms, snakes, intestines, or the human brain (Fig. 1a). These kinds of shapes can be convenient, for instance, in electrochemistry. Firstly, the intricate shape of the channels induces flow disturbance, promoting boundary layer disruption near the electrodes. Moreover, there exists a high electrode surface utilization, and very long reactor geometries can be adjusted on a small surface by proper "folding" of the tubing. This is a very interesting strategy to enhance the overall conversion in systems requiring high reaction times.

One of the main design parameters for microreactors is the residence time distribution (RTD), because poor uniformity in the distribution decreases the yield or selectivity of reaction products [18,19]. It is important to achieve a precise characterization of these novel flow fields in an electrochemical microreactor. It gives information about the axial dispersion in the channel, which affects the conversion of each fluid element and the overall conversion at the exit [20]. The measurement of the RTD can be done through a stimulus-response experiment by monitoring the change in concentration of a nonreactive tracer as it passes through the reactor. The selection of the tracer depends on the analysis method that will be used, which may be: radioactivity, thermal tracing, conductivity detection, or optical detection [21,22].

In addition, the accessibility to affordable and reliable 3D printing machines has benefited the field of electrochemical reactor design. 3D printing allows the manufacturing of complex flow fields for electrochemical cells in a fast, low-cost, and flexible way to test the hydrodynamic conditions of different designs. Besides, it facilitates the subsequent transition from prototype to bulk manufacturing [22,23]. The most widely used 3D printing techniques in microfluidics are selective laser sintering (SLS), fused deposition modeling (FDM), photopolymer inkjet printing, laminated object manufacturing (LOM), and stereolithography (SLA) [24]. Stereolithography (SLA) has appeared as one of the most promising alternatives for micro and millifluidics manufacturing due to its ability to fabricate objects with high accuracy and the possibility to employ a wide variety of materials. It is based on a polymerization process characterized by chemical cross-linking reactions, which are initiated by a UV light source in the range of 395 nm to 405 nm. A series of post-processing and additional curative processes are required. The selection of the most suitable 3D printing technology depends on the reactivity of reactants and products for a specific application [25,26].

In this work, the design of a differential growth shape channel algorithmically is proposed. Through numerical simulations, we determine the fluid flow characteristics in terms of velocity profile and pressure drop, as well as the RTD for quantifying its approach to ideal behavior. The validation of the RTD simulation results is based on the tracer injection technique in an SLA 3D printed prototype.

2. Materials and methods

2.1. Geometry modeling

At a high level, the differential growth process can be explained algorithmically as a line expansion growth assuming that we start with a user-defined, single, continuous path made up of points (referred to as nodes) connected by lines (called edges). The following guidelines apply in each iteration of the new curve formation: 1. each node will experience a mutual attraction force toward the adjacent nodes to whom it is attached; 2. each node will feel a mutual repulsion from all other nodes in its immediate vicinity; 3. each node will feel an alignment force toward the half of its neighbor nodes on a line as straight as possible [27].

Differential growth shapes can be generated through different modeling software. In this work, we used Rhinoceros 6 (McNeel & Assoc., USA), its extension Grasshopper, and specifically, the Kangaroo plug-in (Fig. 1b). It contains a series of algorithms that enable the simulation of some behaviors of real-world materials and objects [28]. To perform the simulation, the user must define the initial and the number of nodes in which an initial curve will be divided. The curve must be contained in a closed surface that will serve as the borders for the curve growth. Each segment of the curve gradually increases its length due to the physical collision of virtual spheres with a certain radius. Then, as the curve is not allowed to cross itself, the result is a curve uniformly filling the defined planar surface. Once the curve is generated, it is "baked" (a command in Grasshopper to reproduce the geometry in the Rhinoceros domain), thickened, and extruded with the desired channel width and height dimensions. Rhinoceros allows adapting the file format to export the geometries afterward to the computational fluid dynamics (CFD) software and to the 3D printing slicer.

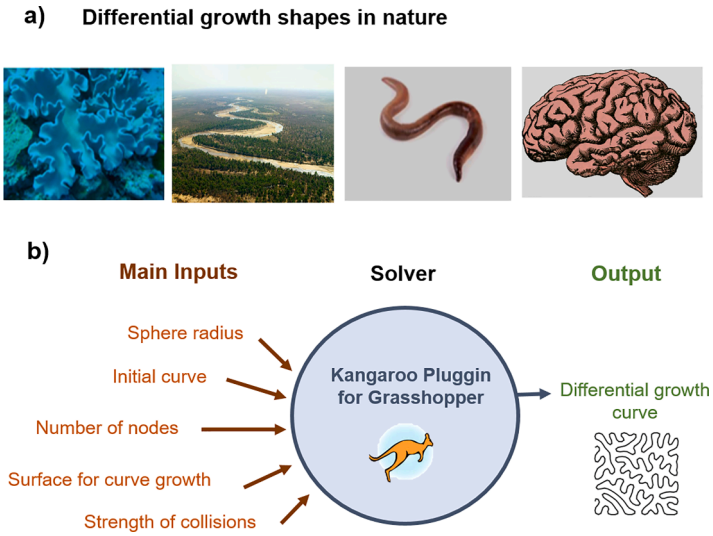


Fig. 1. Differential growth shapes. (a) Examples of folding geometries that follow differential growth in natural systems, from left to right: kale leaf, meander, worm, human brain (pictures retrieved from non-required attribution images bank). (b) Main input parameters to be connected to Kangaroo solver in the grasshopper algorithm. Differential growth shape curve as the output of the solver.

2.2. Formulation of numerical simulation

The numerical fluid flow analysis was carried out using the finite element method (FEM) software COMSOL Multiphysics 5.6, implementing the Laminar Flow and Transport of Diluted Species interfaces. These include the continuity (Eq. 1), Navier-Stokes (Eq. 2), and species convection-diffusion equations (Eq. 3), which are utilized to solve the flow field and component concentration distribution along the channel.

$$\nabla \cdot u = 0 \tag{1}$$

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u\cdot\nabla)u\right) + \nabla p + \mu\nabla^2 u = 0 \tag{2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 C - u\cdot\nabla c \tag{3}$$

where u is the fluid velocity (m s^{-1}), μ the dynamic viscosity (Pa s), ρ the density (kg m^{-3}), p the fluid pressure (Pa), c the concentration (mol m^{-3}) and D the diffusion coefficient (m^2 s^{-1}). Dynamic viscosity, density and diffusion coefficient values were set 0,001 Pa s, 10^3 kg m^{-3} and 4,26 10^{-6} cm^2 s^{-1} [29], respectively. The analyte is assumed diluted and thus ρ and μ do not depend on its concentration, and D is isotropic and constant. Uniform velocity was applied to the inlets and a constant zero-gauge pressure was established at the outlet. A no-slip condition was set at the microdevice channel walls. Reynolds number (Re) is an important non-dimensional number involved in the fluid flow study. It reflects the ratio of inertial with respect to viscous forces, and its definition appears in Eq. 4:

$$Re = \frac{\rho u D_h}{\mu} \tag{4}$$

Here, D_h is the hydraulic diameter of the channel (m). For the RTD assessment, a time-dependent study was designed. The age distribution of volume elements $E(t)$ exiting the reactor in a certain time was calculated by introducing a gaussian pulse. The function $E(t)$ indicates the probability that a fraction of the total amount entering the reactor at $t=0$ has left the reactor after the time t. For a pulse experiment, the $E(t)$ curve corresponds to Eq. 5:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \tag{5}$$

Where $c(t)$ represents the microreactor outlet concentration (mol m^{-3}) at time t. This value was obtained in COMSOL through the boundary probe option applied to the outlet boundary in the reactor. For facilitating the comparison among reactors of different sizes and throughputs, a dimensionless time is defined as in Eq. 6. It is also possible to refer the $E(t)$ curve to the non-dimensional time according to Eq. 7:

$$\theta = \frac{t}{t_{mean}} \tag{6}$$

$$E(\theta) = t_{mean}\cdot E(t) \tag{7}$$

Where t_{mean} is the average residence time in the reactor (s). It corresponds to the first moment of the distribution function, $E(t)$, as it appears in Eq. 8.

$$\mu_1 = t_{mean} = \int_0^\infty t\cdot E(t)dt \tag{8}$$

The variance of the distribution (σ^2) is obtained from the second moment of the distribution function, as in Eq. 9:

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^\infty t^2\cdot E(t)dt - t_{mean}^2 \tag{9}$$

In its dimensionless form (σ_θ^2), the variance is defined as in Eq. 10:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{t_{mean}^2} \tag{10}$$

Real reactors are often classified according to the degree of back mixing, which ranges between the ideal plug flow reactor (no back mixing) and the ideal CSTR (complete back mixing). The Bodenstein number (Bo) can be used to investigate the influence of dispersion (Eq. 11):

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \tag{11}$$

Where D_{ax} is the effective axial dispersion coefficient (m^2 s^{-1}), which comprises all effects of back mixing, such as the radial velocity profile in laminar flow, molecular diffusion, eddies, and vortices, and L is the reactor length (m). As the axial dispersion increases, the Bo decreases, and the RTD curve tends to widen. When Bo approaches zero, the axial dispersion is maximum, with a very wide RTD. This case corresponds to a perfectly mixed reactor. With increasing Bo number, the axial dispersion decreases, which can be even neglected at high Bo. In the latter scenario, an ideal plug flow reactor (PFR) can be assumed [30]. The most common threshold for this assumption is Bo=100 [31]. When there is low back mixing (Bo>100), the Bodenstein number can be expressed as (Eq. 12):

$$Bo = \frac{2}{\sigma_\theta^2} \tag{12}$$

In case the calculated Bo<100, the assumption of plug flow is not fulfilled. Then, Bo can be calculated as the expression proposed by [32] in Eq. 13:

$$Bo = \frac{1}{\sigma_\theta^2} + \sqrt{\left(\frac{1}{\sigma_\theta^2}\right)^2 + \frac{8}{\sigma_\theta^2}} \tag{13}$$

Considering Bo, the dispersion model is useful to predict the normalized E-curve, $E(\theta)$, for minor dispersion extents. It is suitable for Bo>100 [33] and can be expressed as in Eq. 14:

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\left(\frac{1}{Bo}\right)}}\exp\left(-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{1}{Bo}\right)}\right) \tag{14}$$

2.3. Experimental setup

The validation of the RTD numerical results was carried out in a 3D-printed microreactor. The fabrication process started by converting the 3D CAD geometry to a standard tessellation language (STL) file. By slicing the STL file, the 3D model is transformed into 2D information, which will be reproduced layer by layer by the 3D printer [25] (Fig. 2a). The microreactor was printed in a commercial and affordable SLA 3D printer (Anycubic Photon Mono, Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd.), optimized for 405 nm light, using a photopolymerizable liquid resin (Clear UV Resin, Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd.). The printing parameters were previously studied and adjusted, achieving better results with a layer height of 50 μm, exposure of 2 s, off-time of 0.5 s, bottom layer exposure of 40 s on 6 layers, a Z-lift distance and speed of 10 mm, and 2 mm/s and no anti-aliasing. Once the microreactor was printed, the excess of resin was removed with isopropyl alcohol, 99% wt, including the resin retained inside the microchannels. Next, the microreactors were cured by being exposed for 60 s to a 405 nm light source (Fig. 2b). For this particular channel length, the hydraulic diameter needed to be at least 1,5 mm for the acrylic resin extraction with a syringe. Otherwise, the resin remained trapped, plugging the channel.

The development of colorimetry methods using low-cost devices (i.e.

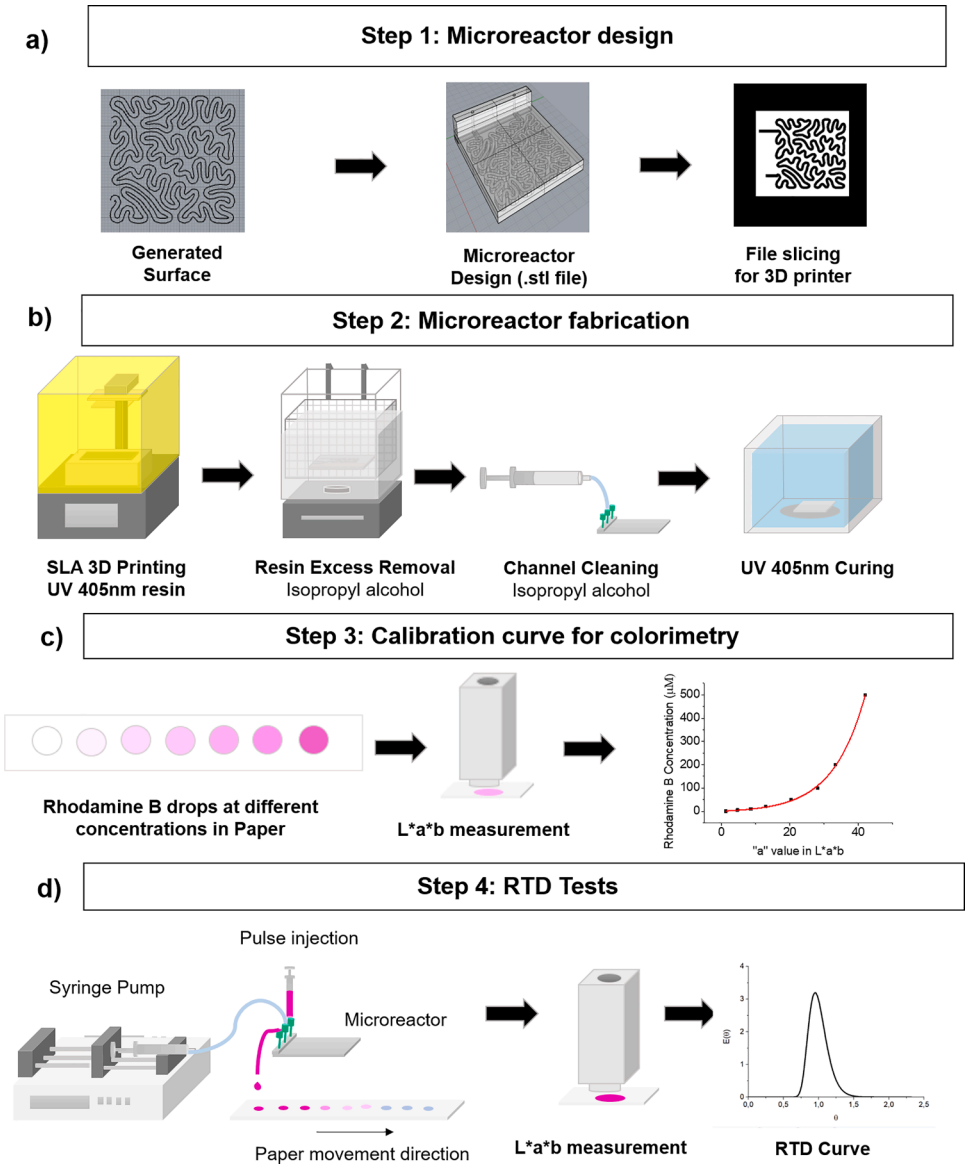


Fig. 2. Experimental procedure for RTD measurements. (a) Slicing of geometry in STL file to be translated into the 3D printer language. b) Microreactor 3D printing through the SLA technology, including the post-processing steps: resin cleaning with isopropyl alcohol and curing with a UV light emitting at 405nm. (c) Obtention of calibration curve for colorimetry by measuring the "a" parameter of different concentrations of Rhodamine B. (d) RTD tests performed by injecting a pulse of Rhodamine B and measuring the response by colorimetry.

smartphones) has been previously proposed in the literature in analytical chemistry research. For instance, Woolf et al. [34] proposed a protocol for monitoring the progression or the endpoint result of colorimetric reactions using a variety of space colors such as RGB or L*a*b or HSB. The image can be captured through smartphones or desktop scanners and processed with free software such as ImageJ, quantifying the analyst of interest. Other applications including colorimetric studies can be: chemical kinetics [35]; paper-based analysis of Fe^{2+} and Cu^{2+} [36]; prostate specific antigen (PSA) quantification with a smartphone [37], paper-based sensor for determination of mercury (Hg^{2+}) [38], quantification of commercial dyes in consumer goods [39] or determination of RTD in flexible fluoropolymer microcapillary films [40], among others.

In this study, the measurements of RTD were based on the paper-based colorimetric analysis of a pulse input of rhodamine B (LabChem Röttinger) in deionized water with a portable colorimeter (Linshang LS190). The use of handheld colorimeters has some advantages over image capturing with smartphones. It is possible to quantitatively determine the concentration of analytes in a manner that is independent of ambient lighting and does not require image post-processing. Before the tests on the microreactor, a calibration curve was constructed. Concentrations of rhodamine B ranging from 5 to 500 μM were prepared and three drops of solution per concentration were poured into white paper (46,5 g m^{-2} grammage) through a syringe. Then, the CIELAB color of each drop was analyzed by taking two-color measurements per drop of a certain concentration. The measurement of the background was also included. In this 3D color model, the *L*-values correspond to lightness, the *a*-values are related to redness and greenness, and the *b*-axis describes the color variation from blue to yellow. To perform the fitting, only *a* value was considered, as it was detected as the parameter with relevant variations among the samples (Fig. 2c). An exponential expression was fitted to the data, obtaining a value of R^2=0,9991.

For the RTD trials, a pulse of 0,1 ml a solution of rhodamine B (1 mM) was injected to the microreactor through a 1 ml syringe. The water was continuously fed through a 1/8" PEEK tubing using a syringe pump (KDS-100, KDScience). The experimental tests were carried out at *Re*=10 and *Re*=50, with inlet velocities of water of 0,006 and 0,03 m s^{-1}, respectively. The drops at the microreactor exit were deposited into tissue paper, with the same characteristics as in calibration to avoid changes in background color. The time between drops was considered for constructing the RTD curve. The color per drop was measured with the colorimeter, and the concentration of the tracer was calculated by substituting the *a* parameter of color into the calibrate curve (Fig. 2d).

3. Results and discussion

3.1. Geometry generation

Differential growth shapes offer higher surface utilization in comparison with other geometries previously employed in microfluidics. Fig. 3a represents the surface occupation of some frequent channel patterns (serpentine and spiral), and fractal geometry (Hilbert) in equal conditions: the channels are contained in a square of 40 × 40 mm and its hydraulic diameter is 1,5 mm in all cases. The designs have taken into account the minimum possible distance between two adjacent parts of the channel to be built by SLA 3D printing. In the case of the Hilbert curve, it is possible to continue increasing the channel length, but a higher recursion curve implies the channel overlapping for the given diameter of 1,5 mm, and it occurs with the differential growth curve. In summary, differential growth counts on 16,1%, 27,2%, and 29% more surface utilization than the serpentine, spiral, and Hilbert channels, respectively.

The number of initial curve divisions (number of initial nodes) has an impact on the final length of the channel, as increasing the number of divisions allows the curve to grow on more points, and therefore, increases the total length (Fig. 3b). For the same initial curve and growing surface, there is an increase in the final curve length concerning the initial nodes according to a linear fitting. This allows an adaption of the curve length, according to the reaction needs.

3.2. Independence mesh study

For the numerical analysis, a preliminary grid sensitivity analysis was executed at an inlet velocity of 0,03 m/s with four different grid systems. The number of triangular mesh elements of the 3D geometry varied from 0,37 10^6 to 3,34 10^6. The velocity profile was calculated in a cut line at the microreactor outlet, considering valid the differences in both average and maximum velocity lower than 2% between higher and lower meshes. The optimal mesh elements selected for further calculations from the test results was 1.24 10^6. The equations were solved using the generalized minimal residual method (GMRES) iterative solver. The convergence criteria employed in this numerical solution was the root-mean-square residual value of less than 10^{-6}.

3.3. Flow field: velocity and pressure drop

Fig. 4a represents the surface velocity in the channel cut plane at a height of 0,75 mm (center of the channel). In straight regions, the maximum velocity appears at the center of the channel (red region). Because of the tortuous nature of the proposed geometry, the laminar Poiseuille flow is subjected to centrifugal and centripetal forces and the parabolic profile is disrupted. The highest velocity is displaced towards

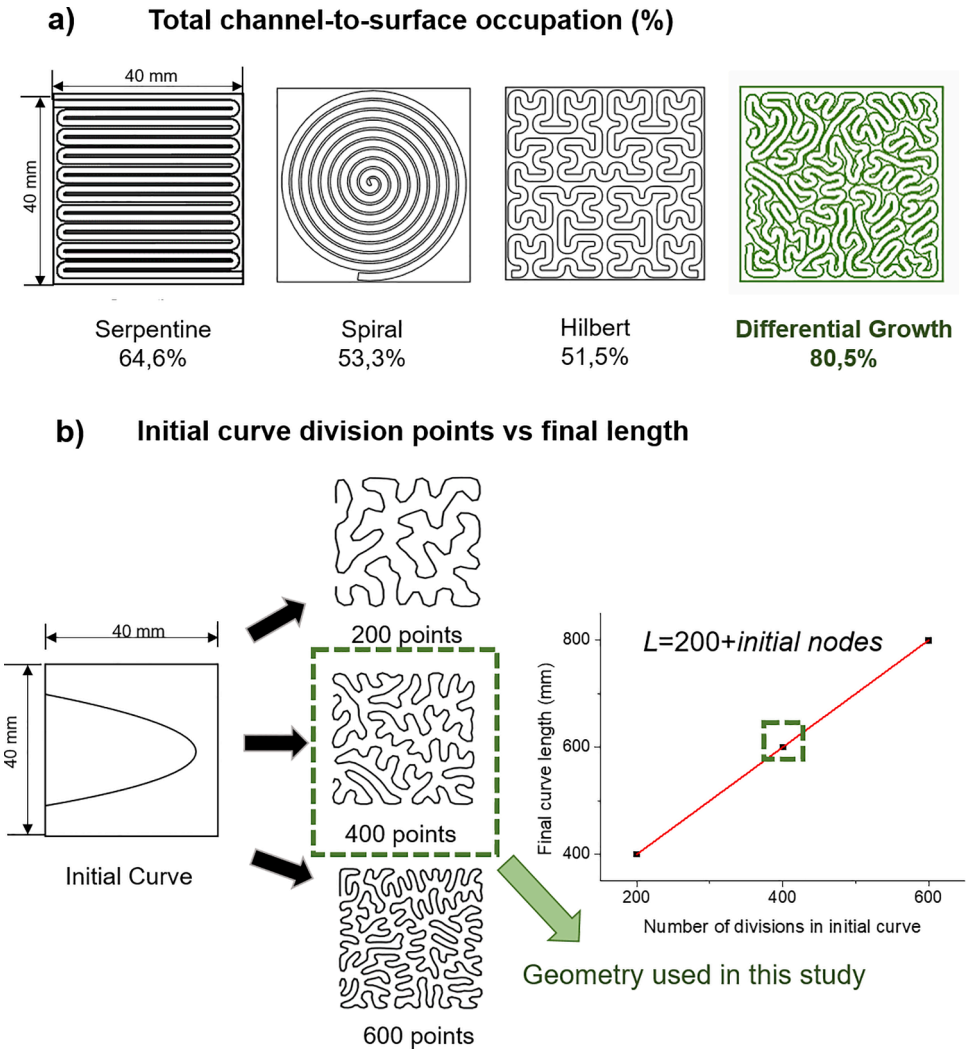


Fig. 3. Geometry characteristics: (a) Comparison of surface occupation in a 40 × 40 mm square space with hydraulic diameters of 1,5 mm. (b) Influence of the number of node divisions of the initial curve in the final curve length, keeping the rest of the algorithm parameters constant.

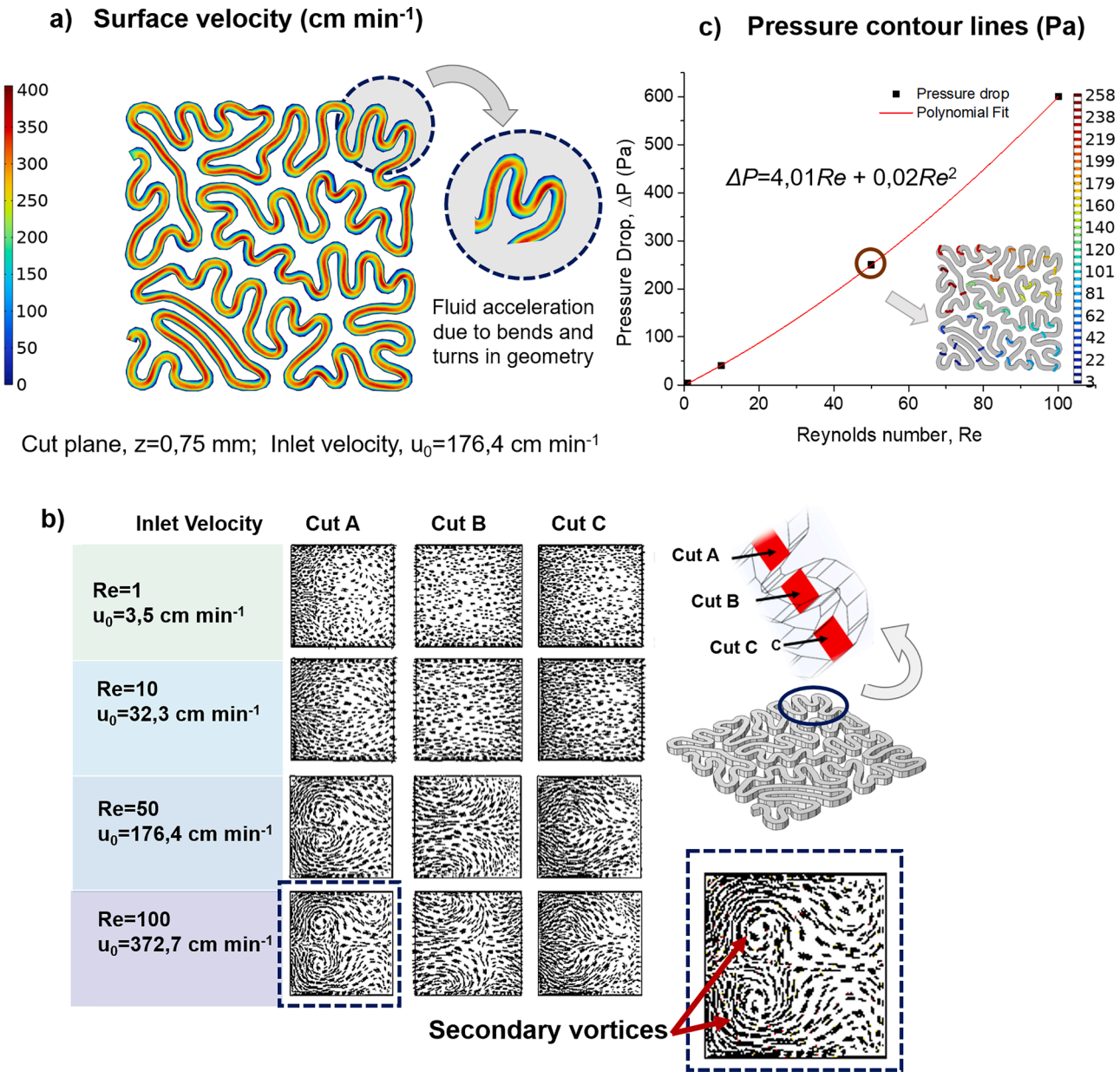


Fig. 4. (a) Surface velocity in the XY cut plane at z=0,75 mm (center of the channel) at a Re=50. (b) Normalized arrow velocity components at different cross-sectional cut planes and Re number. (c) Pressure drop at different Re.

the concave side of the channel, producing a sharp velocity and pressure gradient with respect to the convex side. To balance this pressure gradient, there occurs secondary flows from the concave to the convex wall of the channel [41–43]. These flows are characterized by the presence of counter-rotating vortices, associated to the Dean number (*De*) as in Eq. 15 [44]:

$$De = Re\sqrt{\frac{D_h}{R_c}} \tag{15}$$

Here R_c is the curvature radius of the channel (m). When the curvature of the channel decreases, there is an increase in *De*, due to higher centrifugal forces. To visualize the existence of secondary flows inside the channel, the normalized velocity vectors were represented at three different cross-sectional planes depending on Re (Fig. 4b). As derived from the numerical results, at the lowest fluid velocity (*Re*=1), the fluid tended to flow in parallel streams and no evident secondary flows are observed. When *Re* increases, the recirculation near the outer channel wall became more pronounced, developing two primary Dean vortices. At *Re*=100, the primary Dean vortices are split into two small counter-rotating vectors at the opposite wall side.

It is important to analyze pressure losses for the differential growth geometry, as it related to the pumping pressure needed at the inlet of the microreactor for the liquid to flow inside it. The mechanical energy in laminar flow in a microreactor is dissipated mainly by the fluid wall friction and the chaotic secondary flow vortex structures caused by the pressure gradient. If the bend curvature is strong, the adverse pressure gradient near the wall produces flow separation at these points, which could provoke a large increase in pressure losses. The magnitude of the pressure loss is a function of friction and momentum exchanges, which are in turn dependent on bend angle, the curvature ratio, and the *Re* [45]. Because of higher bends and turns in the differential growth geometry, the pressure drop in these systems may result higher in comparison to other simpler, conventional geometries such as serpentine, which counts on less fluid re-directions. However, the pressure drop in differential growth structure is manageable for microfluidics. In fact, it

is several orders of magnitude lower than other mixing structures with similar cross-section, *Re* and channel lengths [46]. On the other hand, pressure losses increase for higher flow rates because of increased wall frictions and stronger secondary vortices. This prediction is evidenced in Fig. 4c., where pressure drop increases with an increase in the Reynolds number according to a second-degree polynomial equation.

3.4. RTD studies

Non-dimensional RTD was studied for Re ranging from 1 to 100 (Fig. 5a). The curve maximum appears in the vicinity of non-dimensional time, θ=1. The laminar flow profile is broken due to molecular diffusion and secondary flows, which improves mixing in the radial direction. The curve (θ) is not totally symmetrical, as the maximum of (θ) tends to be slightly displaced to θ<1. This implies that a portion of fluid advances faster than the rest due to the presence of preferential paths (by-passing). Moreover, as the fluid velocity increases, the (θ) tends to flatten. The fluid acceleration leads to the presence of dead zones, inducing a larger concentration tail in the RTD curve. In contrast, at higher flow rates, the formation of secondary vortices is considerably superior, as previously seen in Fig. 4b. Achieving plug-flow regime may be important to perform accurate kinetic in applications such as cell culture, drug discovery, or organs-on-chip. Other applications such as electrochemical microreactors may prioritize the disturbance of the concentration boundary layers near the electrodes, and therefore, it might be beneficial to operate at higher *Re*.

Bodenstein number (*Bo*) is related to the axial dispersion coefficient in an inverse way. For a given channel diameter, the axial dispersion increases with the fluid velocity, and so with *Re*. Then, *Bo* decreases with an increase in flow rate as shown in Fig. 5a. This result is in agreement with [21], who studied the influence of flow rate on dispersion coefficient in a rectangular, wavy microchannel. Nevertheless, for all proposed Re, the Bo number is higher than 100 (Fig. 5b), which is in principle the limit to consider low dispersion and assume plug flow in the microreactor.

Fig. 5c shows the comparison of RTD curves for simulated, fitted to the dispersion model, and experimental for *Re*=10 and *Re*=50. The fitted dispersion model agrees with the simulation results. The differences between numerical simulation and experimental results may be explained because the dimensions of the fabricated channel differed slightly from the reference dimensions. Some wall roughness was induced in the fabrication process as the cleaning with isopropyl alcohol is difficult and does not remove totally the acrylic resin, as it has a high viscosity. Surface roughness can have a substantial impact on fluid dynamics by causing perturbations in the velocity profile that affect surface drag, and turbulent mixing [47]. Besides, the walls in the simulation were assumed to have the no-slip condition in the numerical calculations, which might contribute to the differences between the numerical results and experimental data. It is suggested to conduct further experiments inducing rugosity in the simulation. Another possible cause of differences between the simulation and experimental results is due to the interaction of the rhodamine B with the microreactor construction material. Small amounts of the tracer may have been retained into the walls, which affects to the outlet tracer concentration.

As demonstrated, differential growth geometries count on higher surface utilization with respect to other previously proposed shapes. They can be useful to perform reactions requiring long residence times in a very compact surface. In the case of electrochemical microreactors,

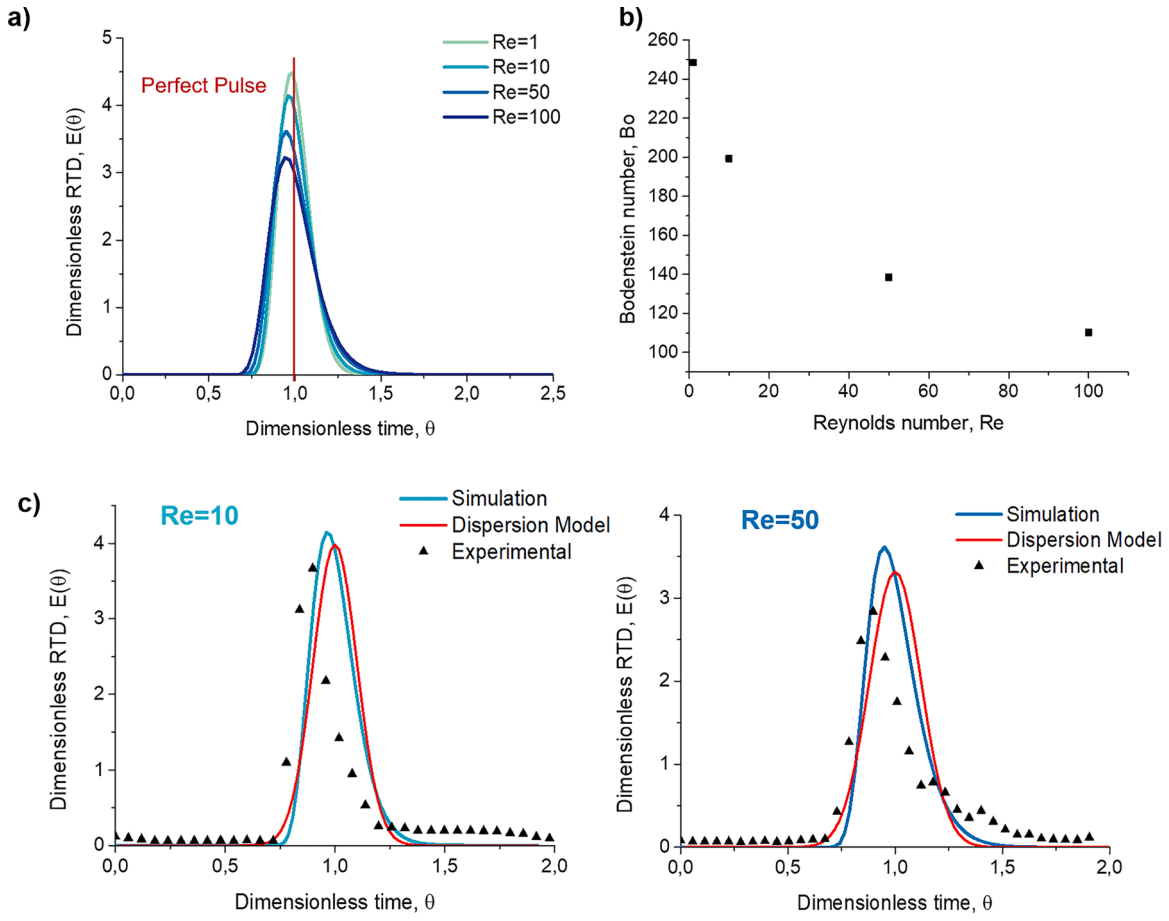


Fig. 5. RTD analysis: a) RTD simulation results: non-dimensional E(Θ) curve for different Re; b) Bodenstein number at different Re from simulation results (c) Comparison of non-dimensional E(Θ): numerical, experimental (measured by colorimetry) and fitting of the dispersion model for Re=10 and Re=50.

this minimizes the surface of electrode needed. Besides, the bends and turns in the channel promote the formation of secondary vortices that promote cross-sectional mixing of the fluid. A narrow RTD ensures the plug flow characteristic of this novel design in the studied flow range.

4. Conclusions

A novel geometry for microchannels inspired by bending nature systems has been presented. This geometry offers higher surface utilization in comparison to conventional channel designs, which can be useful for a wide number of surface reaction. The microreactor was characterized hydrodynamically by a numerical study performed with COMSOL Multiphysics, by solving the Navier-Stokes together with the convection-diffusion. The velocity vector analysis exhibited the formation of secondary flows at $Re>10$, which promotes micromixing in the channel cross-section. This disruption of the laminar flow leads to turbulence at a cost of an increased pressure loss, comparable with other mixing structures utilized in microfluidics. The RTD curves were confirmed experimentally by a 3D printed microreactor through the tracer injection technique at different *Re* numbers. The shape of the curve in the COMSOL simulation tended to plug flow regime with small deviation due to the fluid acceleration and dead volumes, mainly. In comparison with the numerical results, the experimental results differed slightly due to possible geometric variations during the microreactor fabrication, the presence of dead volumes or the loss of a small amount of tracer due to its interaction walls. The algorithmic differential growth system has potential applications in fields like organic electrosynthesis, requiring high surface contact and long residence times to achieve higher conversion. It represents an opportunity for future research, relative to the analysis of mass transport performance and current distribution under the influence of electric fields.

Funding source

The authors declare that they have not received any financial support for conducting the research nor the preparation of the article.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

[1] H. Abdulla Yusuf, S.M.Z. Hossain, S. Aloraibi, N.J. Alzaabi, M.A. Alfayhani, H. J. Almedfaie, Fabrication of novel microreactors in-house and their performance analysis via continuous production of biodiesel, Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 172 (2022), 108792, https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108792.
[2] A.A. Bojang, H.-S. Wu, Design, fundamental principles of fabrication and applications of microreactors, Processes 8 (2020) 891, https://doi.org/10.3390/pr8080891.
[3] G. Cai, L. Xue, H. Zhang, J. Lin, A Review on Micromixers, Micromachines 8 (2017) 274, https://doi.org/10.3390/mi8090274.
[4] C.-Y. Lee, C.-L. Chang, Y.-N. Wang, L.-M. Fu, Microfluidic mixing: a review, Int. J. Mol. Sci. 12 (2011) 3263–3287, https://doi.org/10.3390/ijms12053263.
[5] J.T. Adeosun, A. Lawal, Mass transfer enhancement in microchannel reactors by reorientation of fluid interfaces and stretching, Sens. Actuators B Chem. 110 (2005) 101–111, https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.016.
[6] S.C. Perry, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Review—the design, performance and continuing development of electrochemical reactors for clean electrosynthesis, J. Electrochem. Soc. 167 (2020), 155525, https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc58e.
[7] T. Subbaiah, S.C. Das, R.P. Das, Mass transfer rates in an electrochemical cell, Hydrometallurgy 33 (1993) 153–163, https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90011-2.
[8] A. Osorio-Nesme, A. Delgado, Flow characterization in periodic microchannels containing asymmetric grooves, Fluid Dyn. Res. 49 (2017), 055502, https://doi.org/10.1088/1873-7005/aa7a35.
[9] R. Gundlapalli, S. Jayanti, Performance characteristics of several variants of interdigitated flow fields for flow battery applications, J. Power Sources. 467 (2020), 228225, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228225.
[10] H. Liu, P. Li, D. Juarez-Robles, K. Wang, A. Hernandez-Guerrero, Experimental study and comparison of various designs of gas flow fields to PEM fuel cells and cell stack performance, Front. Energy Res. 2 (2014). https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2014.00002 (accessed October 2, 2022).
[11] R.A. Green, R.C.D. Brown, D. Pletcher, B. Harji, An extended channel length microflow electrolysis cell for convenient laboratory synthesis, Electrochem. Commun. 73 (2016) 63–66, https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.11.004.
[12] J. Harris, Fractal architecture: organic design philosophy in theory and practice, UNM Press, 2012.
[13] K.E. Robles, N.A. Liaw, R.P. Taylor, D.A. Baldwin, M.E. Sereno, A shared fractal aesthetic across development, Humanit. Soc. Sci. Commun. 7 (2020) 1–8.
[14] X. Chen, T. Li, J. Shen, Z. Hu, Fractal design of microfluidics and nanofluidics—a review, Chemom. Intell. Lab. Syst. 155 (2016) 19–25, https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.04.003.
[15] A. Adrover, Laminar convective heat transfer across fractal boundaries, EPL Europhys. Lett. 90 (2010) 14002, https://doi.org/10.1209/0295-5075/90/14002.
[16] C.A. Grande, Compact reactor architectures designed with fractals, React. Chem. Eng. 6 (2021) 1448–1453, https://doi.org/10.1039/D1RE00107H.
[17] J.-H. Huang, J. Kim, N. Agrawal, A.P. Sudarsan, J.E. Maxim, A. Jayaraman, V. M. Ugaz, Rapid fabrication of bio-inspired 3D microfluidic vascular networks, Adv. Mater. 21 (2009) 3567–3571, https://doi.org/10.1002/adma.200900584.
[18] M. Günther, S. Schneider, J. Wagner, R. Gorges, Th. Henkel, M. Kielpinski, J. Albert, R. Bierbaum, J.M. Köhler, Characterisation of residence time and residence time distribution in chip reactors with modular arrangements by integrated optical detection, Chem. Eng. J. 101 (2004) 373–378, https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.10.019.
[19] J.L. da Silva, H.S. Santana, Residence time distribution in reactive and non-reactive flow systems in micro and millidevices, Chem. Eng. Sci. 248 (2022), 117163, https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117163.
[20] S.R.L. Gobert, S. Kuhn, L. Braeken, L.C.J. Thomassen, Characterization of milli- and microflow reactors: mixing efficiency and residence time distribution, Org. Process Res. Dev. 21 (2017) 531–542, https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00359.
[21] M. Moreau, N. Di Miceli Raimondi, N.Le Sauze, C. Gourdon, M. Cabassud, A new numerical method for axial dispersion characterization in microreactors, Chem. Eng. Sci. 168 (2017) 178–188, https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.040.
[22] A.V. Nielsen, M.J. Beauchamp, G.P. Nordin, A.T. Woolley, 3D printed microfluidics, Annu. Rev. Anal. Chem. Palo Alto Calif. 13 (2020) 45–65, https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-091619-102649.
[23] H.S. Santana, A.C. Rodrigues, M.G.M. Lopes, F.N. Russo, J.L. Silva, O.P. Taranto, 3D printed millireactors for process intensification, Chin. J. Chem. Eng. 28 (2020) 180–190, https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.013.
[24] A.K. Au, W. Lee, A. Folch, Mail-order microfluidics: evaluation of stereolithography for the production of microfluidic devices, Lab. Chip. 14 (2014) 1294–1301, https://doi.org/10.1039/C3LC51360B.
[25] J. Huang, Q. Qin, J. Wang, A review of stereolithography: processes and systems, Processes 8 (2020) 1138, https://doi.org/10.3390/pr8091138.
[26] M.M. Sarafraz, F.C. Christo, Thermal and flow characteristics of liquid flow in a 3D-printed micro-reactor: a numerical and experimental study, Appl. Therm. Eng. 199 (2021), 117531, https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117531.
[27] Webb, J.. Exploring 2D differential growth with JavaScript. https://medium.com/@jason.webb/2d-differential-growth-in-js-1843fd51b0ce (accessed October 3, 2022).
[28] D. Piker, Kangaroo: form finding with computational physics, Archit. Des. 83 (2013) 136–137, https://doi.org/10.1002/ad.1569.
[29] P.-O. Gendron, F. Avaltroni, K.J. Wilkinson, Diffusion coefficients of several rhodamine derivatives as determined by pulsed field gradient–nuclear magnetic resonance and fluorescence correlation spectroscopy, J. Fluoresc. 18 (2008) 1093–1101, https://doi.org/10.1007/s10895-008-0357-7.
[30] K.D. Nagy, B. Shen, T.F. Jamison, K.F. Jensen, Mixing and dispersion in small-scale flow systems, Org. Process Res. Dev. 16 (2012) 976–981, https://doi.org/10.1021/op200349f.
[31] O. Levenspiel, Chem. Reaction Eng. (1972), https://doi.org/10.1021/ie990488g.
[32] O. Levenspiel, The dispersion model, in: O. Levenspiel (Ed.), Tracer Technol. Model. Flow Fluids, Springer, New York, NY, 2012, pp. 47–70, https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8074-8_6.
[33] J.A. Conesa, Chemical Reactor Design: Mathematical Modeling and Applications, John Wiley & Sons, 2019.
[34] M.S. Woolf, L.M. Dignan, A.T. Scott, J.P. Landers, Digital postprocessing and image segmentation for objective analysis of colorimetric reactions, Nat. Protoc. 16 (2021) 218–238.
[35] M. Dangkulwanich, K. Kongnithigarn, N. Aurnoppakhun, Colorimetric measurements of amylase activity: improved accuracy and efficiency with a smartphone, J. Chem. Educ. 95 (2018) 141–145, https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00468.
[36] M.T. Koesdjojo, S. Pengpumkiat, Y. Wu, A. Boonloed, D. Huynh, T.P. Remcho, V. T. Remcho, Cost effective paper-based colorimetric microfluidic devices and mobile phone camera readers for the classroom, J. Chem. Educ. 92 (2015) 737–741, https://doi.org/10.1021/ed500401d.
[37] A.I. Barbosa, P. Gehlot, K. Sidapra, A.D. Edwards, N.M. Reis, Portable smartphone quantitation of prostate specific antigen (PSA) in a fluoropolymer microfluidic device, Biosens. Bioelectron. 70 (2015) 5–14, https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.006.
[38] K.Shrivas Monisha, T. Kant, S. Patel, R. Devi, N.S. Dahariya, S. Pervez, M.K. Deb, M.K. Rai, J. Rai, Inkjet-printed paper-based colorimetric sensor coupled with smartphone for determination of mercury (Hg2+), J. Hazard. Mater. 414 (2021), 125440, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125440.

[39] J.F. Destino, K. Cunningham, At-home colorimetric and absorbance-based analyses: an opportunity for inquiry-based, laboratory-style learning, J. Chem. Educ. 97 (2020) 2960–2966, https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00604.
[40] K.K. Gill, Z. Liu, N.M. Reis, Fast prototyping using 3D printed templates and flexible fluoropolymer microcapillary films offers enhanced micromixing in immobilised (bio)catalytic reactions, Chem. Eng. J. 429 (2022), 132266, https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132266.
[41] H. Fellouah, C. Castelain, A. Ould El Moctar, H. Peerhossaini, A criterion for detection of the onset of Dean instability in Newtonian fluids, Eur. J. Mech. - BFluids. 25 (2006) 505–531, https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2005.11.002.
[42] N. Nivedita, P. Ligrani, I. Papautsky, Dean flow dynamics in low-aspect ratio spiral microchannels, Sci. Rep. 7 (2017) 44072, https://doi.org/10.1038/srep44072.
[43] Z. Anxionnaz-Minvielle, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon, Influence of the meandering channel geometry on the thermo-hydraulic performances of an intensified heat exchanger/reactor, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 73 (2013) 67–80, https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.012.
[44] W.R. Dean, J. Hurst, Note on the motion of fluid in a curved pipe, Philos, Mag. Ser. 7 (1927) 208.
[45] S. Jayanti, Bends, Flow and Pressure Drop in, Begel House Inc., 2011, https://doi.org/10.1615/AtoZ.b.bends_flow_and_pressure_drop_in.
[46] C.P. Holvey, D.M. Roberge, M. Gottsponer, N. Kockmann, A. Macchi, Pressure drop and mixing in single phase microreactors: Simplified designs of micromixers, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 50 (2011) 1069–1075, https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.05.016.
[47] M. Kadivar, D. Tormey, G. McGranaghan, A review on turbulent flow over rough surfaces: fundamentals and theories, Int. J. Thermofluids. 10 (2021), 100077, https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100077.

Reaction Chemistry & Engineering

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Check for updates

Cite this: *React. Chem. Eng.*, 2023, **8**, 1776

Mass transfer enhancement in electrochemical flow cells through 3D-printed biomimetic channels

Inmaculada García-López, *[a] Luis Fernando Arenas, [bc] Thomas Turek,[bc] Vicente Ismael Águeda[a] and Amalio Garrido-Escudero[a]

Received 25th January 2023,
Accepted 12th April 2023

DOI: 10.1039/d3re00053b

rsc.li/reaction-engineering

Mass transfer is frequently the rate-limiting step in electrochemical processes. In addition to increasing electrolyte flow rate, transfer limitations in electrochemical flow cells can be mitigated by inducing turbulence in the flow fields. This can be achieved by substituting the conventional rectangular channel cell design for flow fields that promote chaotic movement in the electrolyte. In this work, a novel biomimetic channel concept based on space-filling curves created by differential growth, such as those present in rippled surfaces of plants and river meanders, is proposed. The overall performance was analyzed in an undivided flow cell by the limiting current technique as a function of electrolyte flow rate. The performance of the biomimetic flow field is enhanced on average by a factor of 1.9 and 1.1 with respect to the rectangular and serpentine flow fields, respectively. The designed flow field increased pressure drop in comparison to the other flow fields but at levels similar to the typical FM01-LC flow reactor with porous electrodes. Differential growth flow fields open a window to further application in inorganic and organic flow electrosynthesis at various scales, as this parametric design allows for channel adaption to the reaction requirements.

Introduction

Electrolysis is gaining popularity for carrying out a great number of redox reactions. In contrast to traditional processes, which frequently need high temperatures or pressures, electrochemical reactions are typically carried out under milder conditions and shorter reaction times.[1,2] In addition, the reaction rate can be speeded up by increasing the operating current.[3,4] The filter-press electrochemical reactor with parallel-plane electrodes is often used in the laboratory and in the industry due to its versatility. An example of this type of electrolyzer is the broadly studied 'FM01-LC' filter-press flow cell.[5–7] Relevant applications of these cells are found in the chlor-alkali industry, organic and inorganic electrosynthesis, redox flow batteries, fuel cells, electrowinning, and water treatment.[8] In many cases, the reaction of interest is controlled by mass transfer, for example, when concentrations of reactants are relatively low.[9] Because electron transfer can only occur within molecular dimensions of the surface, chemical change cannot occur faster than the reactant reaches the electrode surface.[10,11] Moreover, the increase of electrode potentials or cell voltage beyond the limiting current density region usually results in parasitic reactions such as water electrolysis or electrode corrosion.[12]

There are different alternatives to overcome mass transfer limitations in electrochemical flow cells. One is based on the insertion of obstacles in the interelectrode gap. Different geometries of so-called turbulence promoters have been proposed and they are known to produce higher averaged mass transfer coefficients and a more uniform current distribution.[13–15] Another strategy is based on the increase of the electrode surface area by introducing roughness or porous electrodes. The latter leads to the highest mass transfer coefficients but might increase pressure drop in the flow channel.[7] The third option is to generate gas bubbles at the electrode surface or to sparge the electrolyte with bubbles in the interelectrode gap.[16] The mass-transfer coefficient is raised due to the disruption of the mass-transfer boundary layer. However, an increase in ohmic drop and a modification in the current distribution in the electrode surface can take place.[17]

Finally, mass transfer limitations can be mitigated by flow-guiding shapes in the flow channel. These flow fields

[a] *Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical Engineering, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain. E-mail: inmgarci@ucm.es*
[b] *Institute of Chemical and Electrochemical Process Engineering (ICVT), Clausthal University of Technology, 38678, Clausthal-Zellerfeld, Germany*
[c] *Research Center for Energy Storage Technologies (EST), Clausthal University of Technology, 38640, Goslar, Germany*

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

have different purposes: to distribute electrolyte on the electrode surface, to structurally support the electrode material, to increase local flow velocity and mixing, and to allow heat management (in large cells or stacks of cells). Each flow field design results in a specific pressure drop at a given flow rate. Some of the channel designs proposed in the literature include: parallel, spiral, serpentine, tubular, interdigitated, fractal, or corrugated geometries.[18,19] Conventional fabrication techniques, such as injection-molding of graphite or carbon materials, computer numerically controlled (CNC) machining of graphite plates or stamping metals, can be time-consuming and ill-suited for manufacturing more complex flow field designs.[20]

3D printing has been developed as a promising manufacturing technology in chemical research,[21] and particularly, in electrochemistry.[22,23] A wide range of cell components can be 3D printed: flow channels and turbulence promoters,[24,25] textured planar electrodes,[20,26,27] mesh-like electrodes,[28,29] and other porous electrodes.[30,31] 3D printing is a helpful fast prototyping tool, reducing the costs and lead time associated in making individual pieces, while keeping adequate manufacture tolerances. Moreover, 3D printing enables to investigate complex flow designs, those which cannot be produced with conventional techniques. This is useful in the development of benchtop flow cells, which are increasingly common in organic electrosynthesis.[32] Plus, 3D printing can enable the immediate production of cell components in remote or isolated areas or for portable low-cost applications, for example, electrochemical water treatment.[8]

To the best of our knowledge, differential growth shapes based on space-filling curves have not yet been employed as flow fields in electrochemical flow reactors. These shapes are created in nature by stochastic processes that can be simulated by algorithms.[33] Folding geometries in many natural systems follow these patterns, for example, organs such as brains or intestines, rippled surfaces in plants, filling behavior of worms and river meanders.[34] Reactors for heterogeneous reactions and heat exchangers can benefit notably from these designs.[35,36] In an electrochemical flow cell, the tortuous shapes will cause flow disturbance and promote the boundary layer disruption close to the electrodes. Additionally, by properly adjusting the channel curvatures, an extended-channel length may be set on a tiny area while retaining a high electrode surface utilization. This could be an innovative method for improving fractional conversion in systems that demand long residence-times.

In this work, a novel geometry based on biomimetic space-filling shapes is applied as a flow field in an undivided electrochemical flow cell. Its mass transfer properties are studied through the limiting current technique and compared against a rectangular channel and a serpentine channel; the latter being often used in organic electrosynthesis.[32] The pressure drop experienced by the electrolyte as a result of the flow field shapes is also considered. The manufacture of the tortuous and intricate biomimetic flow field was enabled by fast prototyping using resin stereolithography (SLA) 3D printer.

Experimental

Flow field design and 3D printing

The mass transfer performance of three different flow field designs is compared: biomimetic differential growth, serpentine and rectangular (Fig. 1a). The flow fields act both as interelectrode separator and as flow channels in an undivided cell. The three designs occupy a projected rectangular surface area of 25 mm × 50 mm (12.5 cm^2). The channel height, which is the interelectrode gap, is the same in the three cases (2 mm), with the electrode (active) geometrical surface area varying in each case, as shown in Table 1. These geometries were built with the software Rhinoceros 6 (McNeel & Assoc.). For the differential growth shape, the Grasshopper software extension and the Kangaroo plug-in were used. An initial curve was divided into 200 nodes and the growing space was adapted to 25 mm × 50 mm. More details about the geometry parametric construction can be found elsewhere.[33,37–39] The flow field gaskets were produced in a commercial 3D printer (Anycubic Photon Mono) optimized for 405 nm light. A photopolymerizable liquid resin (Anycubic ABS+ resin) was employed as the precursor material. The printing parameters were previously studied and adjusted, achieving better results with a layer height of 50 μm, exposure of 2 s, off-time of 0.5 s, bottom layer exposure of 40 s on 6 layers, a *Z*-lift distance of 10 mm, speed of 2 mm s^{-1} and no anti-aliasing.

Once the flow fields were printed, the excess of resin was removed with isopropyl alcohol, >99% wt (Höfer Chemie), including the resin retained inside the channels. Next, the flow fields were cured by being exposed for 120 s to a 405 nm light source (Fig. 1b). The chemical stability of the 3D printed material gasket was tested prior to the electrochemistry trials,

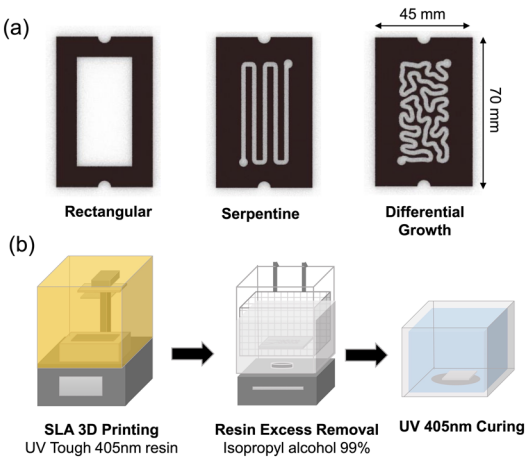


Fig. 1 The concept of a 3D printed biomimetic flow channel along traditional flow configurations in electrochemical flow cells. (a) Flow field designs. (b) Manufacture process by SLA 3D printing.

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 1 Dimensions of the flow field shapes presented in this work

Symbol	Property	Rectangular	Serpentine	Differential growth
L	Channel length (mm)	50	240	308
B	Channel width (mm)	25	2	2
S	Electrode spacing (mm)	2	2	2
A	Geometrical electrode area (mm^2)	1250	481	616
d_h	Hydraulic diameter $d_h = 2BS/(B+S)$ (mm)	3.7	2	2
A_{cross}	Cross sectional area $A_{cross} = BS$ (mm^2)	50	4	4

according to the procedure described by Márquez-Montes.[40] None of the objects presented variations on mass or length higher than 1% and no deformations of the polymer were observed after the immersion period of 10 days into the electrolyte used in this work. The 3D printed flow fields had sufficient flexibility to be compressed into the electrodes without any electrolyte leakage.

Limiting current technique

The limiting current is an important parameter for the characterization of mass transfer in electrochemical flow reactors. When an electrochemical system operates at its limiting current, the reaction proceeds at the maximum rate. Mass transfer coefficients (k_m) calculated from the limiting current values (I_L) for model redox reactions are frequently used in order to characterize electrochemical cells and reactors. The evaluation of the performance factor (k_mA) can be used to compare their behavior across scales and predict their suitability for a particular electrochemical process. For planar electrodes, the value of k_mA is given by the expression:

$$k_mA = \frac{I_L}{nFC_{bulk}} \quad (1)$$

where A is the geometrical surface area of the electrode, C_{bulk} is the concentration of the electroactive species in the bulk of the electrolyte, n is the number of electrons exchanged in the reaction and F is the Faraday constant.

Mass transfer to an electrode in the side wall of a rectangular channel can be characterized by four dimensionless groups, namely the Sherwood (Sh), Reynolds (Re), Schmidt (Sc) numbers along with the dimensionless length (L_e). These groups can be defined as:[41]

$$Sh = \frac{k_m d_h}{D_m} \quad (2)$$

$$Re = \frac{v d_h \rho}{\mu} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (4)$$

$$L_e = \frac{d_h}{L} \quad (5)$$

where d_h is the hydraulic diameter of the channel, D_m is the molecular diffusion coefficient for electroactive species in solution, μ is the electrolyte dynamic viscosity, ρ is the electrolyte density, L is the channel length and v the mean linear velocity of the electrolyte. v is calculated for the rectangular sections of the channels using the expression:

$$v = \frac{Q_v}{A_{cross}} \quad (6)$$

where Q_v is the volumetric flow rate and A_{cross} is the cross-sectional area of the flow channel.

Experimental procedure

As shown in Fig. 2, an undivided flow cell with the filter-press configuration was implemented, similar to the approach used by other authors.[42–44] The cell consisted on a 3D printed flow field gasket of 2 mm thickness, compressed between two graphite planar electrodes (Eisenhuth GmbH), which served as working and counter electrodes. One of the electrodes featured orifices as inlet and outlet for the electrolyte. Two copper meshes with 24 mesh count and mesh size 0.80 mm (GKD-Gebr. Kufferath AG) were used as current collectors in contact with the graphite electrodes. These components were assembled together between methacrylate plates (96 × 76 × 11 mm) which worked as casing for the electrochemical cell and provided connections (EM-Technik) for the inlet and outlet. These elements were compressed mechanically by stainless-steel tie-bolts set to a torque of approximately 0.8 N m. This assembly corresponds to the cell design presented by Martin *et al.*[45]

The reduction of the ferricyanide complex in an aqueous and alkaline media was employed as model reaction:[46]

$$(Fe(CN)_6)^{3-} + e^- \rightarrow (Fe(CN)_6)^{4-} \quad (7)$$

The composition of the electrolyte, diluted into distilled water, is detailed in Table 2. All the reagents were analytical grade (Carl Roth). The ferrocyanide was present in excess with respect to the ferricyanide species in order to ensure that the limiting reaction would be the reduction process.

As shown in Fig. 2, the electrolyte was stored in a 500 mL reservoir kept dark by aluminum foil to avoid its decomposition and it was prepared fresh for each measurement. A peristaltic pump (G928A, Grothen) recirculated the electrolyte between the cell and the reservoir through 1/4 inch polyethylene tubing at flow rates ranging from 10 to 15 L h^{-1}. A pulsation dampener was used for

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

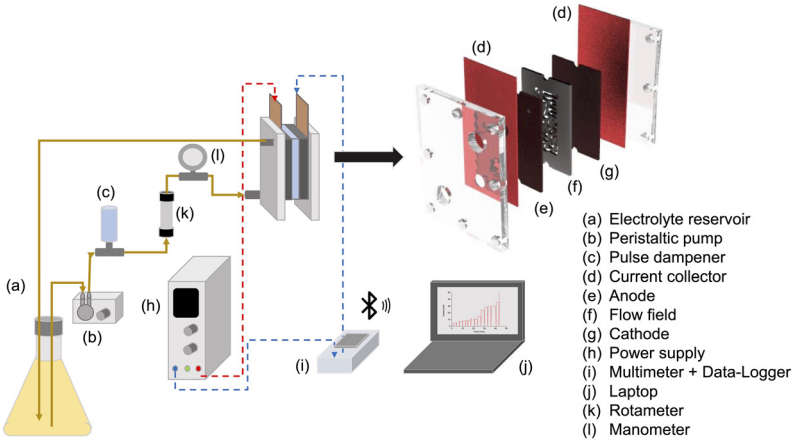


Fig. 2 Experimental arrangement and electrochemical flow cell for the measurement of limiting currents.

stabilizing the flow rate and the pressure in the flow circuit. A rotameter was installed for measuring flow rate and the pump speed control *vs.* desired flow rate was calibrated prior to the experiments. The flow circuit was hydraulically tested with water at the maximum flow rate to ensure that there were no leakages. Pressure drop was measured with a digital manometer connected to the flow cell inlet.

Limiting current measurements were carried out by chronoamperometry, imposing a cell voltage with a power supply (6226, PeakTech), according to the procedure described by Cañizares *et al.*[43] The anode of the cell was connected to the positive terminal of the power supply and the cathode to the negative one. A digital multimeter (OW15E, OWON) measured the cell current every 5 s and sent the data to a PC application (Multimeter BLE4.0, OWON). The current response over time displayed peaks for a few seconds at the beginning of each applied voltage step due to polarization and a change in the concentration profile along the electrode. Since determining the limiting current at fast scan rates or immediately after a potential change may induce to errors in this method,[47] sufficient time between voltage steps was given in order to achieve a quasi-steady state (>300 s), calculating the average current for the last ten values of current at a given cell voltage.

Table 2 Physical properties, chemical composition and operating parameters of the electrolyte. Data retrieved from Recio *et al.*[41]

Symbol	Property	Value
T	Temperature (K)	≈298
ρ	Electrolyte density (kg m^{-3})	1098.5
ν	Electrolyte kinematic viscosity (cm^2 s^{-1})	9.56×10^{-3}
D_m	Diffusion coefficient of ferricyanide (m^2 s^{-1})	6.4×10^{-10}
Sc	Schmidt number	1494
Q_v	Volumetric flow rate (L h^{-1})	10–15
C_{bulk}	Concentration of $K_3Fe(CN)_6$, Fe(III) (mol L^{-1})	1×10^{-3}
C_c	Concentration of $K_4Fe(CN)_6$, Fe(II) (mol L^{-1})	1×10^{-2}
C_s	Concentration of Na_2CO_3 (mol L^{-1})	1.0

Results and discussion

Fig. 3 shows the polarization curves and the mass transfer limitation regions for the ferricyanide reduction at different inlet flow rates for the three flow field geometries. The limiting current is characterized by a plateau, observed at cell voltages between 2.2 V and 2.4 V. There are different methods to determine the limiting current values: direct measurement from I *vs.* E curve, calculation from the current value at $E_{lim} = \Delta E/2$, (where ΔE is the length of the limiting current plateau), and from the first derivative dI/dE in the I *vs.* E curve.[48] In this work, the limiting current was determined according to the second procedure. The reproducibility of the experiments was evaluated for the biomimetic differential growth shape at all flow rates, obtaining differences in the measured limiting currents lower than 1%. As expected, the limiting current is higher with increasing flow rates. An increase in the fluid velocity promotes mixing, diminishing the boundary layer near the electrode surface, and hence favoring the exchange between reactants and products near the electrodes.

Fig. 4a compares the limiting current as a function of volumetric flow rate for the three flow field geometries. The differential growth shape increased the limiting current value in average by 91.2% and 75.8% compared to the rectangular and serpentine geometries, respectively. It should be noted that the differential growth shape achieves higher mass transfer coefficients with 48.8% less electrode surface area in comparison to the rectangular shape. This could be especially beneficial for some applications in electrocatalysis that need expensive electrode materials (*e.g.*, gold sensor electrodes[49]), as the particles could only be deposited in the projected channel surface into a support material, reducing the total loading of catalyst required.

Fig. 4b and c show the k_mA values at different mean linear velocity and Re for each geometry, calculated according to eqn (1). Note that the mean linear velocity is lower in the case of the rectangular channels, because the volumetric flow rates in the experiments in the three geometries were identical. Due to the cell channel configuration, where the

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

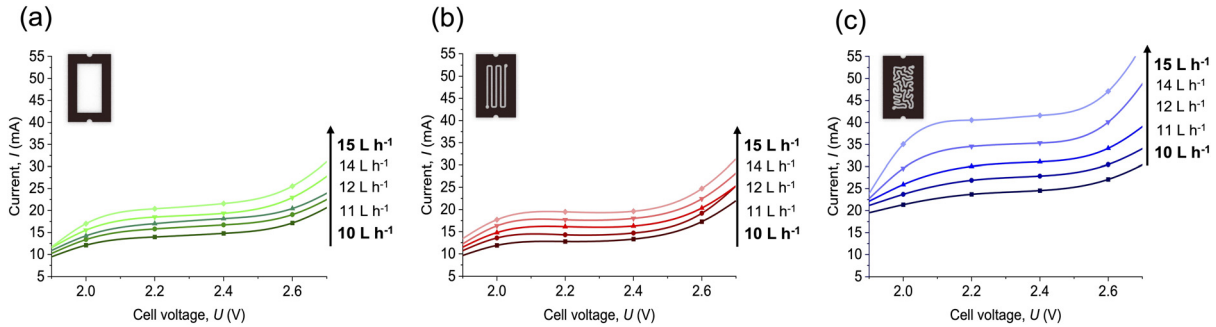


Fig. 3 Polarization curves for different flow rates measured with different flow field designs. (a) Rectangular, (b) serpentine and (c) biomimetic differential growth. For clarity, data sets are connected by a spline interpolation.

entrance of fluid is carried out through electrode perforations, eddies and higher local velocities occur near the inlet and outlet, especially in the rectangular channel.

The biomimetic differential growth flow field exhibits the highest performance, which can be attributed to the increased turbulence in the channel due to the numerous bends and turns. The formation of secondary vortices in these types of channels promotes mixing and enhances mass transfer from the electrodes to the bulk of the solution and *vice versa*. The fluid near the center of the channel experiences higher centripetal acceleration than the flow at the channel wall, resulting in the superposition on the primary axial flow of a transverse motion. Moreover, it is known that the formation of secondary vortices is influenced by Re and curvature radius.[50–52] This could also happen, although to a lesser extent, in the serpentine channel. Another factor to consider is the roughness of the channel induced by SLA 3D printing, which has already been measured for ABS-like materials.[53] Surface roughness is thought to disrupt the concentration boundary layer and cause turbulence due to penetration into valleys between roughness peaks.[54] Both differential growth and serpentine channels have longer wall contact and hence the fluid can be more influenced by channel roughness than in the rectangular one.

The improvement in mass transfer can be quantified by an enhancement factor, γ, which indicates the ratio of k_mA of the differential growth and serpentine flow fields compared to the rectangular channel:

$$\gamma = \frac{k_mA'}{k_mA} \tag{8}$$

Here k_mA refers to the performance of the rectangular channel and k_mA' to the differential growth or serpentine flow fields. The enhancement factor is 1.9 for the differential

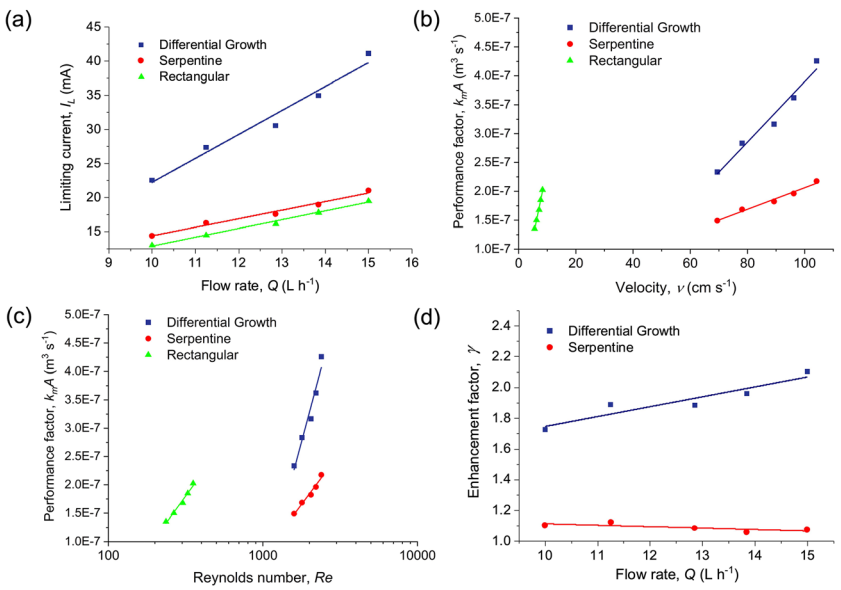


Fig. 4 Comparison of performance values obtained for each geometry. (a) Limiting current at different flow rates, (b) performance depending on mean linear velocity, (c) performance *vs.* Reynolds number (*x*-axis in logarithmic scale), (d) enhancement factor for differential growth and serpentine with respect to the rectangular channel.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

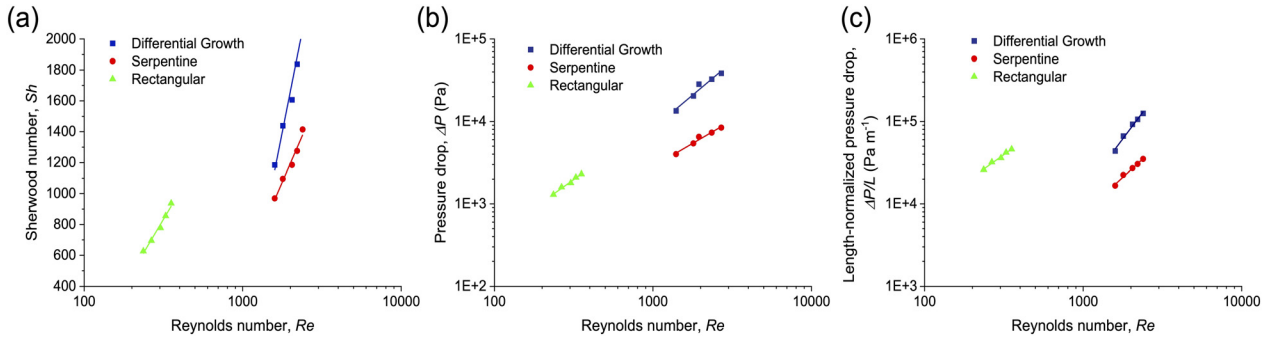


Fig. 5 Comparison of dimensionless number correlations for different flow field geometries. (a) Sherwood *vs.* Reynolds number (*x*-axis in logarithmic scale). (b) Pressure drop across the cell *vs.* Reynolds number (*x*-axis and *y*-axis in logarithmic scale). (c) Length-normalized pressure drop across the cell *vs.* Reynolds number (*x*-axis and *y*-axis in logarithmic scale).

growth shape and 1.1 for the serpentine shape on an average taken from all evaluated flow rates. The largest value of γ for the biomimetic flow field is 2.10 (Fig. 4d). Notably, the value of γ increases as a function of flow rate in the case of the differential growth flow field whereas it remains approximately constant, in fact slightly decreasing, in the case of the serpentine flow field. This is likely the result of the greater number of curves in the biomimetic shape, which contribute to higher turbulence gain for a given flow rate increment.

From the experimental values of k_m and the geometrical electrode surface areas, the Sherwood number was calculated according to eqn (2), and these values are represented in Fig. 5a as a function of Re. The differential growth flow field showed the highest Sh, followed by the serpentine and finally the rectangular flow channel. As the Re number increases, the differences between differential growth and serpentine flow fields become larger due to the higher increase in turbulence in the first geometry.

To facilitate comparison, there are correlations in the literature that relate Sh with the other three dimensionless numbers in electrochemical flow reactors:

$$\mathrm{Sh} = a\mathrm{Re}^b\mathrm{Sc}^c L_e^d \quad (9)$$

where a is a constant associated to the geometry and dimensions of the cell, b depends on the hydrodynamic regime, c and d vary with the electrolyte properties and the aspect ratio of the electrolyte channel, respectively.[43] The values for each channel were adjusted by the GRG nonlinear solver in Excel, and its comparison with selected channel geometries is collected in Table 3. The Reynolds power (b coefficient) is for the three geometries higher than 0.66, which is the value expected for hydrodynamically developed turbulent flow.[15] The classical theory predicts flow transition at Re = 2300. However, in small channels, turbulent flow has been detected at lower values.[58] Even in the rectangular shape, with the lowest Re, turbulence could have occurred due to the induced turbulence by the positions of the inlet and outlet.

Another important parameter in electrochemical flow cell is the pressure drop, ΔP, as it is related to the energy required for pumping the electrolyte. Pressure losses in a channel can be attributed to local losses (such as expansion, narrowing or bending) and frictional losses (for a certain channel length and hydraulic diameter).[59] The velocity of the fluid has the greater impact on head loss, but the channel geometry has also a contribution. ΔP as a function of Re is shown in Fig. 5b for the three geometries.

This parameter increases with Re in all cases. The smallest ΔP values were obtained for the rectangular channel, as it showed the lowest velocity on the channel, not suffering obstacles or redirections on the flow. In the case of serpentine and differential growth flow fields, the highest ΔP values corresponded to the latter. The differential growth channel has more bends and turns than the rectangular channel, which increases the local pressure losses for a given mean linear velocity. ΔP in the channel as a function of Reynolds number can be described by a power law:[57]

$$\Delta P = p\mathrm{Re}^q \quad (10)$$

Table 3 Coefficients of the Sherwood correlation for different cell types and geometries

Flow field	*a*	*b*	*c*	*d*	Re	Ref.
Rectangular	0.59	1.00	0.33	0.33	≈230–350	This work
Serpentine	0.42	0.89	0.37	0.31	≈1500–2400	This work
Differential growth	0.62	1.44	0.23	0.94	≈1500–2400	This work
Electrocell ESC	0.39	0.63	0.33	—	≈700–800	55
Electrocell MFC with turbulence promoter	0.50	0.58	0.33	—	≈200–1700	15
FM01-LC	0.22	0.71	0.33	—	≈200–1000	56
FM01-LC	0.18	0.73	0.33	—	≈500–2200	57

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 4 Coefficients of the pressure drop correlation from eqn (10) for different flow channel shapes and other flow cells

Flow field	p (Pa)	q	Ref.
Rectangular	0.617	1.40	This work
Serpentine	5.1×10^{-3}	2.14	This work
Differential growth	3.7×10^{-3}	2.38	This work
FM01-LC with empty channel	5.9×10^{-3}	1.87	57
FM01-LC with turbulence promoter	6.3×10^{-3}	1.89	57
Flow cell with flat electrode	9.25×10^{-3}	0.93	47
Flow cell with 'Kenics' HCW/HCW electrode	0.097	1.13	47

where ΔP is the experimental pressure drop, and p and q are coefficients related to the geometry and hydrodynamics of the cell. The calculated values of these parameters for each channel and examples of other flow cells with reported values of p and q are shown in Table 4. The biomimetic differential growth flow field shows a disadvantage with respect to the rectangular channel in terms of ΔP. This is also true for the length-normalized pressured drop (Fig. 5c), which considers the difference in longitude between the biomimetic and the serpentine flow fields. However, the greater pressure drop is manageable, since these levels are similar to those in the laboratory FM01-LC cell using typical stacked-net porous electrodes,[60] or the C-Flow®Lab benchtop cell with turbulence promoters.[61] However, the trade-off between the enhanced mass transfer and the higher energy cost for pumping must be considered. For instance, in the single pass approach in organic electrosynthesis, the concentration of the product increases asymptotically along the channel, implying that the total conversion of the system decreases for shorter path lengths for a given flow rate.[62]

Moreover, the flow rates employed in many examples of laboratory organic electrosynthesis are typically in a range of milliliters per hour, so the pressure drop in these conditions decreases significantly. In this kind of applications, mass transfer and residence-time becomes more important than pressure drop and a differential growth geometry can be advantageous. In contrast, pumping costs and design complications due to elevated pressure drop impose a penalty on the operability of electrochemical systems requiring high flow rates or large dimensions, where the biomimetic flow field may not be the most suitable choice.

Conclusions

A novel biomimetic differential growth flow field geometry is demonstrated as a mass transfer enhancing strategy in undivided electrochemical flow cells. Its electrochemical performance was compared to the classic rectangular and serpentine channels. After fabricating these flow fields by SLA 3D printing, mass transfer limitation studies were carried out through the limiting current technique. From their experimental values, the Sherwood number was calculated and pressure drop was measured. The biomimetic flow field enhanced the limiting current value in average 91.2% and 75.8% compared to the conventional rectangular and serpentine geometries, respectively. The differential growth shape exhibited a higher mass transfer coefficient at equal flow rates, affording an enhancement factor of up to 2.10 over the rectangular channel. Due to the tortuous design of the biomimetic channel, an increase in mixing and turbulence takes place, reducing the concentration boundary layers thickness near the electrode. There is a cost in terms of required pumping energy for the differential growth geometry, but the pressure drop values are still typical for laboratory flow cells. Applications in electrosynthesis can benefit from the implementation of this type of parametric flow field designs as they favor long residence-time reactions in a very compact volume.

Author contributions

IGL: conceptualization, investigation, experiments, data analysis, resources, writing – original draft. LFA: conceptualization, investigation, methodology, writing – review & editing. TT: resources, writing – review & editing. VIA: supervision, writing – review & editing. AGE: supervision, writing – review & editing.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

IGL is grateful to Clausthal University of Technology (Germany) for supporting this work through a research stay at the Research Center for Energy Storage Technologies (EST), Goslar. LFA acknowledges a research fellowship granted by the Alexander von Humboldt Foundation (Germany).

References

1 K. Scott, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, **81**, 1406–1426.
2 S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov and P. Millet, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 26036–26058.
3 M. C. Leech and K. Lam, *Nat. Rev. Chem.*, 2022, **6**, 275–286.
4 Y. Yuan and A. Lei, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 802.
5 E. Butrón, M. E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. González and J. L. Nava, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 6888–6894.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

6 F. A. Rodríguez, M. N. Mateo, J. M. Aceves, E. P. Rivero and I. González, *Environ. Technol.*, 2013, **34**, 573–583.
7 F. F. Rivera, C. Ponce de León, J. L. Nava and F. C. Walsh, *Electrochim. Acta*, 2015, **163**, 338–354.
8 L. F. Arenas, C. Ponce de León and F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 023504.
9 C. Y. Cheng and G. H. Kelsall, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 1203–1217.
10 D. Pletcher, R. A. Green and R. C. D. Brown, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 4573–4591.
11 C. Barbero, M. C. Miras and R. Kötz, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 429–437.
12 B. De Mot, J. Hereijgers, M. Duarte and T. Breugelmans, *Chem. Eng. J.*, 2019, **378**, 122224.
13 C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22**, 613–619.
14 F. B. Leitz and L. Marinčić, *J. Appl. Electrochem.*, 1977, **7**, 473–484.
15 S. J. C. Weusten, J. van der Schaaf and M. T. de Groot, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, **918**, 116481.
16 A. Shah and J. Jorne, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**, 153.
17 A. N. Colli, R. Toelzer, M. E. H. Bergmann and J. M. Bisang, *Electrochim. Acta*, 2013, **100**, 78–84.
18 M. Sauermoser, N. Kizilova, B. G. Pollet and S. Kjelstrup, *Front. Energy Res.*, 2020, **8**, 13.
19 M. Marappan, K. Palaniswamy, T. Velumani, K. B. Chul, R. Velayutham, P. Shivakumar and S. Sundaram, *Chem. Rec.*, 2021, **21**, 663–714.
20 H. Piri, X. T. Bi, H. Li and H. Wang, *Clean Energy*, 2020, **4**, 142–157.
21 V. Saggiomo, *Adv. Sci.*, 2022, **9**, 2202610.
22 C.-Y. Lee, A. C. Taylor, A. Nattestad, S. Beirne and G. G. Wallace, *Joule*, 2019, **3**, 1835–1849.
23 S. S. Kawale, I. Jang, N. M. Farandos and G. H. Kelsall, *React. Chem. Eng.*, 2022, **7**, 1692–1712.
24 C. Ponce De Leon, W. Hussey, F. Frazao, D. Jones, E. Ruggeri, S. Tzortzatos, R. Mckerracher, R. G. A. Wills, S. Yangb and F. Walsh, *Chem. Eng. Trans.*, 2014, **41**, 1–6.
25 S. J. C. Weusten, L. C. E. M. Murrer, M. T. de Groot and J. van der Schaaf, *AIChE J.*, 2021, **67**, e17263.
26 A. Ambrosi, R. R. S. Shi and R. D. Webster, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 21902–21929.
27 G. Chisholm, P. J. Kitson, N. D. Kirkaldy, L. G. Bloor and L. Cronin, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3026–3032.
28 Z. Li, H. Li, X. Zhu, Z. Peng, G. Zhang, J. Yang, F. Wang, Y.-F. Zhang, L. Sun, R. Wang, J. Zhang, Z. Yang, H. Yi and H. Lan, *Adv. Sci.*, 2022, **9**, 2105331.
29 K. Hirech, A. Arhaliass and J. Legrand, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 1478–1484.
30 T. Chu, S. Park and K. Fu, *Carbon Energy*, 2021, **3**, 424–439.
31 J. Hu, Y. Jiang, S. Cui, Y. Duan, T. Liu, H. Guo, L. Lin, Y. Lin, J. Zheng, K. Amine and F. Pan, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**, 1600856.
32 R. A. Green, R. C. D. Brown and D. Pletcher, *J. Flow Chem.*, 2016, **6**, 191–197.
33 I. García-López, V. I. Águeda and A. Garrido-Escudero, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2023, **13**, 100438.
34 T. McNulty, D. Bhate, A. Zhang, M. A. Kiser, L. Ferry, A. Suder, S. Bhattacharya and P. Boradkar, *27th International Solid Freeform Fabrication Symposium*, University of Texas at Austin, 2017.
35 M.-O. Coppens, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2012, **1**, 281–289.
36 K. Noack, M. F. Eichenauer and D. Lordick, *J. Ind. Design Eng. Graphics*, 2019, **14**, 35–40.
37 *Differential Growth – The Different Design*, **https://thedifferentdesign.com/digitaldownloads/differential-growth/**, (accessed November 23, 2022).
38 D. Bachman, in *ACM SIGGRAPH 2019 Educators Forum*, Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, 2019, pp. 1–59.
39 C. Klemmt, I. Pantic, A. Gheorghe and A. Sebestyen, in *Ubiquity and Autonomy-Paper Proceedings of the 39th Annual Conference of the Association for Computer Aided Design in Architecture, ACADIA 2019*, Association for Computer Aided Design in Architecture (ACADIA), 2019, vol. 39, pp. 542–552.
40 R. A. Márquez-Montes, V. H. Collins-Martínez, I. Pérez-Reyes, D. Chávez-Flores, O. A. Graeve and V. H. Ramos-Sánchez, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 3896–3905.
41 F. J. Recio, P. Herrasti, L. Vazquez, C. Ponce de León and F. C. Walsh, *Electrochim. Acta*, 2013, **90**, 507–513.
42 C. N. Brito, M. B. Ferreira, E. C. M. de Moura Santos, J. J. L. Léon, S. O. Ganiyu and C. A. Martínez-Huitle, *J. Appl. Electrochem.*, 2018, **48**, 1321–1330.
43 P. Cañizares, J. García-Gómez, I. Fernández de Marcos, M. A. Rodrigo and J. Lobato, *J. Chem. Educ.*, 2006, **83**, 1204.
44 W. Jud, C. O. Kappe and D. Cantillo, *Chem.: Methods*, 2021, **1**, 36–41.
45 J. Martin, K. Schafner and T. Turek, *Energy Technol.*, 2020, **8**, 2000522.
46 J. R. Selman and C. W. Tobias, in *Advances in Chemical Engineering*, ed. T. B. Drew, G. R. Cokelet, J. W. Hoopes and T. Vermeulen, Academic Press, 1978, vol. 10, pp. 211–318.
47 J. Hereijgers, J. Schalck and T. Breugelmans, *Chem. Eng. J.*, 2020, **384**, 123283.
48 C. Ponce de León, C. T. J. Low, G. Kear and F. C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 1261–1270.
49 J. A. Hondred, Z. T. Johnson and J. C. Claussen, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 11376–11388.
50 A. Qamareen, M. A. Ansari and S. S. Alam, *Chem. Eng. Process.*, 2022, **176**, 108945.
51 A. Gigras and S. Pushpavanam, *Microfluid. Nanofluid.*, 2008, **5**, 89–99.
52 N. Nivedita, P. Ligrani and I. Papautsky, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 44072.
53 J. Son and H. Lee, *Micromachines*, 2020, **11**, E843.
54 D. R. Gabe and D. J. Robinson, *Electrochim. Acta*, 1972, **17**, 1129–1137.
55 L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson and M. Rihovsky, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**, 342.

Open Access Article. Published on 13 April 2023. Downloaded on 12/15/2024 11:19:44 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

56 M. Griffiths, C. P. de León and F. C. Walsh, *AIChE J.*, 2005, **51**, 682–687.
57 C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, **23**, 38–43.
58 D. J. Schmitt and S. G. Kandlikar, in *International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, 2005, vol. 41855, pp. 281–289.
59 R. Goovaerts, W. Smits, G. Desmet, J. Denayer and W. De Malsche, *Chem. Eng. J.*, 2012, **211–212**, 260–269.
60 C. J. Brown, F. C. Walsh and D. Pletcher, *Chem. Eng. Res. Des.*, 1995, **73**, 196–205.
61 L. Wu, L. F. Arenas, J. E. Graves and F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 043505.
62 R. C. D. Brown, *Chem. Rec.*, 2021, **21**, 2472–2487.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

pubs.acs.org/journal/ascecg

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

Research Article

Drinking Water Electrochlorination in a Single-Pass Biomimetic Flow Cell with Zero Salt Dosing

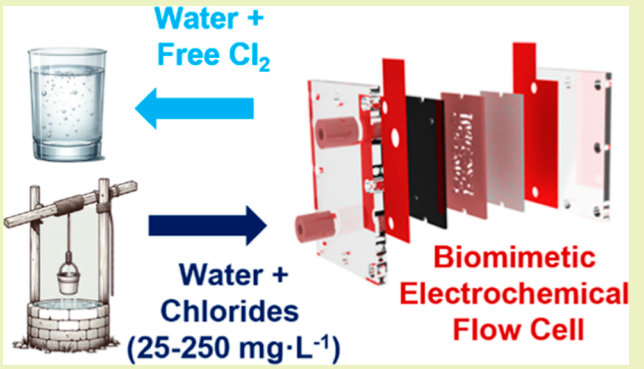
Inmaculada García-López,* Luis Fernando Arenas, Jonas Hereijgers, Vicente Ismael Águeda, and Amalio Garrido-Escudero

Cite This: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2024, 12, 3130−3141

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Electrochlorination is an efficient and cost-effective treatment technique to provide safe drinking water in remote locations. Commercial electrochlorinators normally rely on the replenishment of salts to generate the disinfectant. In this work, a novel undivided electrochemical flow cell with affordable electrode materials (graphite and stainless steel) is proposed, simulating the chlorides naturally present in groundwater sources (25−250 mg·L^{-1}). The biomimetic 3D-printed flow field allows to generate chlorine in a single pass with residence times lower than 1 min. Parameters controlling the electrochlorination are evaluated through a definitive screening design and include applied current, flow rate, and concentration of ions, such as chloride, sulfate, bicarbonate, and calcium. The main factors influencing free chlorine are chloride concentration, applied current, and water inlet flow rate. These significant parameters are further studied and optimized in a Box−Behnken design, obtaining free chlorine concentrations higher than 0.5 mg·L^{-1} in all evaluated chloride concentrations, with a maximum of 3.70 mg·L^{-1} for the most favorable conditions. The optimal conditions for achieving the minimum specific energy consumption (SEC) while maximizing chlorine production were identified at a chloride concentration of 250 mg·L^{-1}, operating with a flow rate of 400 mL·h^{-1} and applying a current of 35.5 mA. This setup resulted in the lowest observed SEC of 0.59 Wh·mg FC^{-1}. The favorable results for electrochlorination in this type of cell open up the possibility for scale-up, allowing processing at higher drinking water flow rates.



KEYWORDS: *3D printing, electrochemical water treatment, differential growth, free chlorine, nature-inspired, water disinfection*

Downloaded via 89.128.38.169 on March 7, 2024 at 23:39:37 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

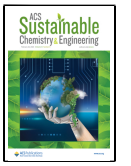
1. INTRODUCTION

Access to clean and safe drinking water is a fundamental human right, and it is a crucial component for the socioeconomic development of a community. However, the lack of clean drinking water in developing countries remains a significant problem, especially in rural areas, due to inadequate infrastructure, missing technical skills, or a lack of access to chemical products and electricity.[1,2] Although diseases like cholera, dysentery, typhoid, and polio can be spread by polluted drinking water, it is presently estimated that over 2 billion people consume polluted water, which results in about 485,000 fatalities yearly from diarrhea alone.[3,4]

Point-of-use (POU) treatment techniques are frequently examined as alternatives in areas where centralized drinking water treatment is difficult to implement. These have been demonstrated to be effective at removing microorganisms and have successfully reduced diarrhea occurrences.[5−7] Among the most widespread POU treatments, chlorine has long been a preferred disinfectant for water disinfection because it eliminates a wide spectrum of waterborne pathogens at low operating costs.[8−10] Besides, chlorination guarantees effectiveness in both primary and secondary disinfection, removing microorganisms not only at the point of treatment but also during water delivery to the point of use. However, conventional chlorination also has some drawbacks, such as the handling of concentrated hypochlorite solutions or the need for a chemical supply chain.[10,11] The latter can be particularly problematic in some developing countries or during emergency situations because the distribution network for bulk chemical commodities can be unreliable while access to remote locations is often difficult.[6,12]

Electrochlorination has been implemented in recent decades because of its benefits over traditional chlorination as the chlorine can be generated on-site. This reduces the reliance of the system on transportation and storage, boosting its

Received: October 29, 2023
Revised: January 24, 2024
Accepted: January 26, 2024
Published: February 14, 2024



© 2024 The Authors. Published by American Chemical Society

flexibility and adaptability,[13] and contributes to the sustainability of the water treatment process. Moreover, electrochlorination can maintain residual disinfection in stored water, and the amount of disinfectant produced can be adjusted according to the on-site demand, making this mode of disinfection easier to operate.[14] Besides, recent studies revealed an increased inactivation efficiency of in situ electrochlorination over conventional chlorination.[15]

To generate chlorine electrochemically, an electric current must be applied to the electrodes in a chloride-containing solution by using divided or undivided flow reactors. The applied electricity may be provided from renewable sources, such as solar or wind, making this technology even more sustainable and portable.[16,17] The main reactions that take place during the electrochlorination process are described in eqs. 1−4.[18,19] The term "free chlorine (FC)" refers to the sum of solvated chlorine gas (Cl_2), hypochlorous acid (HOCl), and hypochlorite ion (OCl^-).[20] According to the speciation diagram,[21] the equilibrium between Cl_2−HOCl−OCl^- is governed by the pH of the solution. By analyzing the pH level, it is possible to theoretically determine the concentration ratios of all three species for any specific pH of the solution.

Anode

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- (E^\circ = +1.36\ V \text{ vs SHE}) \quad (1)$$

Bulk

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \quad (2)$$

$$HOCl \leftrightarrows OCl^- + H^+ (pK_a = 7.5 \text{ at } 25^\circ C) \quad (3)$$

Cathode

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 (E^\circ = -0.83\ V \text{ vs SHE}) \quad (4)$$

The electrochemical production of active chlorine involves several factors, such as the kind of electrochemical reactor used (whether it is a divided or undivided cell, the distance between electrodes, etc.), the type of anode material, the operational conditions such as temperature and pH, the applied current or potential, the flow rate and fluid dynamics, as well as the chloride concentration.[22] The material used for the anode plays a crucial role in determining the efficiency of active chlorine generation and avoiding unwanted reactions such as oxygen evolution. Anodes made from iridium and ruthenium oxides, known as active anodes, generally yield better results in producing active chlorine than nonactive anodes made from materials like tin dioxide and lead dioxide.[23] Previous studies with these types of anodes reported levelized costs (LC) of water treatment of 0.815 $\$\cdot m^{-3}$ for the electrochemical system (grid connected) and 0.777 $\$\cdot m^{-3}$ for the system supplied by solar panels versus 0.789 $\$\cdot m^{-3}$ for the chemical system for a chlorine dose of 1.75 $mg\cdot L^{-1}$.[15] The LC for the electrochemical and chemical systems is very close to their application, depending more on convenience. Graphite is, however, a cost-effective choice for electrochlorination in the least developed countries due to its affordability and accessibility compared to more efficient yet expensive anode materials and its reduced probability of generating more toxic, highly oxidized chlorine compounds. Its lower cost makes the initial setup and maintenance of electrochlorination systems more financially feasible, ensuring accessibility and sustainability of water treatment solutions in resource-limited settings. The capital expenditure associated with the graphite-based system was estimated at 224 $,[24] in contrast to 500 $ of an electrochlorinator comprising Ti/RuO_2 anodes,[15] despite the fact that the processing capability of the former is an order of magnitude higher.

Most commercial electrochlorinators require high concentrations of chloride ions to produce concentrated streams of hypochlorite.[11,25] Users need to replenish NaCl, preferably of high purity, to avoid side reactions. This may imply barriers to adoption of the technology and long-term use abandonment due to the requirement of consumables.[26] However, most water sources naturally contain chloride ions, although their concentration varies significantly according to the location within a typical range of 10 to 250 $mg\cdot L^{-1}$. Because the reaction efficiency declines at low ionic and chloride concentrations, more energy is required under these conditions, and the operating electrode potentials are higher. The implementation of electrochemical flow cells is a known method for increasing the efficiency at low reagent concentrations. By decreasing the interelectrode gap, the cell resistance is reduced and the electrolyte velocity is augmented. The latter results in enhanced mass transfer to and from the electrodes, while the faster mixing of the reactants accelerates the rate of the homogeneous reaction steps, enhancing the conversion of reactants into products.[27] Furthermore, flow reactors provide increased control over the treatment process,[28] which makes it simpler to maintain a steady water quality.

In this study, a novel undivided, filter-press-type electrochlorinator based on a biomimetic flow field is proposed. Indeed, the geometry of the flow field has a strong influence on the mass-transfer performance of a flow cell and therefore its productivity and energy use.[29] The main novelty of this work lies in the application of biomimetic differential growth patterns[30,31] to an electrochlorination system operating at low chloride concentrations. This biomimetic flow field design was developed in our previous work,[32,33] where it demonstrated improvement in the overall electrochemical mass-transfer performance in electrochemical flow cells by increasing radial mixing[32] while maintaining an overall plug flow behavior. The pressure drop was measured and found to be similar to typical values for laboratory electrochemical cells and was therefore manageable.[33] Moreover, the total conversion in flow reactors depends on the length of the electrode channel, which is another advantage of the biomimetic geometry as a long channel can be folded into a small surface. As the adoption of these types of devices can be affected by the cost of the system, the tested electrode materials were inexpensive graphite and stainless-steel. This electrochemical reactor operates in single-pass mode and is intended for low chloride concentrations for on-site, domestic, emergency, or portable applications.[34,35] The manufacture of the intricate biomimetic flow field is enabled by fast prototyping by using accessible resin stereolithography (SLA) 3D printing.

The experiments were performed according to the design of experiments (DOE) methodology.[36] This allows us to plan, conduct, and analyze experiments to obtain the maximum information on a system with the minimum number of runs. This was preceded by using definitive screening design (DSD) to select the parameters that have the largest influence on FC generation.[37] Once these variables were selected, an optimization study was carried out with response surface optimization, specifically the Box−Behnken design.[38]

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

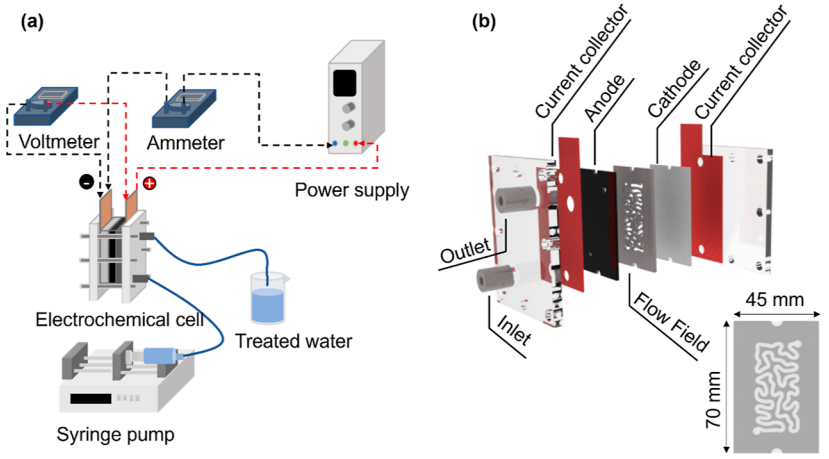


Figure 1. Experimental arrangement. (a) Flow system and instrumentation. (b) Electrochemical flow cell assembly.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Reagents and Analysis. The electrolyte for each experiment was prepared by diluting NaCl into distilled water to obtain variable chloride concentrations, simulating typical compositions in groundwater. The influence of the presence of various other ions in water on electrochlorination was also investigated. The substances used in this study, including NaCl, Na_2SO_4, $NaHCO_3$, and $Ca(OH)_2$, were reagent grade (Sigma-Aldrich, Germany) and used with no further purification. It was confirmed that the initial pH of all solutions was approximately 7 by using a METRIA M21 pH-meter (Labbox, Spain), as pH in drinking water should fall between the values of 6.5 and 8.5.[39] This parameter has a significant influence on the speciation of FC in a water dilution system. In acidic conditions, the predominant species is hypochlorous acid (HOCl), while in basic conditions the predominant species is the hypochlorite ion (OCl^-).[11]

The concentration of FC in the treated water was determined using the DPD (*N*,*N*-diethyl-*p*-phenylenediamine) standard method (4500-Cl G) in a PoolLab 1.0 photometer (Water-I.D., Germany), measuring in a range of 0.00 to 6.00 $mg{\cdot}L^{-1}$. For this, a DPD 1 photometer test tablet reagent (Lovibond, Germany) was added to each 10 mL water sample. DPD reacts with FC in water, changing the color from colorless to pink, and the color intensity corresponds to the concentration of available chlorine. The resulting color change was measured at a wavelength of 546 nm. The analysis was performed immediately after the samples. The FC in all of the experiments was measured in duplicate, and the average value was reported.

2.2. Electrochemical Cell and Experimental Setup. The experimental configuration used in this study is represented in Figure 1a. A volume of 60 mL of water for each experiment was dispensed through a syringe pump (KD Scientific, USA) in a flow rate range of 100−400 $mL{\cdot}h^{-1}$. The pump was coupled to the inlet Luer-lock connector (em-Technik, Germany) in the flow cell by PEEK tubing (1/4″). The treated water was collected in a 100 mL flask, from where 10 mL samples were taken for each FC analysis. Before starting a new experiment, the electrochemical reactor was rinsed with a minimum amount of 100 mL of distilled water and then washed with 60 mL of test solution. The current was supplied to the electrodes of the flow cell by a power source (RCE, Italy) capable of delivering a current of up to 10 A. The acrylic polymer plates, bolts, and current collectors of the cell are similar to the design by Martin et al.[40] The anode of the cell was connected to the positive terminal of the power supply and the cathode to the negative one through 0.5 mm planar copper current collectors. Graphite was used as the anode (active electrode surface: 616 mm^2; Eisenhüt, Germany), and stainless steel 304 was used as the cathode (active electrode surface: 616 mm^2; Gust. Alberts GmbH, Germany). Two digital multimeters (OW15E, OWON) measured the cell current and voltage continuously during the trials. The experiments were conducted at room temperature, approximately 22 °C.

As shown in Figure 1b, the main component of the flow cell is a biomimetic flow field (2 mm interelectrode gap). The flow field was designed parametrically with the software Rhinoceros and its plugin Grasshopper, according to the procedure described in our previous publications.[32,33] The model was 3D printed by stereolithography (Anycubic Photon Mono, Anycubic), using an ABS-like photopolymerizable resin (Anycubic). The residual resin was cleaned after printing with isopropyl alcohol (>99 wt %; Höfer Chemie, Germany). Finally, the flow field was subjected to a 405 nm light source for 120 s to finish the curing process. This ABS-like material has sufficient flexibility to maintain water tightness, so it avoids the use of additional sealing materials. A leakage test at the maximum flow rate was conducted on the flow cell before the experiments.

2.3. Selection of Significant Variables. The electrochlorination process is affected by many variables. The preliminary selection of the factors for the screening design was based on preliminary experiments combined with a literature review. In total, six variables ($k = 6$) were chosen, including x_1, applied current, x_2 inlet water flow rate, and x_3, x_4, x_5, and x_6, which correspond to Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, and Ca^{2+} concentrations, respectively. These ions were identified as the most abundant in typical groundwater.[41] Different DOE approaches have been utilized to understand the impacts of several factors in water disinfection processes.[42] In this case, a DSD was used to evaluate the influence of the chosen parameters on FC production. DSD is a novel three-level DOE (coded as −1, 0 + 1) that offers advantages over standard screening designs, as it allows for the estimation of main effects as well as some second-order interactions and quadratic terms with a small number of runs, such as in refs 43,44. Table 1 indicates the nomenclature for each variable as well as the levels for the experiment in coded and uncoded units.

The selection of high- and low-level values for current and flow rate is based on preliminary experiments. For the concentration of ions, the maximum and minimum correspond to the threshold values of Secondary Drinking Water Standards[45] or the lowest typical values in

Table 1. Factors with Coded and Uncoded Levels for DSD for the Electrochlorination Process.

factor	description	unit	level		
			−1	0	+1
x_1	$[Cl^-]$	$mg{\cdot}L^{-1}$	25	137.5	250
x_2	$[SO_4^{2-}]$	$mg{\cdot}L^{-1}$	50	150	250
x_3	$[HCO_3^-]$	$mg{\cdot}L^{-1}$	50	150	250
x_4	$[Ca^{2+}]$	$mg{\cdot}L^{-1}$	10	42.5	75
x_5	flow rate	$ml{\cdot}h^{-1}$	100	250	400
x_6	current	mA	30	55	80

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

groundwater, respectively. The total number of performed runs (N) depends on the number of variables (k) and corresponds to eq 5:

$$N = 2k + 1 \quad (5)$$

The relationship between the variables and the response may imply second-order interactions, according to eq 6

$$y_1 = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

where y_1 indicates the measured response of active chlorine concentration, x_i and x_j are independent variables, b_0 is the offset term, b_i is the coefficient of linear parameters, b_{ij} is the coefficient for the interaction between parameters, and b_{ii} is for the interaction of quadratic terms.

The suitability of the model was evaluated through the analysis of variance (ANOVA). The R-Square value (R^2), the adjusted R-Square value (R^2adj), the predicted R-Square value (R^2pred), and the F-static for the investigated parameters were used to determine the accuracy and statistical fitness of the proposed model. The statistical significance of all model parameters was determined using a probability value of 0.05 with a 95% confidence level. The regression assumptions were verified using different diagnostic techniques, such as a graphical comparison of the predicted and experimental values, a normal probability plot of the studentized residuals, a continuous search for errors in the studentized residuals vs predicted plot, and a Box−Cox plot to determine whether power transformations were necessary.[46] Minitab 19 (Minitab, USA) software was used to evaluate the data and provide a statistical model.

2.4. Response Surface Methodology. Response surface methodology (RSM) encompasses optimization techniques aimed at adjusting the levels of factorial variables in order to achieve a desired maximum or minimum response value. The most significant parameters of the electrochlorination process obtained in the screening design described above were thus subjected to optimization. A Box−Behnken response surface design was implemented.[47] This allows to evaluate each variable over three levels with equally spaced values (coded as −1, 0, +1) but avoids the corners of space and combining central and extreme levels.[48] The Box−Behnken design enables the estimation of first- and second-order interactions with a lower number of runs than central composite designs.[49] The number of experiments required (N) is calculated according to eq 7:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (7)$$

where k is the number of variables studied, and C_0 is the central point repetitions with response surface curves. The model for FC concentration prediction can be described as a second-order regression equation (eq. 8):

$$y' = b_0' + \sum b_i' x_i + \sum b_{ii}' x_i^2 + \sum b_{ij}' x_i x_j \quad (8)$$

Here, y' is the response value for the response surface optimization, x_i and x_j are independent variables, b_0 is the offset term, b_i is the coefficient of linear parameters, b_{ij} is the coefficient for the interaction between parameters, and b_{ii} is for the interaction of quadratic terms.[50]

Another important parameter in electrolytic processes is the energy required to obtain the compound of interest. In each of the experiments, the cell voltage supplied by the power source was measured with a multimeter equipped with a data logger. As the voltage oscillated during the experiment, average values were taken for the power consumption calculation. There are different ways to report the energy consumption in electrochemical water treatments such as current efficiency. In this study, the specific energy consumption, (SEC) (eq. 9) was considered:[26]

$$\mathrm{SEC} = \frac{iu}{Q\Delta C} \quad (9)$$

where i is the applied current (A), u is the cell voltage (V), Q is the water inlet flow rate ($L{\cdot}h^{-1}$), and ΔC is the concentration difference of FC ($mg{\cdot}L^{-1}$).

3. RESULTS

3.1. Selection of Significant Variables. Table 2 displays a matrix with the experimental conditions for the six variables in the screening design. In total, 13 runs with randomized order were carried out for measuring the concentration of FC.

Table 2. DSD experimental design matrix of six variables controlling the FC response.

	uncoded factor level						response
run	x_1 = $[Cl^-]$	x_2 = $[SO_4^{2-}]$	x_3 = $[HCO_3^-]$	x_4 = $[Ca^{2+}]$	x_5 = flow rate	x_6 = applied current	free chlorine
	$mg{\cdot}L^{-1}$	$mg{\cdot}L^{-1}$	$mg{\cdot}L^{-1}$	$mg{\cdot}L^{-1}$	$ml{\cdot}h^{-1}$	mA	$mg{\cdot}L^{-1}$
1	250.0	250	50	10.0	400	55	0.94
2	25.0	250	50	42.5	100	80	0.42
3	137.5	50	50	10.0	100	30	0.76
4	250.0	150	250	10.0	100	80	3.70
5	137.5	150	150	42.5	250	55	0.86
6	137.5	250	250	75.0	400	80	0.83
7	25.0	50	150	10.0	400	80	0.41
8	25.0	150	50	75.0	400	30	0.10
9	250.0	50	50	75.0	250	80	3.17
10	250.0	250	150	75.0	100	30	1.80
11	250.0	50	250	42.5	400	30	0.70
12	25.0	250	250	10.0	250	30	0.05
13	25.0	50	250	75.0	100	55	0.45

A normal probability plot of the FC results was established to verify whether the data fulfilled the assumption of normality. As the data was not normally distributed, the skewed data was converted into normal data using the Box−Cox transformation, depending on the power parameter (λ).[51] The optimal λ was found to be 0.20 (Supporting Information, Figure S1).

Table 3 presents the ANOVA results with a confidence level of 95%. The terms DF, Adj SS, and Adj MS indicate the total degrees of freedom, the adjusted sums of squares, and the adjusted mean squares, respectively. *F-value* is the statistic test used to determine whether any term in the model is associated with the response. The *P-value* is the probability that measures evidence against the null hypothesis. The value of the determination coefficient (R^2 = 0.9725) indicates that 97.25% of the variability in the FC response was explained by the model. The value of the adjusted determination

Table 3. ANOVA results for the FC response in the DSD study.[a]

source	DF	adj SS	adj MS	*F*-value	*P*-value
model	6	0.579014	0.096502	35.31	0.000
linear	6	0.579014	0.096502	35.31	0.000
x_1 = $[Cl^-]$	1	0.391125	0.391125	143.10	0.000
x_2 = $[SO_4^{2-}]$	1	0.013994	0.013994	5.12	0.064
x_3 = $[HCO_3^-]$	1	0.000503	0.000503	0.18	0.683
x_4 = $[Ca^{2+}]$	1	0.004826	0.004826	1.77	0.232
x_5 = flow rate	1	0.055930	0.055930	20.46	0.004
x_6 = current	1	0.112636	0.112636	41.21	0.001
error	6	0.016400	0.002733		
total	12	0.595414			

[a] R^2 = 97.03%; R^2-adj = 91.69%; R^2-pred = 55.20%.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

coefficient (R^2_{adj} = 0.9449) was close to the determination coefficient, demonstrating high significance in the model. Based on the regression analysis, the equation was adjusted to the empirical data, as shown in eq 10:

$$FC^{0.20} = 0.6236 + 1.758\cdot10^{-3}x_1 - 3.74\cdot10^{-4}x_2 - 7.1\cdot10^{-5}x_3 + 6.76\cdot10^{-4}x_4 - 4.99\cdot10^{-4}x_5 + 4.25\cdot10^{-3}x_6 \quad (10)$$

The most significant variables were the initial concentration of chlorides (p = 0.000), the applied current (p = 0.001), and the water flow rate (p = 0.004) because the p-values are less than the significance level of 0.05. A graphical representation of these results is also shown in a Pareto plot (Figure 2a). Runs 4

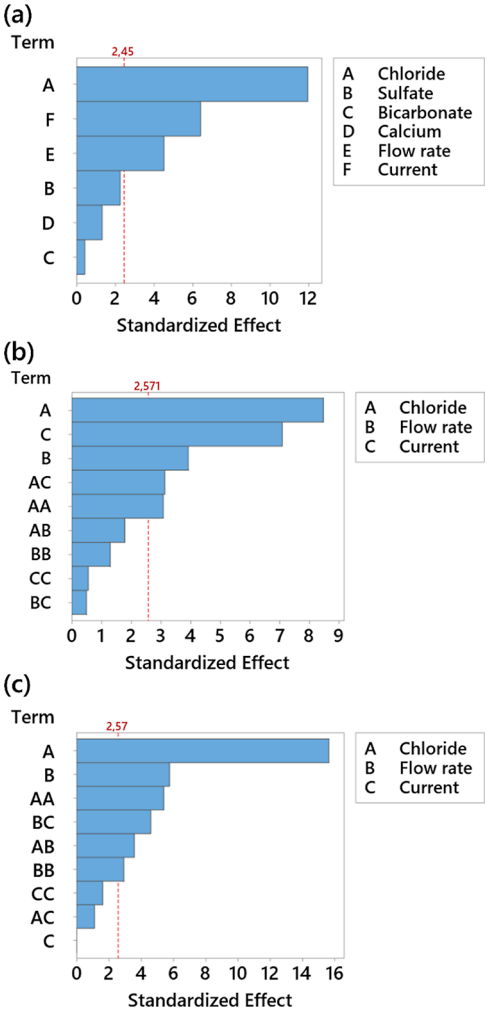


Figure 2. Pareto plot standardized effects. (a) FC in the DSD, (b) FC in the Box–Behnken design, and (c) SEC responses in the Box–Behnken design.

and 9 resulted in the maximum chlorine concentration corresponding to the high chloride concentrations of 250 mg·L^{-1} and high applied currents of 80 mA. In the observed experimental conditions, the roles of variables such as sulfate, bicarbonate, and calcium concentrations, as well as flow rates, were comparatively secondary in influencing the system's performance relative to the more pronounced effects of chloride ion concentration and applied current. The rate of the chlorine synthesis step is determined by the availability of chloride ions at the anode surface, hence higher chloride concentrations improve chlorine production.[25,52,53] Moreover, the conductivity of the solution is increased at a higher chloride concentration, decreasing the ohmic drop in the solution. Increasing the applied current also increases the amount of product during electrochlorination. Higher applied current enhances the electron-transfer rate, too, increasing chorine production below the limiting current region. Finally, reducing the water flow rate increases the residence time and the opportunities for the chloride ions to convert at the anode. At higher flow rates, the residence time of water in the electrochemical cell is reduced. This shorter contact time between the water and the electrodes may lead to insufficient interaction for complete chlorine generation. This effect was also reported in previous studies.[54,55] These trends are represented in a main effects plot (Supporting Information, Figure S2). The results of these experiments are in agreement with previous studies.[56,57] These variables were selected for further optimization study.

Even though the concentration of nonelectroactive ions is not significant in this model, their presence in water cannot be avoided and could decrease the total chlorine generation at the anode. These ions increase the conductivity of the solution, but it has been reported that nonelectroactive ions compete with the transfer of chloride ions inside the electrical double layer (EDL).[58] Polyvalent ions, such as sulfates, occupy a position in the EDL prior to monovalent ions, such as chlorides, as they have faster migration rates, obstructing access to chloride ions. In previous studies, a molar ratio concentration of nonelectroactive ion/chloride ion equal to 0.25 showed 75% inhibition over active chlorine production.[59] In this work, any possible inhibition effects by the non-electroactive ions are implicit in the regression for the chosen typical water source compositions.

Previous studies reported that electro-oxidation occurring at the anode can result in the production of chlorine radicals ($Cl^{\bullet}$) and dichloride radicals ($Cl_2^{\bullet-}$) through the interaction of sulfate radicals with chloride ions (Cl^-).[60] The presence of other species such as persulfate ($S_2O_8^{2-}$) or radicals like sulfate ($SO_4^{\bullet-}$), and carbonate ($CO_3^{\bullet-}$), especially when their respective anions are present,[61,62] has also been reported.

On the other hand, the presence of magnesium and calcium ions at low concentrations can eventually generate a precipitate at the cathode. It has been reported that $Ca(OH)_2$ deposits inhibit, in particular, hypochlorite production.[63] Naturally, cathodic precipitates can be removed physically or chemically by cleaning the cell when they become detrimental.

3.2. RSM. Once the most significant variables were selected in the preliminary screening, a Box–Behnken design was implemented to determine the optimal operation regions in terms of FC generation and energy consumption. Table 4 shows the Box–Behnken experimental design (15 runs) with the three most significant parameters (chloride, flow rate, and applied current) from the screening design. The concentrations of SO_4^{2-}, HCO_3^-, and Ca^{2+} were constant, with the following values: 150, 150, and 42.5 mg·L^{-1}, respectively. These values correspond to the average concentrations tested in the preliminary screening design.

According to the normal probability plot, the FC response was normally distributed and the variances were homogeneous. Thus, a data transformation was not required. On the contrary, the SEC response was converted using the Box–Cox power

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

Table 4. Experimental matrix of Box–Behnken design, including FC production and SEC.

run	x_1 = [Cl^-]	x_5 = flow rate	x_6 = current	FC	SEC
	$mg·L^{-1}$	$ml·h^{-1}$	mA	$mg·L^{-1}$	$Wh·mg\ FC^{-1}$
1	25.0	400	55	0.120	9.84
2	137.5	250	55	1.500	0.90
3	137.5	250	55	1.765	0.77
4	250.0	100	55	3.100	1.18
5	25.0	250	80	0.350	10.28
6	137.5	100	30	1.440	1.23
7	25.0	100	55	0.395	14.30
8	137.5	400	30	0.315	1.41
9	250.0	250	30	1.000	0.65
10	25.0	250	30	0.210	3.99
11	137.5	100	80	3.400	2.51
12	250.0	250	80	3.200	0.67
13	137.5	250	55	1.600	0.77
14	137.5	400	80	2.600	0.58
15	250.0	400	55	1.650	0.42

parameter equal to −0.5 (Supporting Information, Figure S3). Table 5 represents the ANOVA for the two responses in the Box–Behnken design. For the FC response, the three independent variables, i.e., the quadratic term of chloride concentration and the interaction between chlorides and applied current, were statistically significant ($p < 0.05$). These results are also represented in a Pareto plot (Figure 2b). As the p-value > α, the lack-of-fit is not statistically significant. The R^2 value indicates that the empirical model can be applied to foresee the FC values with 97.03% confidence. The adjusted R^2 was 0.9169. In the case of the SEC, the linear terms of chloride concentration and flow rate were statistically significant, as well as its quadratic terms and the interactions between chlorides and flow rate and the flow rate and current (Figure 2c). The lack-of-fit was also not statistically significant. The R^2 value was 98.59%, and the R^2-adj value was 96.06%. Parity plots for both FC and SEC responses of the observed against predicted responses are shown in Figure 3. The regression equations correspond to eqs. 11 and 12:

$$FC = 0.74 + 0.014\,x_1 - 6.8\cdot10^{-3}\,x_5 - 0.0145\,x_6 - 4.2\cdot10^{-5}\,x_1x_1 + 1\cdot10^{-5}\,x_5x_5 + 1.53\cdot10^{-4}\,x_6x_6 - 1.7\cdot10^{-5}\,x_1x_5 + 1.8\cdot10^{-4}\,x_1x_6 + 2.2\cdot10^{-5}\,x_5x_6 \quad (11)$$

$$-SEC^{-0.5} = -0.384 - 5.83\cdot10^{-3}\,x_1 + 6\cdot10^{-5}\,x_5 + 2.6\cdot10^{-3}\,x_6 + 1.8\cdot10^{-5}\,x_1x_1 + 5\cdot10^{-6}\,x_5x_5 + 1.08\cdot10^{-4}\,x_6x_6 - 8\cdot10^{-6}\,x_1x_5 - 1.6\cdot10^{-5}\,x_1x_6 - 4.9\cdot10^{-5}\,x_5x_6 \quad (12)$$

The relationship between the independent variables and the FC response, holding the chloride concentration, is represented by the three-dimensional plots and two-dimensional contour plots (Figure 4). The graphs indicate that the chlorine generation increases gradually with increasing the chloride concentration and applied current while decreasing when increasing the flow rate, as predicted in the screening design [also shown in Supporting Information, Figures S4(a) and S5(a)]. The WHO chlorination guidelines indicate FC residuals of at least 0.5 $mg·L^{-1}$ throughout the distribution system and at least 0.2 $mg·L^{-1}$ at the point of delivery for piped infrastructure. In the case of residential POU water treatment, the residual should be larger than 0.2 mg/L but not greater than 2.0 $mg·L^{-1}$,[64] normally not exceeding 1 $mg·L^{-1}$.[65] Higher chlorine doses affect water taste and odor and can make people averse to drinking chlorinated water.[66] According to studies on the taste of chlorinated water, users will refuse to drink chlorinated water above a particular concentration threshold due to the unpleasant taste.[67] Then, the operation conditions (applied current and flow rate) for the electrochlorination cell should be established for chlorine generation higher than 0.2 $mg·L^{-1}$ but below 2.0 $mg·L^{-1}$ according to Figure 4 for drinking water.

Table 5. ANOVA results for the FC and SEC responses in the Box–Behnken design.[a]

	FC					SEC				
source	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
model	9	176.025	195.583	18.15	0.003	9	223.748	0.24861	38.90	0.000
linear	3	148.375	494.585	45.91	0.000	3	177.657	0.59219	92.67	0.000
x_1 = [Cl^-]	1	77.520	775.195	71.95	0.000	1	156.352	156.352	244.67	0.000
x_5 = flow rate	1	16.653	166.531	15.46	0.011	1	0.21305	0.21305	33.34	0.002
x_6 = current	1	54.203	542.028	50.31	0.001	1	0.00000	0.00000	0.00	0.996
square	3	13.325	0.44416	4.12	0.081	3	0.23499	0.07833	12.26	0.010
x_1^2	1	10.258	102.579	9.52	0.027	1	0.18715	0.18715	29.29	0.003
x_5^2	1	0.1814	0.18143	1.68	0.251	1	0.05538	0.05538	8.67	0.032
x_6^2	1	0.0336	0.03362	0.31	0.601	1	0.01679	0.01679	2.63	0.166
2-way interaction	3	14.325	0.47749	4.43	0.071	3	0.22592	0.07531	11.78	0.011
x_1*x_5	1	0.3452	0.34516	3.20	0.133	1	0.08226	0.08226	12.87	0.016
x_1*x_6	1	10.609	106.090	9.85	0.026	1	0.00795	0.00795	1.24	0.315
x_5*x_6	1	0.0264	0.02641	0.25	0.642	1	0.13571	0.13571	21.24	0.006
error	5	0.5387	0.10774			5	0.03195	0.00639		
lack-of-fit	3	0.5029	0.16763	9.36	0.098	3	0.02718	0.00906	3.79	0.216
pure error	2	0.0358	0.01791			2	0.00477	0.00239		
total	14	181.412				14	226.944			

[a] R^2 = 97.03%; R^2-adj = 91.69%; R^2-pred = 55.20% R^2 = 98.59%; R^2-adj = 96,06%; R^2-pred = 80,37%.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

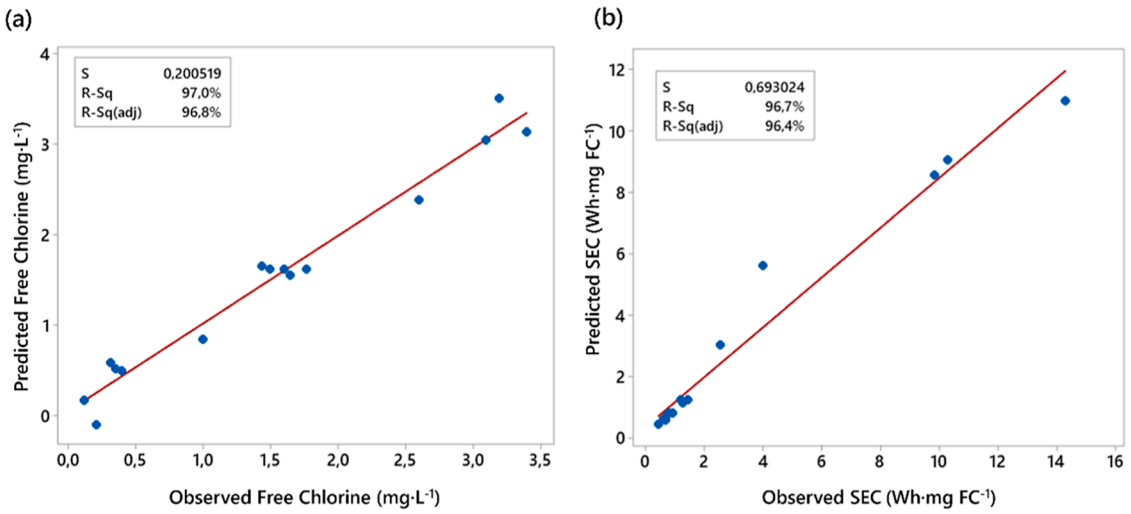


Figure 3. Parity plot in the Box–Behnken design. (a) FC and (b) SEC responses.

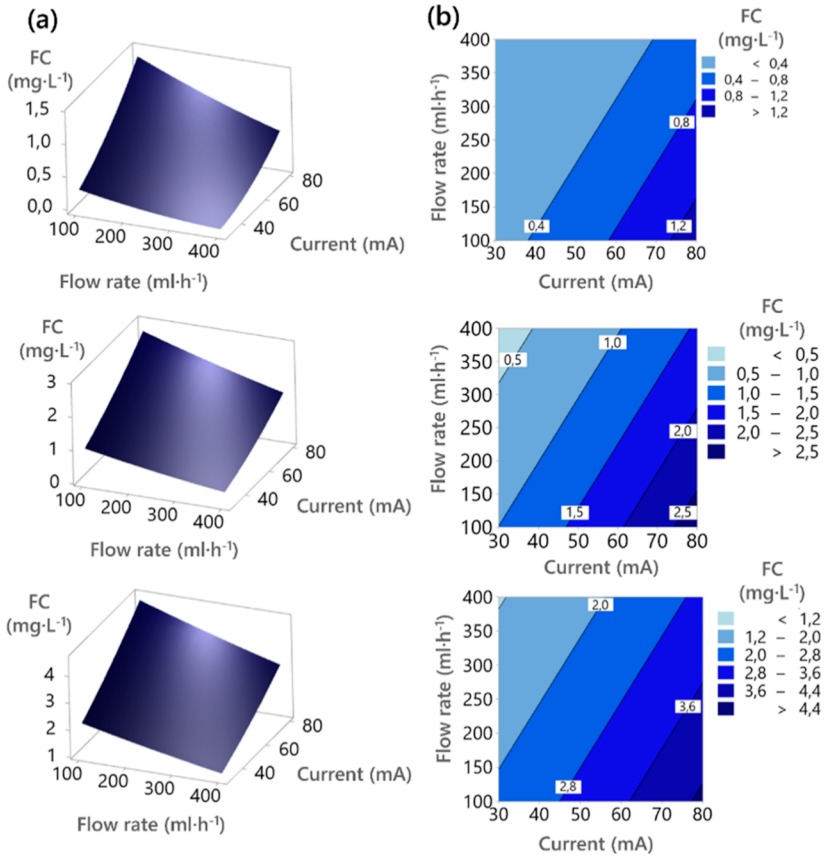


Figure 4. FC generation for different initial chloride concentrations; from top to bottom: $[Cl^-]$ = 25, 137.5 and 250 mg·L^{-1}, respectively. (a) 3D surface plot and (b) 2D contour plots.

Both applied current and flow rate also play an important role in the generation of electrochlorination byproducts, such as chlorate (ClO_3^-) and perchlorate (ClO_4^-). Chloride ions can suffer oxidation to produce higher oxychlorine species, as per eq 13:[68]

$$Cl^- \rightarrow OCl^- \rightarrow ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_4^- \quad (13)$$

According to previous studies, the concentration of both species increases by increasing the electrolysis time and for high overpotentials. Indeed, these factors increase the possibility of the active chlorine species to be oxidized.[69] Studies suggest that the decomposition of hypochlorite follows a second-order reaction, so that the formation of chlorate and perchlorate are increased by higher concentrations of hypochlorite.[70,71] It has also been proposed that the chloride concentration in the solution has an effect on chlorate formation.[72] In this study, the maximum applied current density was 129.4 versus 1500 A·m^{-2}, one order of magnitude lower than the currents reported in the first mentioned study.[69] The longest electrolysis time in this single pass flow cell is 44.3

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130–3141

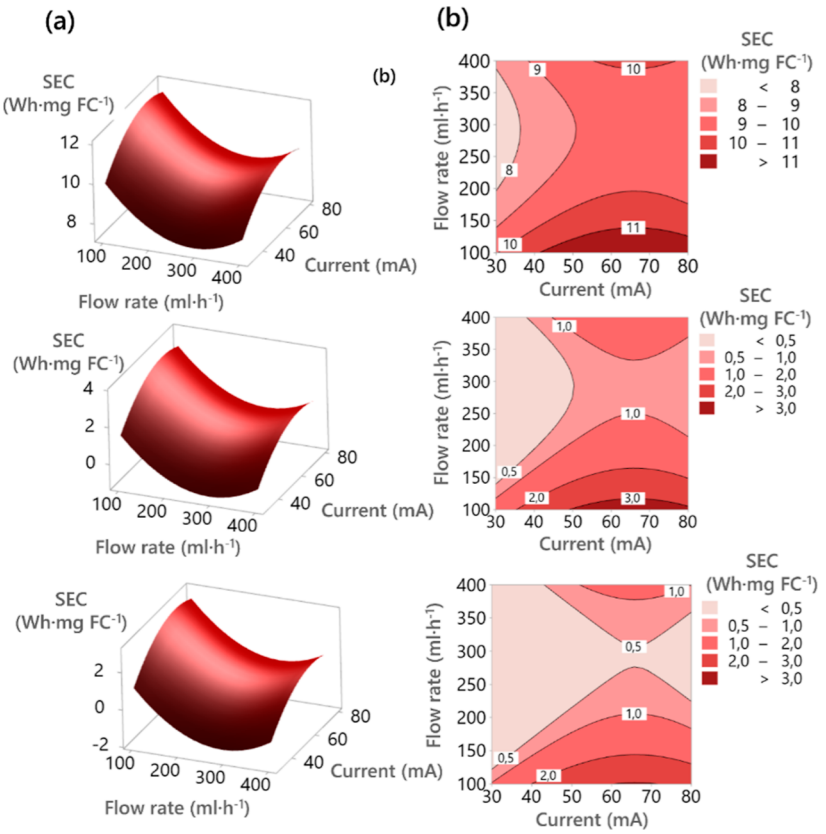


Figure 5. SEC for different initial chloride concentrations, from top to bottom: $[Cl^-]$ = 25, 137.5, and 250 mg·L^{-1}, respectively. (a) 3D surface plot and (b) 2D contour plots.

s, corresponding to the lower flow rate, which is typically lower than the electrolysis time for a batch reactor or flow reactor in recirculation mode. Moreover, both the initial chloride concentration and FC species were kept low during the experiments. For these reasons, the formation of significant amounts of chlorate and perchlorate is not expected with the proposed electrochemical reactor configuration.

Figure 5 presents the 3D and 2D contour plots for the SEC values for each initial chloride concentration, considering the variations in the applied current and flow rate. The interaction between flow rate and applied current was indicated by a saddle point. This corresponds to the inflection point between a relative maximum and a relative minimum.[50] The main effects and interaction plots are also represented in Supporting Information, Figures S4(b) and S5(b). The SEC ranged from 0.42 to 14.30 Wh·mg Cl_2^{-1} generated, depending mainly on the chloride concentration in water.[25] Assuming that the desired chlorine concentration in drinking water was 0.5 mg·L^{-1}, the energy consumption per cubic meter treated would be 0.21 to 7.15 kWh·m^{-3}. When the ionic conductivity diminishes, the corresponding solution resistance of the system increases, resulting in an increase in the voltage when it is operated at a constant electrical current. This decrease in current consequently leads to reduced production of oxidants.[73]

The reported energy consumption for electrochlorination varies considerably depending on the operating conditions and type of electrochlorination system. Studies on electrochlorination have documented a broad range from 0.01 to 100 kWh·m^{-3}, for achieving 2 mg·L^{-1} of chlorine concentration.[74] For instance, the Zappi cell (with platinum-clad niobium mesh anodes) in the presence of 0.01 M NaCl electrolyte consumed approximately 6.3 kWh·m^{-3}.[75] An investigation reported lower energy consumptions of 0.0145 to 0.0159 kWh·g^{-1} of FC from chloride concentrations between 710 and 1.775 mg·L^{-1}. The authors used an undivided filter-press lab-scale electrolyzer equipped with a Ti|Ti−Ru−Ir-oxides anode and a stainless-steel cathode.[53] In another reactor configuration, including cylindrical graphite anodes and stainless steel cathodes, with a chloride concentration of 50 mg·L^{-1}, the reported energy consumption was 0.083 kWh·m^{-3} for an FC generation of 2 mg·L^{-1}.[76] The differences in energy consumption between these studies and the one reported in this study could be attributed to the differences in the anode material in the first case and the residence times employed. On the one hand, the metal oxides anodes are known to have better chlorine-generation efficiency than graphite.[77,78] On the other hand, while our cell has a continuous operation with residence times between 12 and 48 s, the above-mentioned reactors operated with recirculation with a residence time of 240 min and in batch mode with a residence time of 50 min. This variation in residence time can considerably influence chloride conversion.[25]

The higher energy demands in electrochlorination could limit its use for treating large volumes of water but remain practical for smaller applications processing only a few liters daily.[26] An economic evaluation of these smaller systems in various rural locations revealed that, in comparison to the upfront investment and other maintenance expenses, the energy costs were relatively insignificant.[79]

In order to optimize the system, the effects of operation conditions on the two responses (FC generation and SEC)

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

were studied by a composite desirability analysis. In this case, the optimization intends to minimize the SEC to produce a constant value of FC of 0.5 mg·L^{-1}. The desirability function converts an estimated response into a scale-free value called desirability. The values of desirability functions are between 0 and 1, where 0 corresponds to an undesirable response and 1 to the optimal performance of the independent factors.[80] Table 6 shows the operation conditions and response values for composite desirability analysis. The composite desirability for each chloride composition is close to 1, indicating that the operation parameters reach favorable results for the two responses. Then, the optimal flow rates are 371, 388, and 400 mL·h^{-1} and the applied current 75.8, 30.0, and 35.5 mA for chloride content of 25, 137.5, and 250 mg·L^{-1}, respectively.

Table 6. Composite Desirability Analysis Results for FC Generation at Different Initial Chloride Concentrations

x_1 = [Cl$^-$]	x_5 = flow rate	x_6 = current	free chlorine	SEC	composite desirability
mg·L^{-1}	ml·h^{-1}	mA	mg·L^{-1}	Wh·mg FC^{-1}	
25	371	75.8	0.50	5.67	0.80
137.5	388	30.0	0.58	1.17	0.96
250	400	35.5	0.50	0.59	0.99

It is important to mention that no fouling by formation of calcium or magnesium hydroxide scales was observed at the electrodes during these tests. However, hard water (with high levels of such ions) can eventually affect electrochlorination performance due to the formation of deposits on the electrode surfaces, hindering chlorine production.[81] Such cathode fouling problems are common and are typically addressed through the use of cleaning agents or mechanical methods, in addition to higher levels of mixing and turbulence in the flow cell.[81] Alternatively, the polarity of two electrodes of equal composition can be switched over time, as shown with DSA or Ebonex electrodes.[82] These types of electrodes would increase the cost of the electrochlorination system but could be considered for further applications outside of low-cost settings.

On the other hand, the concept of sustainability implies technical, environmental, technical, and social aspects. The electrochemical flow cell developed here contributes to sustainability across these dimensions. Environmentally, the cell design for efficient chlorine generation from low chloride concentrations minimizes the additional use of substances and supports renewable energy integration. Technically, the reactor is applicable in varied water compositions, demonstrating reliability in chlorine generation, scalable capacity, low complexity, reduced waste generation, and low land requirements. Socially, it aims to facilitate water disinfection in low-resource, decentralized settings, addressing public health needs. Economically, the low-cost, minimal material requirement, along with the SEC optimization, contributes to its financial feasibility and resource efficiency, aiming for a sustainable application in different contexts.

4. CONCLUSIONS

A novel electrochemical flow cell with a 3D-printed biomimetic flow field has been proposed for electrochlorination in decentralized water disinfection. A compact electrochemical reactor is enabled by the intricate channel, which favors long residence−time reactions in a reduced volume. The main advantage of this reactor is its ability to operate without the need for water recirculation or sodium chloride dosing, thanks to its combination of high mass transfer and simple design. This feature simplifies the electrochlorination process and reduces the need for additional materials and logistics commonly associated with traditional systems. In contrast, traditional electrochlorinators typically operate at high chloride concentrations, which can indeed increase the current efficiency of the system. An experimental design permitted us to establish the main factors affecting FC generation, including the concentration of several ions in water, flow rate, and applied current. Screening tests then revealed the predominant influence of chloride concentration, flow rate, and applied current. The results demonstrated the possibility of generating a suitable amount of FC for disinfection from chloride ions naturally present in source water, even at a low concentration of 25 mg·L^{-1}. The optimization of operation parameters was carried out with a Box−Behnken design, considering the SEC to generate chlorine in each experiment. The composite desirability analysis suggested optimal flow rates between 371 and 400 mL·h^{-1} and applied current 75.8−35.5 mA for chloride ion content of 25 to 250 mg·L^{-1}. These results open up the possibility of scaling-up this electrochemical cell design to treat a higher water flow rate in a single-pass and demonstrate that the cell could be used for other electrochemical processes after a selection of adequate electrode materials and operation conditions.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.3c07066.

Photograph of the experimental arrangement used in this work, Box−Cox transformation plots and main effects plots for the DSD and Box−Behnken design, and interaction plots for the Box−Behnken design (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Inmaculada García-López − *Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical and Materials Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain;* orcid.org/0000-0003-4285-3442; Email: inmgarci@ucm.es

Authors

Luis Fernando Arenas − *Research Group Applied Electrochemistry & Catalysis (ELCAT), University of Antwerp, Wilrijk 2610, Belgium*

Jonas Hereijgers − *Research Group Applied Electrochemistry & Catalysis (ELCAT), University of Antwerp, Wilrijk 2610, Belgium*

Vicente Ismael Águeda − *Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical and Materials Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain*

Amalio Garrido-Escudero − *Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical and Materials Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

(1) World Health Organization. *Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000−2017: Special Focus on Inequalities*; World Health Organization, 2019.

(2) Hossain, M. A.; Sengupta, M. K.; Ahamed, S.; Rahman, M. M.; Mondal, D.; Lodh, D.; Das, B.; Nayak, B.; Roy, B. K.; Mukherjee, A.; Chakraborti, D. Ineffectiveness and Poor Reliability of Arsenic Removal Plants in West Bengal, India. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (11), 4300−4306.

(3) Drinking-water. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water (accessed Oct 25, 2022).

(4) Kumar, M. D.; Tortajada, C. Health Impacts of Water Pollution and Contamination Assessing Wastewater Management in India Kumar, M. D., Tortajada, C., Eds.; SpringerBriefs in Water Science and Technology; Springer: Singapore, 2020, pp 23−30..

(5) Pooi, C. K.; Ng, H. Y. Review of Low-Cost Point-of-Use Water Treatment Systems for Developing Communities. *Npj Clean Water* **2018**, *1* (1), 11−18.

(6) Sobsey, M. D.; Stauber, C. E.; Casanova, L. M.; Brown, J. M.; Elliott, M. A. Point of Use Household Drinking Water Filtration: A Practical, Effective Solution for Providing Sustained Access to Safe Drinking Water in the Developing World. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (12), 4261−4267.

(7) Lindmark, M.; Cherukumilli, K.; Crider, Y. S.; Marcenac, P.; Lozier, M.; Voth-Gaeddert, L.; Lantagne, D. S.; Mihelcic, J. R.; Zhang, Q. M.; Just, C.; Pickering, A. J. Passive In-Line Chlorination for Drinking Water Disinfection: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56* (13), 9164−9181.

(8) Dandie, C. E.; Ogunniyi, A. D.; Ferro, S.; Hall, B.; Drigo, B.; Chow, C. W. K.; Venter, H.; Myers, B.; Deo, P.; Donner, E.; Lombi, E. Disinfection Options for Irrigation Water: Reducing the Risk of Fresh Produce Contamination with Human Pathogens. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2020**, *50* (20), 2144−2174.

(9) Mintz, E.; Bartram, J.; Lochery, P.; Wegelin, M. Not Just a Drop in the Bucket: Expanding Access to Point-of-Use Water Treatment Systems. *Am. J. Public Health* **2001**, *91* (10), 1565−1570.

(10) Nielsen, A. M.; Garcia, L. A. T.; Silva, K. J. S.; Sabogal-Paz, L. P.; Hincapié, M.; Montoya, L. J.; Galeano, L.; Galdos-Balzategui, A.; Reygadas, F.; Herrera, C.; Golden, S.; Byrne, J. A.; Fernández-Ibáñez, P. Chlorination for Low-Cost Household Water Disinfection - A Critical Review and Status in Three Latin American Countries. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2022**, *244*, 114004.

(11) Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M.; Kreysig, D.; Sandt, B.; Schröder, F.; Rennau, J. Electrochemical Water Disinfection Part I: Hypochlorite Production from Very Dilute Chloride Solutions. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29* (7), 859−866.

(12) Rusling, J. F. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement By Krishnan Rajeshwar (University of Texas at Arlington) and Jorge G. Ibanez (Universidad IberoAmericana). Academic Press: San Diego. 1996. $95.00. xvi + 776 pp. ISBN 0-12-576260-7. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (45), 11837.

(13) Abdul-Wahab, S. A.; Al-Weshahi, M. A. Brine Management: Substituting Chlorine with On-Site Produced Sodium Hypochlorite for Environmentally Improved Desalination Processes. *Water Resour. Manage.* **2009**, *23* (12), 2437−2454.

(14) Gusmão, I. C. C. P.; Moraes, P. B.; Bidoia, E. D. Studies on the Electrochemical Disinfection of Water Containing Escherichia Coli Using a Dimensionally Stable Anode. *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2010**, *53*, 1235−1244.

(15) Atrashkevich, A.; Alum, A.; Stirling, R.; Abbaszadegan, M.; Garcia-Segura, S. Approaching Easy Water Disinfection for All: Can in Situ Electrochlorination Outperform Conventional Chlorination under Realistic Conditions? *Water Res.* **2024**, *250*, 121014.

(16) Chinello, E.; H Hashemi, S. M.; Psaltis, D.; Moser, C. Editors' Choice-Solar-Electrochemical Platforms for Sodium Hypochlorite Generation in Developing Countries. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (12), E336−E346.

(17) Mook, W. T.; Aroua, M. K.; Issabayeva, G. Prospective Applications of Renewable Energy Based Electrochemical Systems in Wastewater Treatment: A Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *38*, 36−46.

(18) Gray, N. F. Chapter Thirty-One - Free and Combined Chlorine. In *Microbiology of Waterborne Diseases*, 2nd ed.; Percival, S. L.; Yates, M. V.; Williams, D. W.; Chalmers, R. M.; Gray, N. F., Eds.; Academic Press: London, 2014; pp 571-590. .

(19) Palmas, S.; Mascia, M.; Vacca, A.; Mais, L.; Corgiolu, S.; Petrucci, E. Chapter 16 - Practical Aspects on Electrochemical Disinfection of Urban and Domestic Wastewater. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*; Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Scialdone, O., Eds.; Butterworth-Heinemann, 2018, pp 421−447..

(20) Wilson, R. E.; Stoianov, I.; O'Hare, D. Continuous Chlorine Detection in Drinking Water and a Review of New Detection Methods. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2019**, *63* (2), 103−118.

(21) Lucio, A. J.; Macpherson, J. V. Combined Voltammetric Measurement of PH and Free Chlorine Speciation Using a Micro-Spot Sp2 Bonded Carbon-Boron Doped Diamond Electrode. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (24), 16072−16078.

(22) Martínez-Huitle, C. A.; Rodrigo, M. A.; Sirés, I.; Scialdone, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (24), 13362−13407.

(23) Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21* (14), 8336−8367.

(24) Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, K.; Gupta, A. Design of a Cost-Effective Electrochlorination System for Point-of-Use Water Treatment. *Environ. Eng. Res.* **2020**, *26* (5), 200437.

(25) Choi, J.; Shim, S.; Yoon, J. Design and Operating Parameters Affecting an Electrochlorination System. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19* (1), 215−219.

(26) Ocasio, D.; Sedlak, D. L. Membrane-Assisted Electrochlorination for Zero-Chemical-Input Point-of-Use Drinking Water Disinfection. *ACS EST Eng.* **2022**, *2* (10), 1933−1941.

(27) Palmas, S.; Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Ferrara, F. Influence of the Operating Conditions on the Electrochemical Disinfection Process of Natural Waters at BDD Electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37* (11), 1357−1365.

(28) Noël, T.; Cao, Y.; Laudadio, G. The Fundamentals Behind the Use of Flow Reactors in Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (10), 2858−2869.

(29) Leitz, F. B.; Marinčić, L. Enhanced Mass Transfer in Electrochemical Cells Using Turbulence Promoters. *J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7* (6), 473−484.

(30) Differential Growth - The Different Design. https://thedifferentdesign.com/digitaldownloads/differential-growth/ (accessed Nov 23, 2022).

(31) Bachman, D. Procedural Organic Modeling ACM SIGGRAPH 2019 Educators Forum. In *SIGGRAPH '19; Association for Computing Machinery*; ACM: New York, NY, USA, 2019, pp 1−59..

(32) García-López, I.; Arenas, L. F.; Turek, T.; Águeda, V. I.; Garrido-Escudero, A. Mass Transfer Enhancement in Electrochemical Flow Cells through 3D-Printed Biomimetic Channels. *React. Chem. Eng.* **2023**, *8* (7), 1776−1784.

(33) García-López, I.; Águeda, V. I.; Garrido-Escudero, A. Hydrodynamic Behavior of a Novel 3D-Printed Nature-Inspired Microreactor with a High Length-to-Surface Ratio. *Chem. Eng. J. Adv.* **2023**, *13*, 100438.

(34) Ray, C.; Jain, R. Chapter 4 - Disinfection Systems. In *Low Cost Emergency Water Purification Technologies*; Ray, C., Jain, R., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2014, pp 55−86..

(35) Backer, H. 5 - Water Disinfection for International Travelers. In *Travel Medicine* 4th ed.; Keystone, J. S.; Kozarsky, P. E.; Connor, B. A.; Nothdurft, H. D.; Mendelson, M.; Leder, K., Eds.; Elsevier: London, 2019; pp 31-41. .

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

(36) Antony, J. 2 - Fundamentals of Design of Experiments Design of Experiments for Engineers and Scientists 2nd ed; Antony, J., Ed.; Elsevier: Oxford, 2014; pp 7-17. .
(37) Jones, B.; Nachtsheim, C. J. Effective Design-Based Model Selection for Definitive Screening Designs. *Technometrics* **2017**, *59* (3), 319−329.
(38) Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S.; dos Santos, W. N. L. Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597* (2), 179−186.
(39) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Second Addendum. Vol. 1, Recommendations*; World Health Organization, 2008.
(40) Martin, J.; Schafner, K.; Turek, T. Preparation of Electrolyte for Vanadium Redox-Flow Batteries Based on Vanadium Pentoxide. *Energy Technol.* **2020**, *8* (9), 2000522.
(41) Huang, T.; Ma, B. The Origin of Major Ions of Groundwater in a Loess Aquifer. *Water* **2019**, *11* (12), 2464.
(42) Khawaga, R.; Abouleish, M.; Abdel Jabbar, N.; Al-Asheh, S. Chlorination Breakpoint with Nitrite in Wastewater Treatment: A Full Factorial Design Experiments. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1), 104903.
(43) Fidaleo, M.; Lavecchia, R.; Petrucci, E.; Zuorro, A. Application of a Novel Definitive Screening Design to Decolorization of an Azo Dye on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *13* (3), 835−842.
(44) Jones, B.; Nachtsheim, C. J. A Class of Three-Level Designs for Definitive Screening in the Presence of Second-Order Effects. *J. Qual. Technol.* **2011**, *43* (1), 1−15.
(45) Dietrich, A. M.; Burlingame, G. A. Critical Review and Rethinking of USEPA Secondary Standards for Maintaining Organoleptic Quality of Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (2), 708−720.
(46) Shukla, B. K.; Rawat, S.; Gautam, M. K.; Bhandari, H.; Garg, S.; Singh, J. Photocatalytic Degradation of Orange G Dye by Using Bismuth Molybdate: Photocatalysis Optimization and Modeling via Definitive Screening Designs. *Molecules* **2022**, *27* (7), 2309.
(47) Peng, X.; Yang, G.; Shi, Y.; Zhou, Y.; Zhang, M.; Li, S. Box-Behnken Design Based Statistical Modeling for the Extraction and Physicochemical Properties of Pectin from Sunflower Heads and the Comparison with Commercial Low-Methoxyl Pectin. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 3595.
(48) Rakić, T.; Kasagić-Vujanović, I.; Jovanović, M.; Jančić-Stojanović, B.; Ivanović, D. Comparison of Full Factorial Design, Central Composite Design, and Box-Behnken Design in Chromatographic Method Development for the Determination of Fluconazole and Its Impurities. *Anal. Lett.* **2014**, *47* (8), 1334−1347.
(49) Hanrahan, G.; Lu, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2006**, *36* (3−4), 141−151.
(50) Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry. *Talanta* **2008**, *76* (5), 965−977.
(51) Box, G. E.; Cox, D. R. An Analysis of Transformations. *J. R. Stat. Soc. Ser. B, Methodol.* **1964**, *26* (2), 211−243.
(52) Shinde, S. R.; Apte, S. Correlation Analysis of the Experimental Data for In-Situ Chlorine Generation in Electrochlorination Process. *J. Environ. Eng.* **2023**, *149* (4), 04023004.
(53) Rodríguez, J. F.; Nava, J. L. Active Chlorine Electrosynthesis from Dilute Chloride Solutions in a Flow Cell Equipped with a Ti\|Ti-Ru-Ir-Oxides Anode. *Chem. Eng. Process.* **2024**, *196*, 109634.
(54) Nath, H.; Wang, X.; Torrens, R.; Langdon, A. A Novel Perforated Electrode Flow through Cell Design for Chlorine Generation. *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41* (4), 389−395.
(55) Mostafa, E.; Reinsberg, P.; Garcia-Segura, S.; Baltruschat, H. Chlorine Species Evolution during Electrochlorination on Boron-Doped Diamond Anodes: In-Situ Electrogeneration of Cl2, Cl2O and ClO2. *Electrochim. Acta* **2018**, *281*, 831−840.
(56) Khelifa, A.; Moulay, S.; Hannane, F.; Benslimene, S.; Hecini, M. Application of an Experimental Design Method to Study the Performance of Electrochlorination Cells. *Desalination* **2004**, *160* (1), 91−98.
(57) Naderi, M.; Nasseri, S. Optimization of Free Chlorine, Electric and Current Efficiency in an Electrochemical Reactor for Water Disinfection Purposes by RSM. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **2020**, *18* (2), 1343−1350.
(58) Waegele, M. M.; Gunathunge, C. M.; Li, J.; Li, X. How Cations Affect the Electric Double Layer and the Rates and Selectivity of Electrocatalytic Processes. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151* (16), 160902.
(59) Kribeche, M. E. A.; Zaviska, F.; Brosillon, S.; Heran, M. Water Composition and Electrocatalytic Aspects for Efficient Chlorine Generation. *Electrocatalysis* **2022**, *13* (4), 414−424.
(60) Lei, Y.; Lei, X.; Westerhoff, P.; Zhang, X.; Yang, X. Reactivity of Chlorine Radicals (Cl• and Cl2•-) with Dissolved Organic Matter and the Formation of Chlorinated Byproducts. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55* (1), 689−699.
(61) Zhang, F.; Sun, Z.; Cui, J. Research on the Mechanism and Reaction Conditions of Electrochemical Preparation of Persulfate in a Split-Cell Reactor Using BDD Anode. *RSC Adv.* **2020**, *10* (56), 33928−33936.
(62) Barazesh, J. M.; Prasse, C.; Sedlak, D. L. Electrochemical Transformation of Trace Organic Contaminants in the Presence of Halide and Carbonate Ions. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (18), 10143−10152.
(63) Kuhn, A. T.; Hamzah, H.; Collins, G. C. S. The Inhibition of the Cathodic Reduction of Hypochlorite by Films Deposited at the Cathode Surface. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1980**, *30* (1), 423−428.
(64) World Health Organization; WHO. *Guidelines for Drinking-Water Quality*; World Health Organization, 2004; Vol. *1*.
(65) Jolley, R. L.; Brungs, W. A.; Cotruvo, J. A.; Cumming, R. B.; Mattice, J. S.; Jacobs, V. A. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Volume 4, Book 1. Chemistry and Water Treatment*; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1983, pp 1−18.
(66) Nagata, J. M.; Valeggia, C. R.; Smith, N. W.; Barg, F. K.; Guidera, M.; Bream, K. D. W. Criticisms of Chlorination: Social Determinants of Drinking Water Beliefs and Practices among the Tz'utujil Maya. *Rev. Panam. Salud Publica* **2011**, *29* (1), 9−16.
(67) Crider, Y.; Sultana, S.; Unicomb, L.; Davis, J.; Luby, S. P.; Pickering, A. J. Can You Taste It? Taste Detection and Acceptability Thresholds for Chlorine Residual in Drinking Water in Dhaka, Bangladesh. *Sci. Total Environ.* **2018**, *613−614*, 840−846.
(68) Hubler, D. K.; Baygents, J. C.; Chaplin, B. P.; Farrell, J. Understanding Chlorite, Chlorate and Perchlorate Formation When Generating Hypochlorite Using Boron Doped Diamond Film Electrodes. *ECS Trans.* **2014**, *58* (35), 21−32.
(69) Neodo, S.; Rosestolato, D.; Ferro, S.; De Battisti, A. On the Electrolysis of Dilute Chloride Solutions: Influence of the Electrode Material on Faradaic Efficiency for Active Chlorine, Chlorate and Perchlorate. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 282−291.
(70) Otter, P.; Hertel, S.; Ansari, J.; Lara, E.; Cano, R.; Arias, C.; Gregersen, P.; Grischek, T.; Benz, F.; Goldmaier, A.; Alvarez, J. A. Disinfection for Decentralized Wastewater Reuse in Rural Areas through Wetlands and Solar Driven Onsite Chlorination. *Sci. Total Environ.* **2020**, *721*, 137595.
(71) Yi, J.; Ahn, Y.; Hong, M.; Kim, G.-H.; Shabnam, N.; Jeon, B.; Sang, B.-I.; Kim, H. Comparison between OCl–Injection and In Situ Electrochlorination in the Formation of Chlorate and Perchlorate in Seawater. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (2), 229.
(72) Jung, Y. J.; Baek, K. W.; Oh, B. S.; Kang, J.-W. An Investigation of the Formation of Chlorate and Perchlorate during Electrolysis Using Pt/Ti Electrodes: The Effects of PH and Reactive Oxygen Species and the Results of Kinetic Studies. *Water Res.* **2010**, *44* (18), 5345−5355.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

(73) Bakheet, B.; Prodanovic, V.; Deletic, A.; McCarthy, D. Effective Treatment of Greywater via Green Wall Biofiltration and Electrochemical Disinfection. *Water Res.* **2020**, *185*, 116228.
(74) Hand, S.; Cusick, R. D. Electrochemical Disinfection in Water and Wastewater Treatment: Identifying Impacts of Water Quality and Operating Conditions on Performance. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55* (6), 3470−3482.
(75) Kerwick, M. I.; Reddy, S. M.; Chamberlain, A. H. L.; Holt, D. M. Electrochemical Disinfection, an Environmentally Acceptable Method of Drinking Water Disinfection? *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (25−26), 5270−5277.
(76) Saha, J.; Gupta, S. K. A Novel Electro-Chlorinator Using Low Cost Graphite Electrode for Drinking Water Disinfection. *Ionics* **2017**, *23* (7), 1903−1913.
(77) Shih, Y.-J.; Su, C.-C.; Lu, M.-C.; Huang, C. P. The Electrodeless Preparation of M (M = Pt, Pd, Ru, Cu) NiCo Oxide/Graphite Electrodes for the Electrochemical Inactivation of Escherichia Coli. *Sustainable. Environ. Res.* **2016**, *26* (1), 1−13.
(78) Kuhn, A. T.; Mortimer, C. J. The Efficiency of Chlorine Evolution in Dilute Brines on Ruthenium Dioxide Electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2* (4), 283−287.
(79) Otter, P.; Sattler, W.; Grischek, T.; Jaskolski, M.; Mey, E.; Ulmer, N.; Grossmann, P.; Matthias, F.; Malakar, P.; Goldmaier, A.; Benz, F.; Ndumwa, C. Economic Evaluation of Water Supply Systems Operated with Solar-Driven Electro-Chlorination in Rural Regions in Nepal, Egypt and Tanzania. *Water Res.* **2020**, *187*, 116384.
(80) Amdoun, R.; Khelifi, L.; Khelifi-Slaoui, M.; Amroune, S.; Asch, M.; Assaf-Ducrocq, C.; Gontier, E. The Desirability Optimization Methodology; a Tool to Predict Two Antagonist Responses in Biotechnological Systems: Case of Biomass Growth and Hyoscyamine Content in Elicited Datura Starmonium Hairy Roots. *Iran. J. Biotechnol.* **2018**, *16* (1), 11−19.
(81) Kuhn, A. T.; Lartey, R. B. Electrolytic Generation "In-Situ" of Sodium Hypochlorite. *Chem. Ing. Tech.* **1975**, *47* (4), 129−135.
(82) Kearney, D.; Bejan, D.; Bunce, N. J. The Use of Ebonex Electrodes for the Electrochemical Removal of Nitrate Ion from Water. *Can. J. Chem.* **2012**, *90* (8), 666−674.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066
ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 3130−3141

Supporting Information

Drinking water electrochlorination in a single-pass biomimetic flow cell with zero salt dosing

Inmaculada García-López[a,*], Luis Fernando Arenas[b], Jonas Hereijgers[b], Vicente Ismael Águeda[a], Amalio Garrido-Escudero[a]

a. Research Group Catalysis & Separation Processes (CYPS), Department of Chemical and Materials Engineering, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain.

b. Research Group Applied Electrochemistry & Catalysis (ELCAT), University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610 Wilrijk, Belgium.

*Corresponding author e-mail: inmgarci@ucm.es

Supporting information consists of 5 pages, including this one.

There are 6 Figures from S1 to S6.

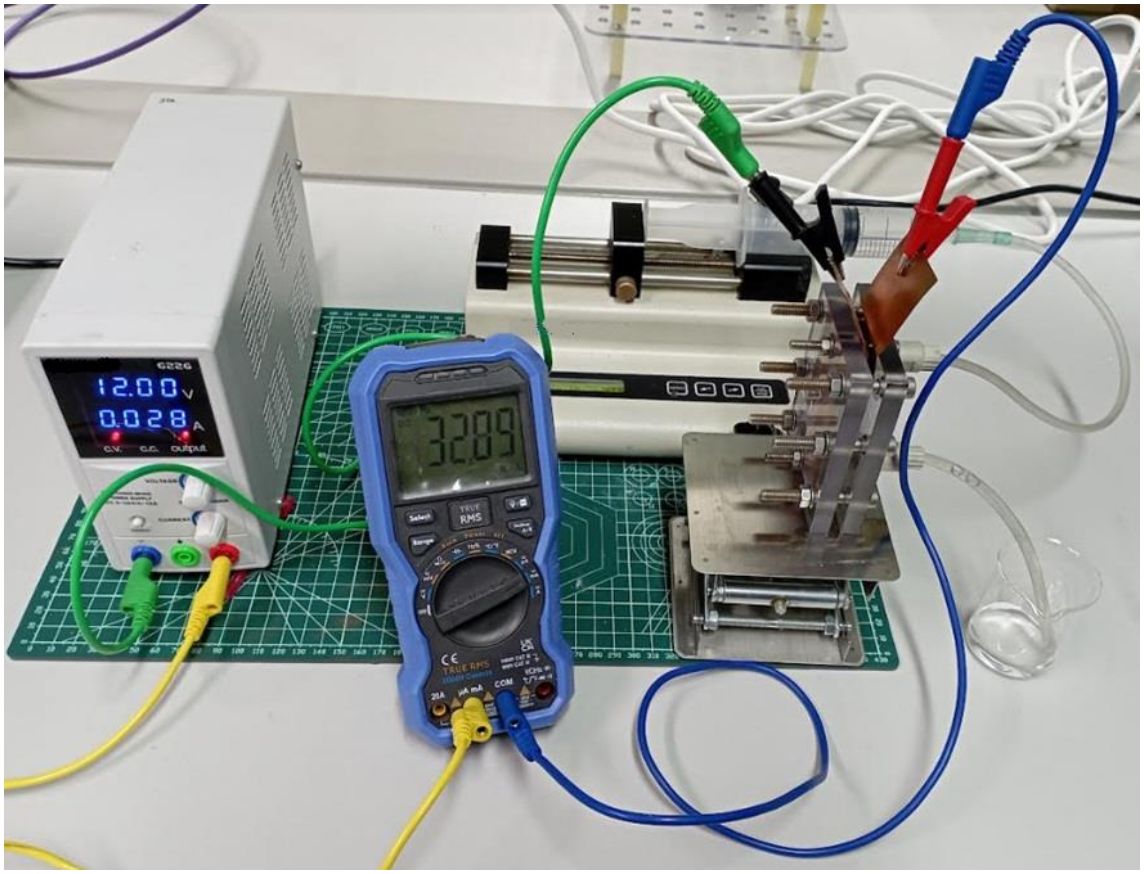


Fig. S1. Photograph of the experimental arrangement used in this work. Logos blurred as per journal policy, see methodology section for additional information.

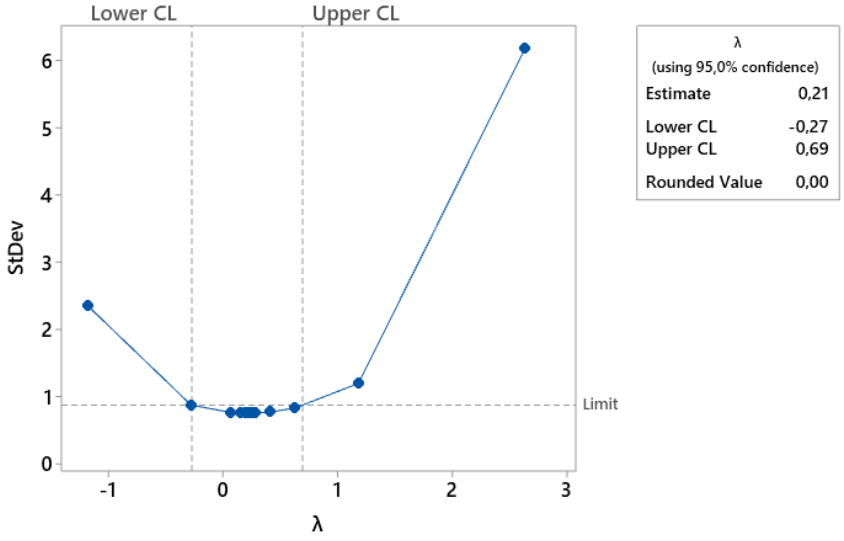


Fig. S2. Box-Cox transformation plot for free chlorine response in the Definitive Screening Design (DSD).

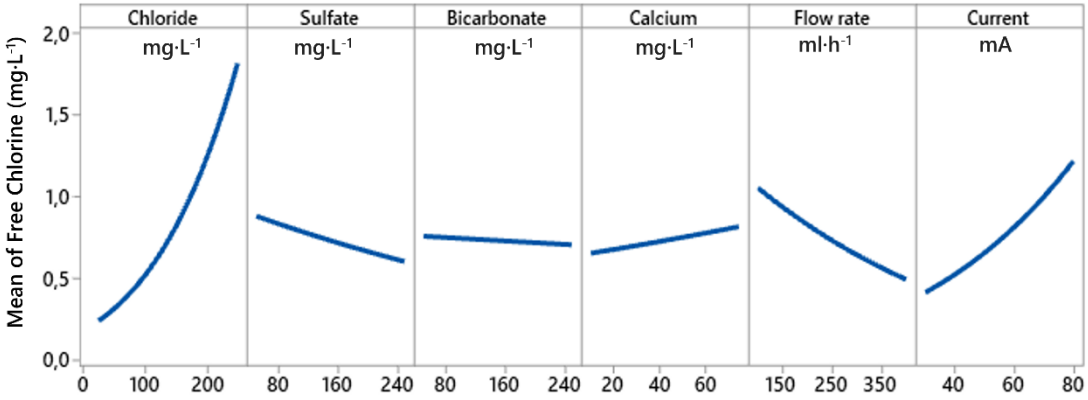


Fig. S3. Main effects plot for the free chlorine response in the Definitive Screening Design (DSD).

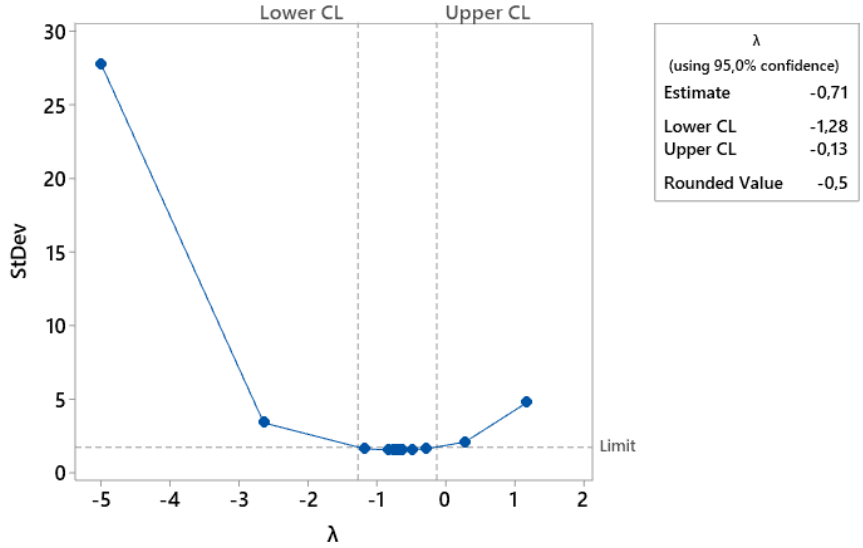


Fig. S4. Box-Cox transformation plot for the Specific Energy Consumption (SEC) response in the Box-Behnken design.

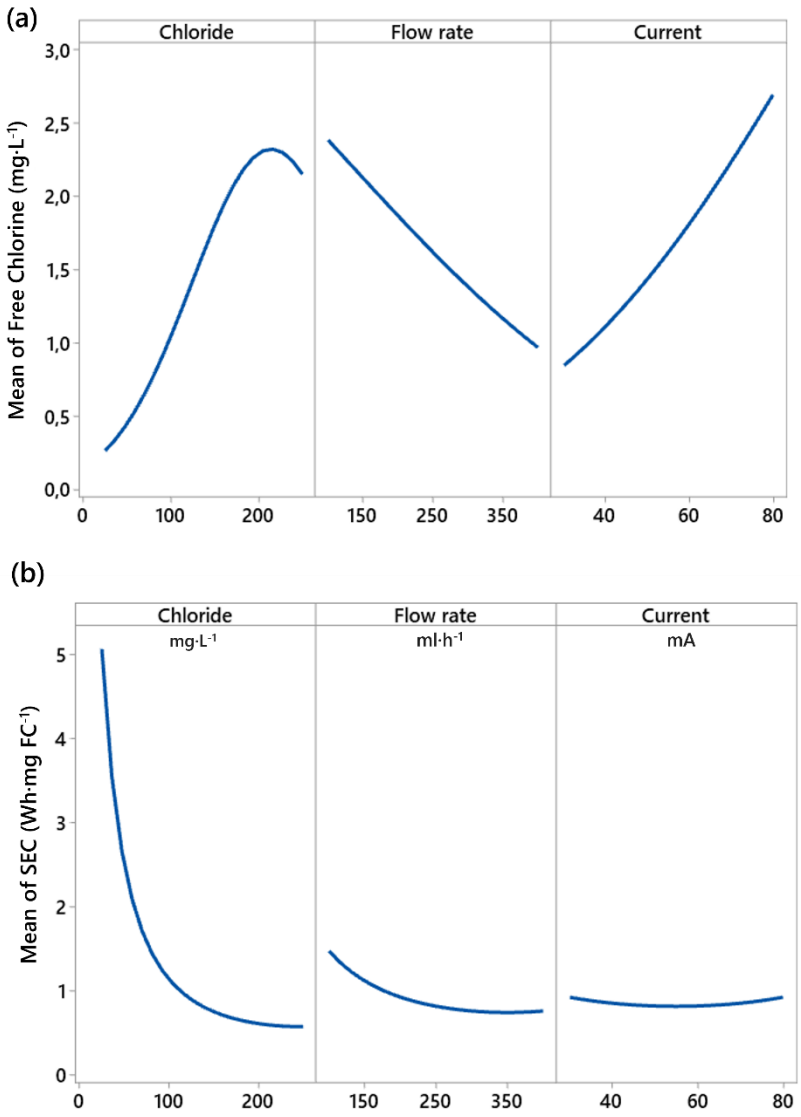


Fig. S5. Main effects plot in the Box-Behnken design: (a) free chlorine (b) specific energy consumption (SEC) responses.

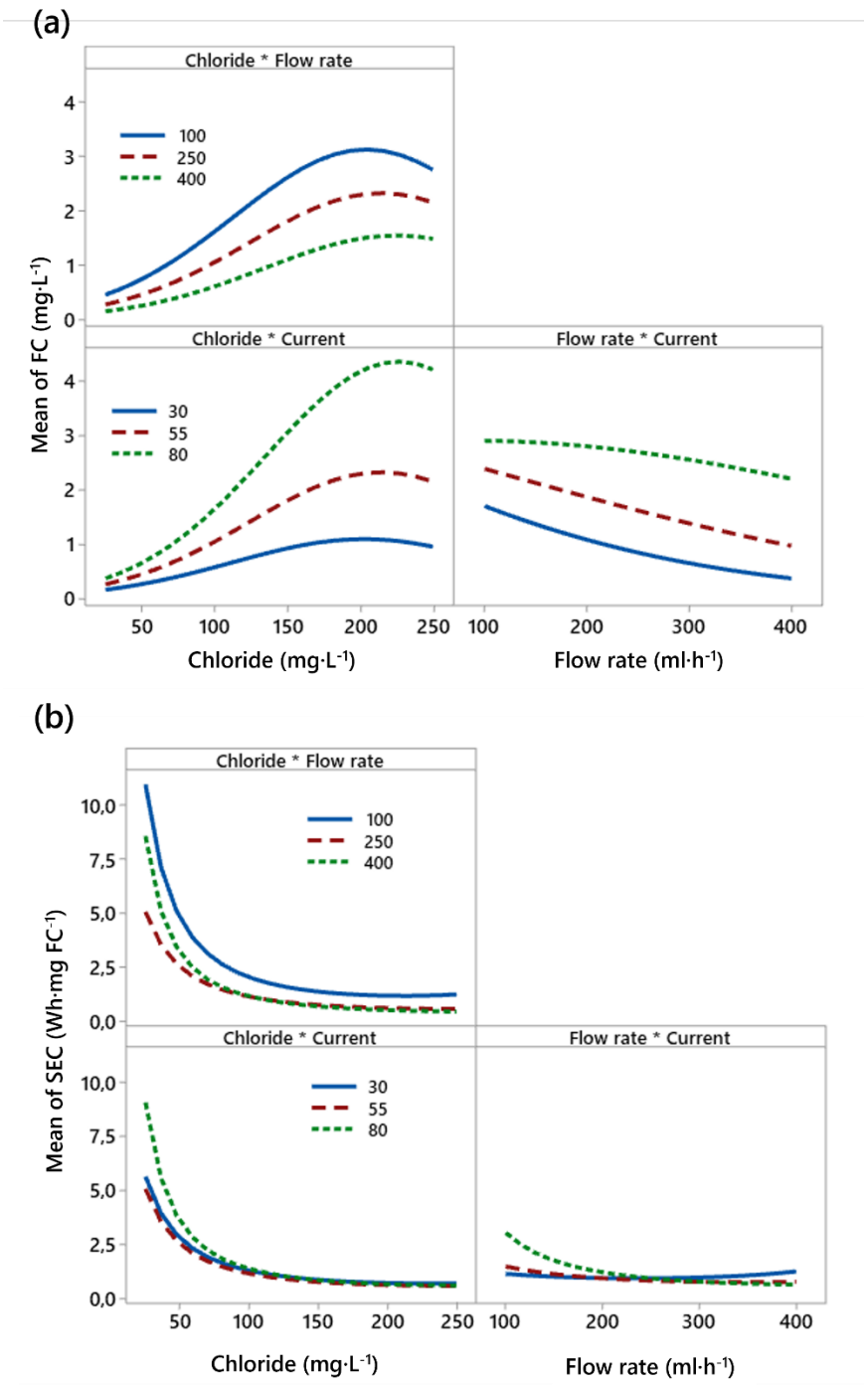


Fig. S6. Interaction plot in the Box-Behnken design: (a) free chlorine (b) specific energy consumption (SEC) responses.

Next Sustainability 5 (2025) 100072

Contents lists available at ScienceDirect

Next Sustainability

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/next-sustainability

Research article

Water disinfection via nature-inspired electrochemical flow cells in resource-limited settings

Inmaculada García-López *, Vicente Ismael Águeda Maté, Sergio Camino Aroca, Amalio Garrido-Escudero

Department of Chemical and Materials Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Electrochlorination
Point-of-use water treatment
Decentralized water purification
Biomimetic flow cell
3D-printing
Multilevel Factorial Design (MFD)

ABSTRACT

Access to clean drinking water remains a challenge in many developing countries, emphasizing the critical need for affordable, scalable and sustainable water treatment technologies. This study employs an electrochemical flow cell incorporating a 3D-printed biomimetic flow field for efficient *in situ* electrochlorination, avoiding water recirculation or external chloride dosing. The impact of varied ionic compositions of groundwater on electrochlorination efficiency is examined using synthetic groundwater samples, reflecting diverse hydrogeological conditions within a region in a developing country. Employing a Multilevel Factorial Design (MFD), the study highlights the significant influence of water ionic composition, flow rate, and applied current on free chlorine production. The results affirm the capability of the reactor to generate free chlorine species in a range of 0.32–6.13 $mg{\cdot}L^{-1}$. The specific energy consumptions oscillate between 0.49 and 19.67 $Wh{\cdot}mg^{-1}$ for chloride concentration in the samples ranging from 24 to 146 $mg{\cdot}L^{-1}$. This confirms the potential of the suggested electrochemical cell design for broad use in the studied region, and possibly in similar settings worldwide.

1. Introduction

Global initiatives aimed at enhancing the availability of potable water in developing nations have yielded positive outcomes in the past several years. However, as of 2020, more than 2 billion individuals continue to be deprived of a secure and dependable water source [1,2]. Approximately 40,000 fatalities occur each month from diarrheal diseases that could be avoided, occurring predominantly in nations with lower and middle economic standings. The bulk of these mortalities occur in countries within Africa and Southeast Asia [3]. In many low-income developing countries, a significant portion of the population lives in rural, often remote settlements [4]. To meet the millennium goal of universal access to safe drinking water in these areas, there is a need to adopt unconventional water treatment solutions. The geographical challenges and lack of infrastructure in such areas make large, centralized water treatment facilities unmanageable. As an alternative, smaller, localized treatment systems, which can provide clean water directly where it is needed, become essential for serving these isolated communities [5–7].

Electrochlorination stands as a promising approach of Point-of-Use (POU) method, primarily due to its capability for *in situ* disinfectant production, which eliminates the transport and storage issues associated with conventional chlorination methods [8]. Moreover, electrochlorination reduces the potential for recontamination that can occur with even enhanced water sources, thereby offering a more reliable solution for ensuring water safety. Electrochlorination transforms chloride ions into active chlorine-containing redox mediators such as Cl_2, and $HClO/ClO^-$ by means of an electric current passing through the electrodes [9,10]. Eq. 1-Eq. 5 detail the primary reactions occurring in the electrochlorination process [11]:

Anode:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (E^\circ = +1.36\ \text{V vs SHE}) \tag{1}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (E^\circ = +1.23\ \text{V vs SHE}) \tag{2}$$

Bulk:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \tag{3}$$

$$HOCl \leftrightarrows OCl^- + H^+ (pK_a = 7.5 \text{ at } 25\ ^\circ\text{C}) \tag{4}$$

Cathode:

* Corresponding author.
E-mail address: inmgarci@ucm.es (I. García-López).

https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2024.100072
Received 1 July 2024; Received in revised form 27 August 2024; Accepted 29 August 2024
Available online 4 September 2024
2949-8236/© 2024 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (E^\circ = -0.83 \text{ V vs SHE}) \tag{5}$$

Due to the flexibility of modular cell architecture, electrochemical oxidation could be effectively implemented in distributed treatment settings [12]. In these locations, where transport and electrical power infrastructure are often absent, the production of electrochemical oxidants can still be achieved by harnessing onsite-generated electricity from renewable sources, such as solar panels [13,14], enhancing the sustainability and portability of this technology.

Electrochlorination can be categorized into two approaches: one involves generating predominantly free chlorine from brine in an electrolytic generator [15,16], and the other involves producing oxidants directly from the water undergoing treatment through the electrolyzer [17–21]. In particular, with the latter method, the specific ion composition significantly influences the efficiency of the electrochlorination process, where the presence of certain ions can affect the generation of disinfectant species. Co-existing ions can either block the production of disinfecting agents on electrode surfaces or neutralize the generated disinfecting species due to their demand for disinfectants. In previous studies, the order of inhibition for chlorine evolution is sulfates (SO_4^{-2}), followed by chlorate (ClO_3^-), nitrate (NO_3^-), and bicarbonate (HCO_3^-), resulting in reduced generation of disinfecting agents [22]. But the composition of groundwater around the world exhibits significant variability, influenced by a myriad of factors ranging from the geological substrate through which it flows, to human activities and environmental conditions, such as rainfall patterns and climate change [23–25]. Cations like calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sodium (Na^+), and potassium (K^+), and anions such as chloride (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), bicarbonate (HCO_3^-), and carbonate (CO_3^{2-}) are the predominant constituents, accounting for 95–100 % of the total dissolved ions in most natural water environments [26,27]. Groundwater can be categorized based on the relative concentrations of major cations and anions. The classes include calcium-bicarbonate type, indicative of water influenced by carbonate mineral dissolution; sodium-chloride type, often associated with evaporative processes or the influence of saline sources; and sulfate type, which may reflect the oxidation of sulfide minerals. Piper's diagram allows understanding the geochemical processes influencing the groundwater quality in a specific region [28–30].

The conductivity of water directly influences electrocatalytic processes as it determines the actual current (transfer of electrons) for a specific applied potential across the cell [31,32]. Electrochemical flow cells are a recognized solution for improving efficiency in environments characterized by low concentrations of reagents [33,34]. This increased efficiency is due to the minimized ohmic drop resulting from the close proximity of the electrodes within the flow cell. In conventional setups, the large distance between electrodes can lead to significant ohmic losses, especially in low-conductivity water. By reducing the distance between electrodes, the flow cell configuration reduces electrical resistance to increase efficiency. Specifically, the application of biomimetic differential growth patterns as flow fields in these electrochemical reactors has demonstrated its ability to enhance the overall electrochemical mass-transfer performance [35], by increasing radial mixing, while maintaining an overall plug flow behavior [36]. The deployment of a 3D-printed biomimetic flow field substantially mitigates manufacturing expenditures through the cost-efficient fabrication of intricate designs facilitated by additive manufacturing technologies.

Anodes like Ti/RuO_2, which have a low overpotential for the oxygen evolution reaction (OER), are highly effective for electrochlorination due to their strong chlorine selectivity and minimal production of harmful oxyanions. In contrast, anodes such as Boron Doped Diamond (BDD), which have a high overpotential for OER, tend to generate reactive oxygen species, making them better suited for treating water with low chloride levels [37]. Due to their widespread availability and low cost, the selection of graphite and stainless steel as anode and cathode respectively, significantly diminishes the initial capital expenditures in comparison with the most used electrochlorination electrodes like titanium (Ti), along with oxides of ruthenium (RuO_2), iridium (IrO_2) and boron doped diamond (BDD) [9,38,39], making the technology both accessible and sustainable [18]. These materials, renowned for their cost-effectiveness and ubiquity in the global market [40–42], ensure the viability of deploying this water disinfection system within resource-constrained settings, thereby enhancing its appeal to a broad spectrum of regions in need of affordable water treatment solutions.

Previous research was mainly focused on demonstrating the higher effectiveness of *in situ* electrochlorination over conventional water disinfection under laboratory conditions. However, studies of the electrochlorination efficiency at household-level using drinking water composition (low salt content) has received limited attention [8]. Given the significant need for enhanced water sanitation in remote regions, this study focuses on examining the impact of distinct ionic compositions in groundwater, mirroring those present in diverse locations in the Nigerian region of Lagos (latitudes 6°30′N–6°40′N and longitudes 3° 00' E–4°00′E) [43], on the electrochlorination process within a biomimetic flow cell. These synthesized water samples, ranging from mixed to more dominant ionic compositions such as a mixture of calcium, magnesium, chloride, and sulfate ions (Ca-Mg-Cl-SO_4) and a mixture of sodium, potassium, chloride, and sulfate ions (Na-K-Cl-SO_4), provide a comprehensive understanding of various environmental scenarios and the specific water treatment challenges inherent to each area. The Water Quality Index (WQI) serves as a metric for evaluating the suitability of groundwater for drinking water purposes [44–46], All water samples tested in this study fell within the 'good' to 'excellent' range of the Water Quality Index (WQI), indicating their suitability for use as drinking water.

Moreover, employing a Multilevel Factorial Design (MFD) [47,48], this study aims to explore the effect of the cell's operational parameters in the production efficiency of free chlorine (FC). The identification of the effective conditions for generating FC is important to facilitate the development and implementation of sustainable and efficient disinfection strategies in areas with limited resources.

2. Experimental section

2.1. Synthetic groundwater samples preparation

Four test solutions were prepared by dissolving different inorganic salts in ultrapure water emulating the ionic composition of four groundwater samples reported by Akoteyon et al. [43]. The inorganic salts used in this study, including NaCl, Na_2SO_4, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $MgCl_2{\cdot}6\,H_2O$, and $CaCl_2$, were of reagent grade and were used without any additional purification. Table 1 includes the concentrations of major cations and anions—calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+), chloride (Cl^-), bicarbonate (HCO_3^-), and sulfate (SO_4^{2-}).

Considering the fundamental principle that solutions must maintain electrical neutrality, the total positive (cationic) charges must be balanced by the total negative (anionic) charges [49]. Nevertheless, given that the composition of water is typically determined through analytical methods, the concentrations of cations and anions do not always precisely balance [50]. Minor modifications were applied to the concentrations of certain cations and/or anions to achieve the complete electroneutrality.

2.2. Experimental setup

The experimental setup implemented for this study is shown in Fig. 1, in a similar configuration as reported in a previous work [51]. The mechanical structure of the cell was composed by polymer plates held together with bolts, integrating current collectors in a similar configuration as reported in the literature [52]. The choice of materials for the electrodes involved graphite for the anode (Eisenhüt GmbH) and stainless steel SS304 (Gust. Alberts GmbH) for the cathode, both offering an effective surface area of 616 mm^2.

Table 1
Ionic composition of synthetic groundwater solutions used in this study. The concentrations were previously reported by Akoteyon et al. [43].

Solution ID	Concentration ($mg \cdot L^{-1}$)							pH	Conductivity (μS)
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	SO_4^{-}		
A	4	4	7.56	1.47	24	40	2	8.76	141
B	61	11	41.54	9.79	128.8	10	9	7.49	482
C	50	10	45.3	10.27	146	40	8	7.85	521
D	2.8	0.58	53.37	51.69	144	46	4	8.24	647

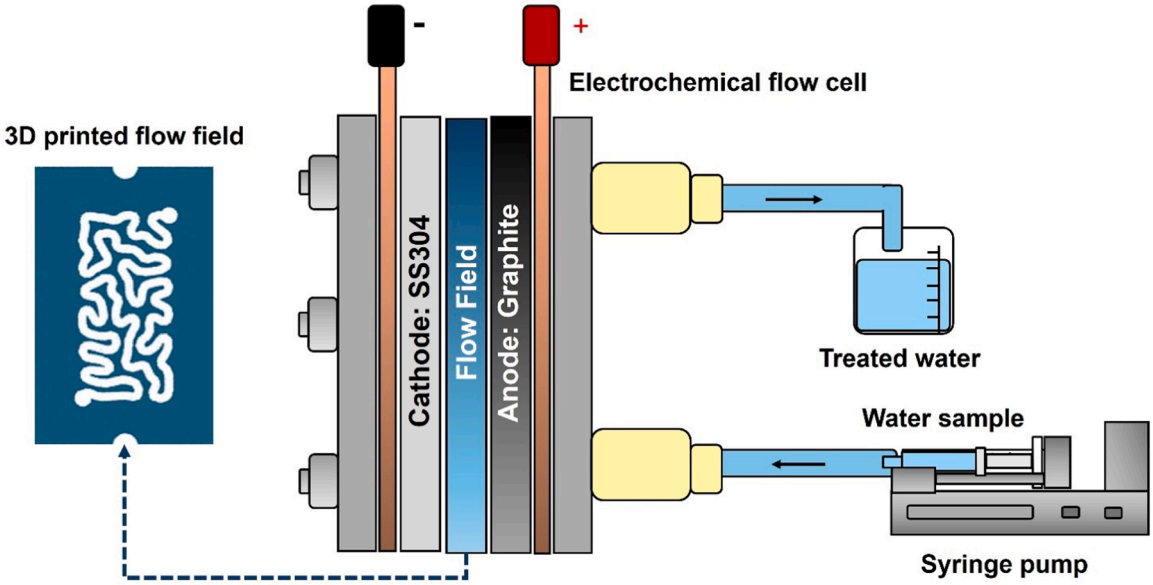


Fig. 1. Experimental electrochemical flow cell setup.

The core of the cell was a flow field inspired by differential growth shapes [53]. These are complex geometries inspired by natural growth patterns, such as meandering rivers, plant leaves, and biological tissues, which optimize space utilization and enhance mass transfer. The algorithm for the geometry generation was implemented using Rhinoceros 6 software with the Grasshopper extension and the Kangaroo plug-in, according to the methodology presented in our previous work [36]. The algorithm begins by defining an initial continuous curve made up of nodes connected by edges. During each iteration, three primary forces are applied: mutual attraction between adjacent nodes to maintain cohesion, repulsion forces to prevent crowding, and alignment forces to keep segments straight. This iterative process ensures that the curve expands uniformly within a defined boundary without intersecting itself.

The flow field manufacturing was carried out through SLA 3D printing using an ABS-like type photopolymerizable resin (Anycubic) with 2 mm interelectrode gap. This construction material was selected for its mechanical properties, avoiding the need for additional gaskets due to its inherent sealing capabilities, as confirmed by pre-experimental testing.

Prior to starting each experiment, the cell was purged with at least 60 ml of distilled water and conditioned with the test solution prior to initiating a new set of measurements. On each experiment, 60 ml of water sample was delivered to the electrochemical flow cell by a syringe pump (KD Scientific). The power necessary for the electrochemical reactions was supplied by a power source (RCE), designed to sustain currents reaching a threshold of 10 A. Continuous monitoring of the cell's electric current and voltage was conducted using a pair of digital multimeters, ensuring precision and control over the electrochemical parameters. The experiments were conducted under standardized room conditions with a temperature of approximately 22ºC.

2.3. Analytical methods

Electrochlorination process is initiated at the anode, where chloride ions (Cl^{-}) are oxidized to chlorine (Cl_2). In the bulk of the solution, the elemental chlorine reacts with water to form a mixture of hypochlorous acid and its deprotonated form, hypochlorite ion, the latter of which is a potent disinfectant. The expression "free chlorine" comprises the combination of solvated chlorine gas (Cl_2), hypochlorous acid (HOCl), and the hypochlorite ion (OCl^{-}). The balance among Cl_2, HOCl, and OCl^{-} is determined by the solution's pH [11]. Concurrently, at the cathode, a reduction reaction occurs where water is converted to hydroxide ions and hydrogen gas, contributing to the alkalinity of the water and complementing the chlorination process.

To determine the free chlorine content in the water samples after treatment, the established DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) method (4500-Cl G) was employed, utilizing a portable photometer (Pool Lab Photometer 1.0) capable of detecting chlorine levels from 0.00 to 8.00 $mg \cdot L^{-1}$. This involved dissolving a DPD 1 photometer test tablet (Lovibond) into a 10 ml sample of water. The presence of free chlorine causes a shift in the solution's color from clear to pink, with the depth of the color indicating the chlorine's concentration. This color variation was quantified at 546 nm. Samples were analyzed immediately upon collection. Free chlorine measurements were taken in duplicate for all experiments, reporting the mean values.

The energy consumption was estimated by considering the voltage applied across the electrochemical cell and the current drawn during the experiments, alongside with the water flowrate of each electrochemical reaction, according to Eq. 6 [54]:

$$SEC = \frac{i \quad u}{Q \quad \Delta C} \tag{6}$$

Here i is the applied current (A), u is the cell voltage (V), Q is the water inlet flow rate ($L{\cdot}h^{-1}$) and ΔC is the concentration difference of free chlorine ($mg{\cdot}L^{-1}$).

Other relevant parameters in water disinfection such as pH and conductivity were also measured with a pH and conductivity meter (METRIA M21). Images of the graphite anode before and after an electrochlorination experiment were captured with a stereomicroscope (BRESSER Science ETD-301 Trino). The experimental setup involved treating the water sample A with a flow rate of 100 $ml{\cdot}h^{-1}$ and a current of 80 mA for 4 hours.

2.4. Multilevel factorial design (MFD)

The methodology of Multilevel Factorial Design (MFD) was chosen to elucidate the influence of water samples, flow rate and applied current on the electrochlorination effectiveness. With MDF, it is possible to incorporate parameters with different number of levels as well as evaluate both categorical and numerical factors within a mixture [55,56]. Analysis of variance (ANOVA) was utilized to assess the fit of the model, employing indicators such as the R-Square (R^2), adjusted R-Square (R^2 *adj*), and predicted R-Square (R^2 *pred*) values, alongside the F-statistic for the parameters studied, to gauge both the model's accuracy and its statistical validity. To check the statistical relevance of the model parameters, a threshold probability value of 0.05 was set, denoting a confidence interval of 95 %. This analysis was conducted using Minitab statistical software for both the experimental design framework and the subsequent statistical analyses, considering only lineal terms and two-way interactions. The parameter levels for each factor are depicted in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Statistical analysis

Table 3 indicates the sequence of experimental runs as determined by the MFD, examining the interdependent effects of water type, flow rate, and applied current on the efficacy of the electrochlorination system. The FC and SEC responses, as well as pH and conductivity, are also reported.

The Analysis of Variance (ANOVA) for the FC and SEC responses are presented in Table 4. The ANOVA for FC indicates that the model is statistically significant, with a *P-value* of 0.003. The determination coefficient (R^2) of 99.56 % suggests a good explanatory power for the variance in FC, with an adjusted R^2 of 97.78 %. affirming that the model fits the data well. The linear terms within the FC model are statistically significative. Water sample (x_1). flow rate (x_2). and applied current (x_3) have significant *P-values* of 0.003. 0.001. and 0.001, respectively. These results were in agreement with previous electrochlorination studies in the biomimetic flow cell [51]. All the two-way interactions were also statistically significant, highlighting the influence of factor interplay on the responses.

Similarly. the model for SEC is significant (*P-value* of 0.005). with the linear components demonstrating substantial significance. Notably. the type of water sample (x_1) holds a paramount effect on SEC but both flow rate (x_2) and current (x_3) also present statistically significant effects. Two-way interactions are also statistically significant with exception of the interaction between flow rate and current ($x_2{*}x_3$) for SEC. The significant variables and interactions can be visualized in the Pareto charts in Fig. 2.

Eq. 7 and Eq. 8 model the outcomes of electrochlorination, quantifying FC concentration and SEC based on the main factors and its interactions.

$$\begin{aligned} FC = {} & 2.265 + 1.578\quad x_{1,A} + 0.09x_{1,B} + 0.493x_{1,C} + 0.995x_{1,D} - 0.949x_2 \\ & + 1.004x_3 + 0.796x_{1,A}x_2 - 0.011x_{1,B}x_2 - 0.514x_{1,C}x_2 \\ & - 0.271x_{1,D}x_2 - 0.791x_{1,A}x_3 + 0.176x_{1,B}x_3 + 0.229x_{1,C}x_3 \\ & + 0.386x_{1,D}x_2 - 0.288x_2x_3 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} SEC = {} & 3.257 + 6.650\quad x_{1,A} - 2.050x_{1,B} - 2.095x_{1,C} - 2.505x_{1,D} \\ & - 1.261x_2 + 1.1844x_3 - 3.292x_{1,A}x_2 + 0.920x_{1,B}x_2 + 1.308x_{1,C}x_2 \\ & + 1.064x_{1,D}x_2 + 3.016x_{1,A}x_3 - 0.918x_{1,B}x_3 - 1.103x_{1,C}x_3 \\ & - 0.995x_{1,D}x_2 - 0.399x_2x_3 \end{aligned} \tag{8}$$

The scatter plots depicted in Fig. 3 compares the predicted versus experimental results for FC concentration and SEC within the biomimetic electrochemical cell, demonstrating a high degree of correlation. The linear trends indicate that the models can forecast the outcomes of the electrochlorination process within the tested parameter space.

The interaction plots presented in Fig. 4 provide information about significant dependencies between the operational parameters within the electrochlorination process. In Fig. 4(a), the mean FC generated is related to the water sample, which have increased chloride concentrations. Given that chlorine generation is highly dependent on chloride ion, it is important to understand the ionic composition of the water in a specific location where electrochlorination is installed. Future work could aim to develop a more generalized and comprehensive model by expanding the range of ionic concentrations tested. This would involve collecting water samples from a broader array of geographical locations with varying hydrogeological characteristics to capture a wider spectrum of ionic compositions.

Moreover, as the flow rate increases, there is a notable decrease in chlorine production. This inverse relationship suggests that higher flow rates curtail the residence time of water in the electrochemical cell, reducing the duration of interaction between the chloride ions and the anode. This shorter contact time limits the electrochemical reaction necessary for optimal chlorine generation [16,57]. On the contrary, a higher flow rate could be beneficial for reducing the electrode fouling. Besides, many of the proposed electrochlorination systems in literature are based on the electrolyte's recirculation [58–60], where the solution containing the reactants is repeatedly passed between a storage tank and the electrochemical cells. To secure a thorough conversion, prolonged electrolysis is required in these cells, as the electrical current decreases due to the diminishing concentration of reactants as they are converted into products [61]. In contrast, it is important to note the biomimetic cell capacity for chlorine production within short hydraulic residence times (12–48 s), indicating its potential for scalable application to treat larger water volumes efficiently.

Boosting the current enhances chlorine production across all water types. The increased current accelerates the electron transfer rate below the limiting current region [11,16]. Nevertheless, in a prior investigation, it was noted that with the use of a graphite anode, the FC increased reaching a peak when subjected to a current density of 20 $A{\cdot}dm^{-2}$ for concentrations of chloride close to 250 $g{\cdot}L^{-1}$, before subsequently declining [62]. This suggested that the graphite anode exhibits limitations under high current densities.

In Fig. 4(b), water sample exerts the most significant influence on the SEC response. SEC plays an important role in determining the operational expenses of electrochemical treatment systems. It is primarily

Table 2
Experimental levels for the factors under consideration.

Level	Factors		
	x_1=Water sample	x_2=Flow rate ($ml{\cdot}h^{-1}$)	x_3=Current (mA)
1	A	100	30
2	B	400	80
3	C	-	-
4	D	-	-

Table 3
Sequential order of experimental runs for the multilevel factorial design.

Exp. Order	x_1=Water sample	x_2=Flow rate (ml·h^{-1})	x_3=Current (mA)	y_1=FC (mg·L^{-1})	y_2=SEC (Wh·(mg· FC)$^{-1}$)	pH	Conductivity (μS·cm^{-1})
1	B	100	80	4.98	1.92	4.64	425
2	D	400	80	3.17	0.62	7.71	629
3	D	400	30	0.91	0.49	7.84	597
4	D	100	30	2.83	0.63	7.54	619
5	C	100	30	2.73	0.69	6.58	427
6	A	100	30	0.48	9.24	7.07	113
7	D	100	80	6.13	1.26	7.05	559
8	A	100	80	1.20	19.68	6.34	83
9	B	400	30	0.70	0.70	6.46	414
10	C	100	80	5.71	1.54	5.24	305
11	B	100	30	1.65	1.18	4.98	298
12	C	400	30	0.32	1.47	6.80	521
13	A	400	80	0.60	8.53	6.78	128
14	A	400	30	0.47	2.17	6.81	136
15	B	400	80	2.09	1.03	6.02	479
16	C	400	80	2.27	0.95	6.57	514

Table 4
ANOVA results for FC and SEC responses.

	FC					SEC				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Model	12	54.0827	4.5069	56.09	0.003	12	393.408	32.7840	44.65	0.005
Linear	5	45.4390	9.0878	113.10	0.001	5	284.187	56.8375	77.42	0.002
x_1	3	14.9167	4.9722	61.88	0.003	3	236.329	78.7764	107.30	0.002
x_2	1	14.4020	14.4020	179.24	0.001	1	25.435	25.4353	34.64	0.010
x_3	1	16.1202	16.1202	200.63	0.001	1	22.423	22.4227	30.54	0.012
2-Way Interactions	7	8.6437	1.2348	15.37	0.023	7	109.221	15.6030	21.25	0.015
x_1*x_2	3	3.8866	1.2955	16.12	0.024	3	58.110	19.3700	26.38	0.012
x_1*x_3	3	3.4346	1.1449	14.25	0.028	3	48.569	16.1897	22.05	0.015
x_2*x_3	1	1.3225	1.3225	16.46	0.027	1	2.542	2.5419	3.46	0.160
Error	3	0.2411	0.0804			3	2.203	0.7342		
Total	15	54.3238				15	395.611			
	R^2=99.56 %; R^2-*adj*=97.78 %; R^2-*pred*=87.38 %					R^2=99.44 %; R^2-*adj*=97.22 %; R^2-*pred*=84.16 %				

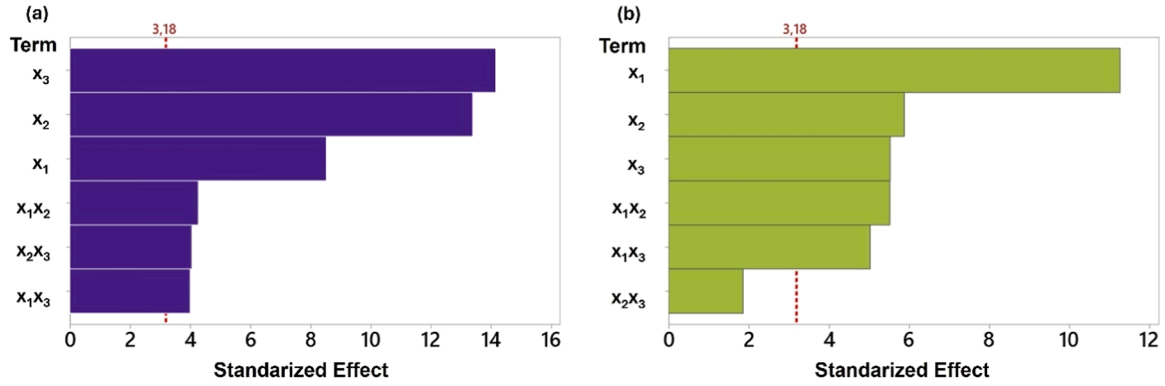


Fig. 2. Pareto charts displaying the standardized effects of individual factors and their interactions on (a) FC production and (b) SEC responses.

influenced by several key factors including the ionic composition of the water, the applied current density, the flow rate through the electrochemical cell, and the efficiency of the electrode materials. In the experiments conducted, different conductivity values were observed, ranging from 83 to 629 μS·cm^{-1}, as shown in Table 3. In samples with lower conductivity such as sample A, the SEC was notably high (9.24 Wh·(mg FC)$^{-1}$), indicating that the low conductivity contributed to lower energy efficiency per unit amount of FC, as it decreases with increase in cell voltage [63]. Higher current densities generally increase the rate of electrochemical reactions, potentially leading to higher SEC if not optimized for efficiency. Conversely, the flow rate impacts the residence time of water within the cell, affecting the opportunity for reaction and thus the energy efficiency of the process. The material and surface area of the electrodes also play a crucial role in determining the overall energy consumption, as they directly affect the electrochemical cell's resistance and the efficiency of ion conversion [64]. In literature, the energy required for electrochlorination has been found to fluctuate widely, influenced by specific operational parameters and the design of the electrochlorination setup, ranging from 0.01 to 100 kWh per cubic meter to attain a chlorine concentration of 2 mg·L^{-1} [12]. The results presented in this study falls within that range.

3.2. *Effect of ionic composition on free chlorine production*

The boxplots presented in Fig. 5 illustrate the variability and central tendency in the production of FC and SEC across the four water samples

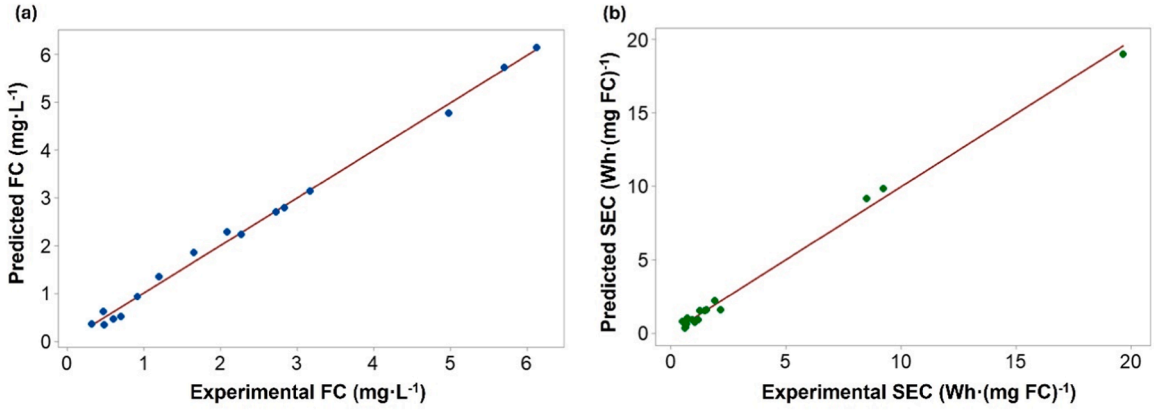


Fig. 3. Scatter plots comparing predicted versus experimental values for (a) free chlorine (FC) concentration and (b) specific energy consumption (SEC) in a biomimetic electrochemical cell.

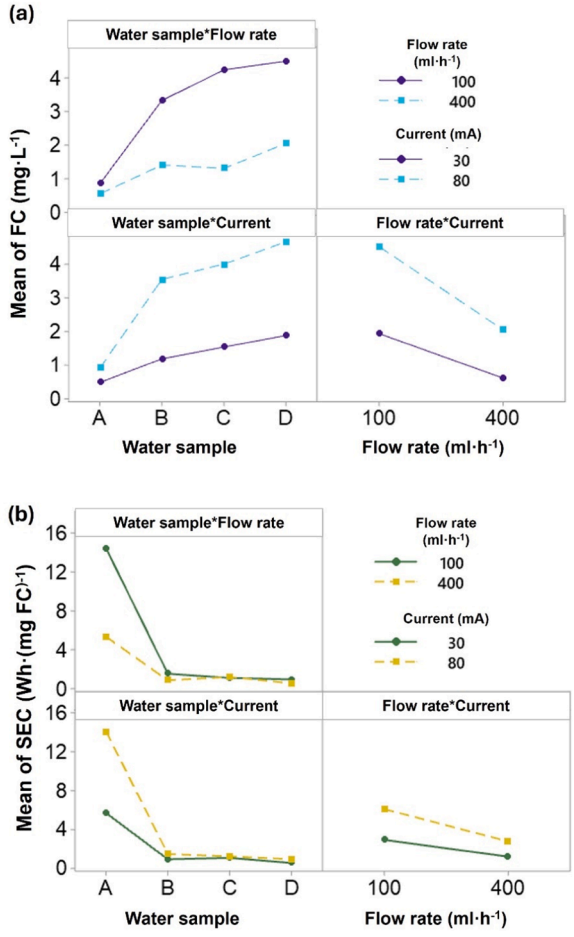


Fig. 4. Interaction plots (a) Mean FC and (b) Mean SEC responses.

in different operational conditions. In Fig. 5(a), the median values of FC production vary notably through them, with Sample D exhibiting the highest median FC concentration and Sample A showing the lowest. Considering the WHO guidelines for residual chlorine in point-of-use (POU) water treatment systems [65], the data presented in the boxplot reveal that achieving the recommended residual concentration of FC higher than 0.2 mg/L is feasible for all samples tested.

However, protozoan cysts, such as *Giardia* and *Cryptosporidium*, are notably more resistant to chlorine compared to bacteria and viruses, necessitating higher doses for effective inactivation. Typically, while most bacteria and viruses can be inactivated with a free chlorine concentration of 0.2–0.5 $mg{\cdot}L^{-1}$, protozoan cysts often require concentrations above 1 mg·L-1 and extended contact times. Our study demonstrated that the system could produce free chlorine levels ranging from 0.32 to 6.13 $mg{\cdot}L^{-1}$, showcasing its ability to meet the disinfection requirements for a broad spectrum of microbial contaminants. Nevertheless, to ensure thorough disinfection, it is essential to adjust the chlorine dose according to the specific microbial load and composition of the water. The EPA maintains a comprehensive database for viruses and protozoa inactivation, including Ct values (disinfectant concentration x contact time) needed to achieve specific inactivation levels under various water conditions. Smaller Ct values indicate faster inactivation with lower doses, indicating the importance of reporting these values to ensure effective benchmarking and comparison [37].

In Fig. 5(b), the data reflects considerable variability in the Specific Energy Consumption (SEC), particularly with Sample A demanding a notably higher median energy input per unit of chlorine produced. Despite this, the SEC values are generally moderate, suggesting that even for Sample A, the process could be efficiently powered by small-capacity batteries, potentially recharged by solar panels, making it a viable solution even at higher energy requirements.

The correlation heatmap shown in Fig. 6 provides a visualization of the relationships among various ions and their impact on the FC production. The Pearson correlation coefficient is a statistical measure that quantifies the strength and direction of the linear relationship between two variables. It ranges from −1–1, where a value close to 1 indicates a strong positive correlation, a value close to −1 indicates a strong negative correlation, and a value around 0 indicates no linear correlation. This coefficient is useful for identifying the degree of association between variables. A prominent positive correlation of 0.51 between chloride ions (Cl^-) and FC indicates the important role of chloride in FC production. Being the primary reactant in the electrochemical process. increasing the concentration of Cl^- ions in the solution enhances the efficiency of the electrochlorination process [16,66]. Sodium ions (Na^+) demonstrate a robust positive correlation with Cl^-. attributed to the common pairing of Na^+ with Cl^- as NaCl in the electrolysis medium, because both have similar geochemical origin [67]. Potassium ions (K^+) also positively correlate with FC production but in a lesser extent (0.38) when compared to Na^+, possibly influencing the cell's ionic conductivity and overall equilibrium.

Calcium ions (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) ions were both paired and displayed a moderate (0.14) and marginal (0.01) positive correlation with FC, respectively. This could be due to an increase in the electrical conductivity of the solution, decreasing the ohmic drop in the electrochemical flow cell. However, when comparing samples C and D, which mainly differs in the calcium and magnesium content, there is a slight reduction in the chlorine generation for the higher calcium and

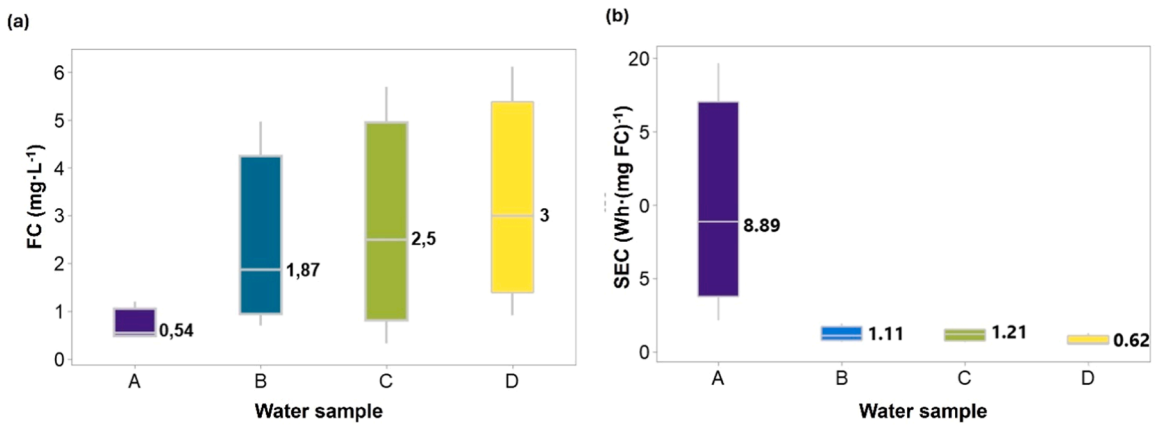


Fig. 5. Boxplots illustrating the distribution of FC and SEC across different water samples.

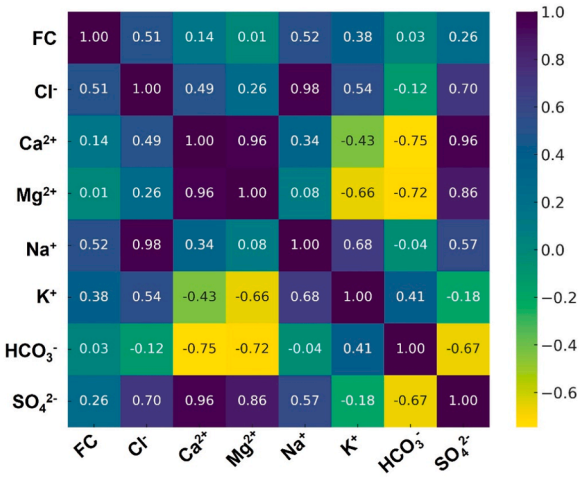


Fig. 6. Heatmap illustrating the Pearson correlation coefficients between various ions and free chlorine (FC) production in the biomimetic electrochemical cell.

magnesium content. The presence of calcium and magnesium in water could lead to calcareous deposits due to a local pH change on the cathode [68]. which could have negative implications on the overall process efficacy [69]. To solve this problem. some authors suggest the self-cleaning of electrodes by inverting the current's polarity [70]. Although scaling was not detected during the experiments. it would be advantageous to conduct a scaling assessment over extended periods of electrolysis to ensure long-term operational effectiveness.

Given the low concentrations of bicarbonate (HCO_3^-) and sulfates (SO_4^{2-}) in the water samples, their limited presence is reflected in the correlation with free chlorine (FC) production. For bicarbonate ions, with a correlation coefficient of 0.03, their influence on FC generation is minimal, suggesting their contribution is more critical to pH stabilization within the electrochemical environment, which can affect the rate and efficacy of electrochemical reactions. Conversely, sulfate ions exhibit a higher correlation coefficient of 0.26 with FC production. This influence is possibly attributed to their coexistence with chloride ions (correlation coefficient of 0.70) in the water samples.

During the electrochlorination process, in addition to the generation of FC as a disinfectant, potentially hazardous by-products for human health, both organic and inorganic. In this study, we focused on the electrochlorination of synthetic groundwater samples with varied ionic compositions to evaluate the efficiency of the process under conditions that reflect diverse hydrogeological scenarios. While the inclusion of dissolved organic matter (DOM) could significantly influence the efficiency of electrochlorination and the formation of disinfection by-products like trihalomethanes (THM), these were not considered in the present investigation. The primary justification for excluding these components lies in the nature of groundwater, which generally has minimal organic matter compared to surface waters. This is due to the natural filtration process that occurs as water percolates through soil and rock layers, which helps remove organic compounds. The organic matter in groundwater generally includes smaller molecular weight substances such as protein-like organics [71].

With respect to inorganic by-products, compounds like chlorate and perchlorate could have been generated due to the oxidation of hypochlorite ions. The electrolysis duration significantly impacts the generation of these compounds. As the electrolysis time extends, chlorate concentration increases and eventually stabilizes, while perchlorate formation becomes more pronounced, especially under conditions of high current density and alkaline pH [72,73]. In periods shorter than 1 minute, such as the cell presented, the formation of chlorate and perchlorate should be minimal. Nevertheless, it is advisable to conduct a more detailed future study on the generation of chlorination by-products across various water samples.

To fully address the viability and safety of the proposed electrochlorination system, future studies should consider the inclusion of these organic components in the analysis. This would allow for the evaluation of disinfection by-products under more representative real-world conditions. Additionally, further research could investigate methods to mitigate THM formation, such as optimizing operating parameters.

3.3. *Electrode degradation*

During the electrolysis process, the corrosion of graphite was evident through changes in its surface morphology. The appearance of the graphite anode shifted from its original gray color to a darker shade of gray after the experiments in the channel's space, as it is shown in Fig. 7. The polarization of the graphite anode functionalizes its surface by generating oxygen-containing functional groups, including hydroxyls (C-OH), carboxyls (COOH), and carbonyls (C═O). These functional groups initially form at defect sites and edges of the graphite structure, contributing to the chemical and structural modification of the anode's surface. This phenomenon was also explained in a previous works, where the authors demonstrated that other inorganic salts like Na_2SO_4 or $NaNO_3$ other than NaCl can induce variations in the graphite morphology [74].

More factors can affect the rate of graphite decomposition include the current density, the temperature at which the reaction occurs, and the concentration of the electrolyte [75,76]. Even graphite disintegration could occur under specific operational conditions such as the use of very high electric currents and elevated temperatures, which accelerate

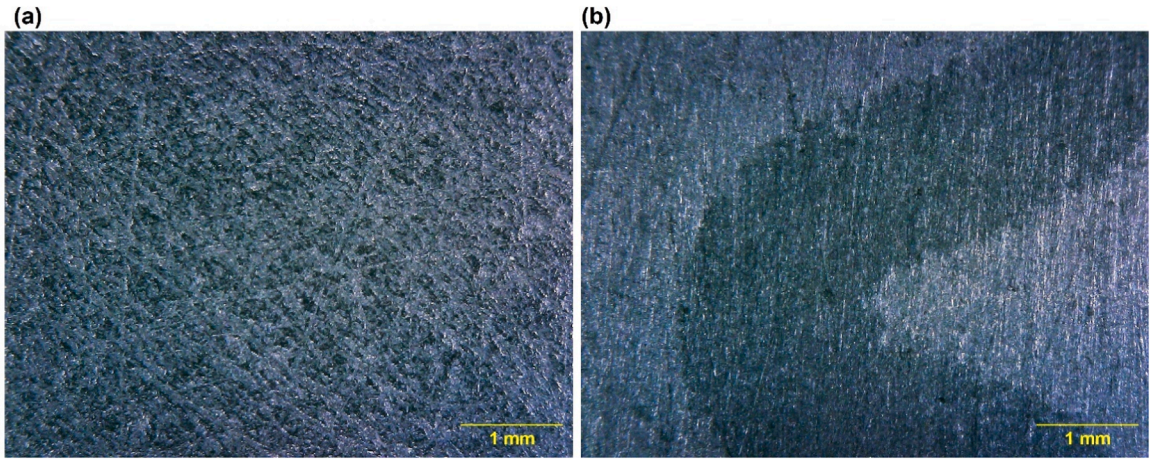


Fig. 7. Microscope images of the graphite electrode. (a) Before the experiments (b) After the experiments.

the corrosion and wear of the material or the presence of high concentrations of NaCl. No black fragments in the electrolyte solution were observed during the tested conditions in this study.

4. Conclusions

The exploration of a biomimetic electrochemical flow cell for the production of free chlorine presents a viable solution for water purification directly at the point of use, avoiding the need of chemicals' addition to water. The research demonstrates that with strategic selection of materials and design, specifically the use of a 3D-printed flow field and cost-effective electrode materials, it is possible to achieve cost-efficient water disinfection across different ionic compositions in the Nigerian region of Lagos, potentially applicable to other regions worldwide with similar ionic compositions.

The application of Multilevel Factorial Design (MFD) in this research facilitated the examination of the variables that play a pivotal role in the electrochlorination process: water composition (mainly associated to chloride ion content), water flow rate, and electrical current. The data collected revealed a wide range of FC production, with concentrations reaching as high as 6 $mg{\cdot}L^{-1}$. The SEC required to achieve these FC levels was also recorded, ranging from as low as 0.62 $Wh{\cdot}mg^{-1}$ for water samples with higher chloride content to a peak of 8.89 $Wh{\cdot}mg^{-1}$ for samples with lower chloride concentrations. These findings indicate the direct relationship between the ionic composition of the water and the energy efficiency of the electrochlorination process. The optimized operation parameters derived from the MFD can guide the design and implementation of tailored electrochlorination systems, ensuring both energy efficiency and effective water treatment.

Future studies are encouraged to expand the range of ionic concentrations tested and to explore the generation of chlorination by-products to develop a more generalized model. While the study shows promising results at the experimental level, further research is needed to validate the technology's scalability and long-term operational stability in real-world settings. Scaling up the electrochemical flow cell for larger water treatment applications involves addressing several critical factors. These include optimizing the design to handle increased flow rates while maintaining high chlorine generation efficiency, ensuring effective distribution of electrical current, and minimizing energy consumption. Additionally, it is necessary to evaluate the system's robustness and ability to operate continuously over extended periods without significant loss of performance. Future research will focus on these aspects, as well as pilot-scale studies, to ensure the technology's feasibility and reliability for larger-scale implementation in resource-limited settings. Overall, this research points towards a promising direction for achieving the millennium goal of universal access to safe drinking water, with implications for enhancing the health and wellbeing of populations in underserved regions.

CRediT authorship contribution statement

IGL: Conceptualization. Investigation. Experiments. Data Analysis. Resources. Writing - Original Draft. **VIA**: Supervision. Writing - Review & Editing. **SCA**: Investigation. Experiments. **AGE**: Conceptualization. Supervision. Writing - Review & Editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

[1] J. Mac Mahon, Chapter 7 - Water purity and sustainable water treatment systems for developing countries, in: T.M. Letcher (Ed.), Water Climate Change, Elsevier, 2022, pp. 115–144, https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99875-8.00021-5.
[2] T. Bayu, H. Kim, T. Oki, Water governance contribution to water and sanitation access equality in developing countries, Water Resour. Res. 56 (2020) e2019WR025330, https://doi.org/10.1029/2019WR025330.
[3] B.J.M. Chaúque, M.B. Rott, Solar disinfection (SODIS) technologies as alternative for large-scale public drinking water supply: advances and challenges, Chemosphere 281 (2021) 130754, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130754.
[4] I.O. Ogunkola, Y.A. Adebisi, U.F. Imo, G.O. Odey, E. Esu, D.E. Lucero-Prisno, III, Rural communities in Africa should not be forgotten in responses to COVID-19, Int. J. Health Plann. Manag. 35 (2020) 1302–1305, https://doi.org/10.1002/hpm.3039.
[5] P. Tonanon, R.D. Webster, Recent electrode and electrolyte choices for use in small scale water treatment applications—a short review, Curr. Opin. Electrochem. 38 (2023) 101211, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101211.
[6] C. Chu, E.C. Ryberg, S.K. Loeb, M.-J. Suh, J.-H. Kim, Water Disinfection in rural areas demands unconventional solar technologies, Acc. Chem. Res. 52 (2019) 1187–1195, https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00578.
[7] M.D. Sobsey, C.E. Stauber, L.M. Casanova, J.M. Brown, M.A. Elliott, Point of use household drinking water filtration: a practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4261–4267, https://doi.org/10.1021/es702746n.
[8] A. Atrashkevich, A. Alum, R. Stirling, M. Abbaszadegan, S. Garcia-Segura, Approaching easy water disinfection for all: can in situ electrochlorination outperform conventional chlorination under realistic conditions? Water Res. 250 (2024) 121014 https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.121014.
[9] J. Llanos, S. Cotillas, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Novel electrodialysis–electrochlorination integrated process for the reclamation of treated wastewaters, Sep. Purif. Technol. 132 (2014) 362–369, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.017.
[10] E. Mostafa, P. Reinsberg, S. Garcia-Segura, H. Baltruschat, Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: in-situ electrogeneration of Cl2, Cl2O and ClO2, Electrochim. Acta 281 (2018) 831–840, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.099.

[11] O. Scialdone, F. Proietto, A. Galia, Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection, Curr. Opin. Electrochem. 27 (2021) 100682, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100682.
[12] S. Hand, R.D. Cusick, Electrochemical disinfection in water and wastewater treatment: identifying impacts of water quality and operating conditions on performance, Environ. Sci. Technol. 55 (2021) 3470–3482, https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06254.
[13] E. Chinello, S.M. H. Hashemi, D. Psaltis, C. Moser, Editors' choice—solar-electrochemical platforms for sodium hypochlorite generation in developing countries, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) E336, https://doi.org/10.1149/2.0491912jes.
[14] E. Chinello, M.A. Modestino, J.W. Schüttauf, L. Coulot, M. Ackermann, F. Gerlich, A. Faes, D. Psaltis, C. Moser, A comparative performance analysis of stand-alone, off-grid solar-powered sodium hypochlorite generators, RSC Adv. 9 (2019) 14432–14442, https://doi.org/10.1039/C9RA02221J.
[15] M. Naderi, S. Nasseri, Optimization of free chlorine, electric and current efficiency in an electrochemical reactor for water disinfection purposes by RSM, J. Environ. Health Sci. Eng. 18 (2020) 1343–1350, https://doi.org/10.1007/s40201-020-00551-3.
[16] J. Choi, S. Shim, J. Yoon, Design and operating parameters affecting an electrochlorination system, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 215–219, https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.004.
[17] M.I. Kerwick, S.M. Reddy, A.H.L. Chamberlain, D.M. Holt, Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? Electrochim. Acta 50 (2005) 5270–5277.
[18] J. Saha, S.K. Gupta, A novel electro-chlorinator using low cost graphite electrode for drinking water disinfection, Ionics 23 (2017) 1903–1913, https://doi.org/10.1007/s11581-017-2022-0.
[19] M. Bhattacharya, K. Bandyopadhyay, A. Gupta, Design of a cost-effective electrochlorination system for point-of-use water treatment, Environ. Eng. Res. 26 (2021), https://doi.org/10.4491/eer.2020.437.
[20] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Electrochemical alternatives for drinking water disinfection, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47 (2008) 1998–2005, https://doi.org/10.1002/anie.200703621.
[21] D. Ocasio, D.L. Sedlak, Membrane-assisted electrochlorination for zero-chemical-input point-of-use drinking water disinfection, ACS EST Eng. 2 (2022) 1933–1941, https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00116.
[22] M.E.A. Kribeche, F. Zaviska, S. Brosillon, M. Heran, Water composition and electrocatalytic aspects for efficient chlorine generation, Electrocatalysis 13 (2022) 414–424, https://doi.org/10.1007/s12678-022-00728-4.
[23] S.R. Yammani, T.V.K. Reddy, M.R.K. Reddy, Identification of influencing factors for groundwater quality variation using multivariate analysis, Environ. Geol. 55 (2008) 9–16, https://doi.org/10.1007/s00254-007-0958-5.
[24] N. Subba Rao, Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur District, Andhra Pradesh, India, Environ. Geol. 49 (2006) 413–429, https://doi.org/10.1007/s00254-005-0089-9.
[25] Á. Ruiz-Pico, Á. Pérez-Cuenca, R. Serrano-Agila, D. Maza-Criollo, J. Leiva-Piedra, J. Salazar-Campos, Hydrochemical characterization of groundwater in the Loja Basin (Ecuador), Appl. Geochem. 104 (2019) 1–9, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.008.
[26] S.A. Nihalani, S.N. Behede, A.R. Meeruty, Groundwater suitability determination near solid waste dump site at Pune, Sustain. Water Resour. Manag. 8 (2022) 64, https://doi.org/10.1007/s40899-022-00650-z.
[27] R. Kumar, A. Kumari, R. Kumar, M.A. Sulaiman, M.M. Zafar, A. Singh, R. Prabhakar, P.S. Pippal, Assessing the geochemical processes controlling groundwater quality and their possible effect on human health in Patna, Bihar, Environ. Sci. Pollut. Res. 30 (2023) 107138–107157, https://doi.org/10.1007/s11356-023-26203-1.
[28] M. Ouarani, M. Bahir, D.J. Mulla, D. Ouazar, A. Chehbouni, D. Dhiba, S. Ouhamdouch, O. El Mountassir, Groundwater quality characterization in an overallocated semi-arid coastal area using an integrated approach: case of the Essaouira Basin, Morocco, Water 12 (2020) 3202, https://doi.org/10.3390/w12113202.
[29] S.P. Hounsinou, Presentation and use of a new diagram to determine the facies and the origins of water: the 3rd Parfait-Hounsinou diagram, Heliyon 9 (2023) e17688, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17688.
[30] M. Eissa, M. Ali, E. Zaghlool, O.S. Stash, Hydrochemical and stable isotopes indicators for detecting sources of groundwater contamination close to Bahr El-Baqar drain, eastern Nile Delta, Egypt, Water Sci. 33 (2019) 54–64, https://doi.org/10.1080/11104929.2019.1635346.
[31] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters, Appl. Catal. B Environ. 202 (2017) 217–261, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
[32] M. Lakhanlal, Caspary Toroker, Filling the gaps on the relation between electronic conductivity and catalysis of electrocatalysts for water splitting using computational modelling, Curr. Opin. Electrochem. 40 (2023) 101342, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101342.
[33] N. Tanbouza, T. Ollevier, K. Lam, Bridging lab and industry with flow electrochemistry, iScience 23 (2020) 101720, https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101720.
[34] T. Noël, Y. Cao, G. Laudadio, The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry, Acc. Chem. Res. 52 (2019) 2858–2869, https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00412.
[35] I. García-López, L.F. Arenas, T. Turek, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Mass transfer enhancement in electrochemical flow cells through 3D-printed biomimetic channels, React. Chem. Eng. 8 (2023) 1776–1784, https://doi.org/10.1039/D3RE00053B.
[36] I. García-López, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Hydrodynamic behavior of a novel 3D-printed nature-inspired microreactor with a high length-to-surface ratio, Chem. Eng. J. Adv. 13 (2023) 100438, https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100438.
[37] A. Atrashkevich, S. Garcia-Segura, Navigating the electrodisinfection frontier: a roadmap towards resilient implementation, Curr. Opin. Electrochem. 43 (2024) 101437, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101437.
[38] D.W. Miwa, G.R.P. Malpass, S. a S. Machado, A.J. Motheo, Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes, Water Res. 40 (2006) 3281–3289, https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.033.
[39] M.G. Tavares, L.V.A. da Silva, A.M. Sales Solano, J. Tonholo, C.A. Martínez-Huitle, C.L.P.S. Zanta, Electrochemical oxidation of methyl red using Ti/Ru0.3Ti0.7O2 and Ti/Pt anodes, Chem. Eng. J. 204–206 (2012) 141–150, https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.056.
[40] A.D. Jara, A. Betemariam, G. Woldetinsae, J.Y. Kim, Purification, application and current market trend of natural graphite: a review, Int. J. Min. Sci. Technol. 29 (2019) 671–689, https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003.
[41] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, X. He, Graphite as anode materials: fundamental mechanism, recent progress and advances, Energy Storage Mater. 36 (2021) 147–170, https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027.
[42] M. Kovendhan, H. Kang, S. Jeong, J.-S. Youn, I. Oh, Y.-K. Park, K.-J. Jeon, Study of stainless steel electrodes after electrochemical analysis in sea water condition, Environ. Res. 173 (2019) 549–555, https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.069.
[43] I.S. Akoteyon, I.I. Balogun, A.S.O. Soneye, Integrated approaches to groundwater quality assessment and hydrochemical processes in Lagos, Nigeria, Appl. Water Sci. 8 (2018) 200, https://doi.org/10.1007/s13201-018-0847-y.
[44] M. Elsayed Gabr, H. Soussa, E. Fattouh, Groundwater quality evaluation for drinking and irrigation uses in Dayrout city Upper Egypt, Ain Shams Eng. J. 12 (2021) 327–340, https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.010.
[45] A.M. Sajib, M.T.M. Diganta, A. Rahman, T. Dabrowski, A.I. Olbert, M.G. Uddin, Developing a novel tool for assessing the groundwater incorporating water quality index and machine learning approach, Groundw. Sustain. Dev. 23 (2023) 101049, https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.101049.
[46] C. Sang, L. Tan, Q. Cai, L. Ye, Long-term (2003−2021) evolution trend of water quality in the Three Gorges Reservoir: an evaluation based on an enhanced water quality index, Sci. Total Environ. 915 (2024) 169819, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169819.
[47] H. Rustamaji, T. Prakoso, H. Devianto, P. Widiatmoko, Parameter study in preparation of nitrogen-rich-activated carbon for supercapacitors' application using multilevel factorial design, Mater. Today Proc. (2023), https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.163.
[48] T. Prakoso, H. Rustamaji, D. Yonathan, H. Devianto, P. Widiatmoko, J. Rizkiana, G. Guan, The study of hydrothermal carbonization and activation factors' effect on mesoporous activated carbon production from sargassum sp. using a multilevel factorial design, Reaktor 22 (2022) 59–69, https://doi.org/10.14710/reaktor.22.2.59-69.
[49] S.H. Abd El-Aziz, Evaluation of groundwater quality for drinking and irrigation purposes in the north-western area of Libya (Aligeelat), Environ. Earth Sci. 76 (2017) 147, https://doi.org/10.1007/s12665-017-6421-3.
[50] E.J. Smith, W. Davison, J. Hamilton-Taylor, Methods for preparing synthetic freshwaters, Water Res. 36 (2002) 1286–1296, https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00341-4.
[51] I. García-López, L.F. Arenas, J. Hereijgers, V.I. Águeda, A. Garrido-Escudero, Drinking water electrochlorination in a single-pass biomimetic flow cell with zero salt dosing, ACS Sustain. Chem. Eng. 12 (2024) 3130–3141, https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07066.
[52] J. Martin, K. Schafner, T. Turek, Preparation of electrolyte for vanadium redox-flow batteries based on vanadium pentoxide, Energy Technol. 8 (2020) 2000522, https://doi.org/10.1002/ente.202000522.
[53] S. Tsikoliya, I. Vaško, P. Sochůrková, D. Sviták, Tectonics of differential growth. Folds in additive fabrication and moulding for architectural design, in: S. Eloy, D. Leite Viana, F. Morais, J. Vieira Vaz (Eds.), Form. Methods Archit., Springer International Publishing, Cham, 2021, pp. 29–35, https://doi.org/10.1007/978-3-030-57509-0_3.
[54] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 73 (2001) 627–637, https://doi.org/10.1351/pac200173040627.
[55] A. Bayat, S.M. Sadrameli, Conversion of canola oil and canola oil methyl ester (CME) to green aromatics over a HZSM-5 catalyst: a comparative study, RSC Adv. 5 (2015) 28360–28368, https://doi.org/10.1039/C5RA01691F.
[56] A. Bayat, S.M. Sadrameli, J. Towfighi, Production of green aromatics via catalytic cracking of Canola Oil Methyl Ester (CME) using HZSM-5 catalyst with different Si/Al ratios, Fuel 180 (2016) 244–255, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.086.
[57] H. Nath, X. Wang, R. Torrens, A. Langdon, A novel perforated electrode flow through cell design for chlorine generation, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 389–395, https://doi.org/10.1007/s10800-010-0248-x.
[58] J.T. López-Maldonado, F.F. Rivera, F. Castañeda-Zaldívar, Numerical and experimental evaluation of the general performance in a modular electrochemical reactor and its feasibility for electro-chlorination purposes: effect of the different

electrode assembly configurations, Chem. Eng. Res. Des. 177 (2022) 45–55, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.10.001.
[59] F.F. Rivera, C.P. de León, F.C. Walsh, J.L. Nava, The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: the FM01-LC flow cell, Electrochim. Acta 161 (2015) 436–452, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.161.
[60] E. Rivero, F. Rivera, M. Cruz-Díaz, E. Mayen, I. González, Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient, (2012). https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2012.04.010.
[61] D. Pletcher, R.A. Green, R.C.D. Brown, Flow electrolysis cells for the synthetic organic chemistry laboratory, Chem. Rev. 118 (2018) 4573–4591, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00360.
[62] A. Khelifa, S. Moulay, F. Hannane, S. Benslimene, M. Hecini, Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells, Desalination 160 (2004) 91–98, https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90021-5.
[63] G. Güven, A. Perendeci, K. Özdemir, A. Tanyolaç, Specific energy consumption in electrochemical treatment of food industry wastewaters, J. Chem. Technol. Biotechnol. 87 (2012) 513–522, https://doi.org/10.1002/jctb.2739.
[64] R.B. Slama, Hydrogen production by water electrolysis effects of the electrodes materials nature on the solar water electrolysis performances, Nat. Resour. 4 (2013) 1–7, https://doi.org/10.4236/nr.2013.41001.
[65] W.H. Organization, WHO. Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, 2004.
[66] S.R. Shinde, S. Apte, Correlation analysis of the experimental data for in-situ chlorine generation in electrochlorination process, J. Environ. Eng. 149 (2023) 04023004, https://doi.org/10.1061/JOEEDU.EEENG-7126.
[67] Q. Hou, Y. Pan, M. Zeng, S. Wang, H. Shi, C. Huang, H. Peng, Assessment of groundwater hydrochemistry, water quality, and health risk in Hainan Island, China, Sci. Rep. 13 (2023) 12104, https://doi.org/10.1038/s41598-023-36621-3.
[68] A. Kraft, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder, J. Rennau, Electrochemical water disinfection. Part II: hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 895–902, https://doi.org/10.1023/A:1003654305490.
[69] A. Atrashkevich, A.S. Fajardo, P. Westerhoff, W.S. Walker, C.M. Sánchez-Sánchez, S. Garcia-Segura, Overcoming barriers for nitrate electrochemical reduction: bypassing water hardness, Water Res. 225 (2022) 119118, https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119118.
[70] E.J. La Motta, G.J. Rincón, L.E. De Grau, K.D. Jovanovich, Field testing of a small-scale continuous-flow wastewater electrodisinfection unit using direct current, J. Environ. Eng. 144 (2018) 04017090, https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001303.
[71] C. Xue, Y. Yu, X. Huang, Comparison of organic matter properties and disinfection by-product formation between the typical groundwater and surface water, Water 14 (2022) 1418, https://doi.org/10.3390/w14091418.
[72] S. Barisci, R. Suri, Evaluation of chlorate/perchlorate formation during electrochemical oxidation of PFAS: the roles of free chlorine and hydroxyl radical, J. Water Process Eng. 50 (2022) 103341, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103341.
[73] A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses, Chem. Eng. J. 166 (2011) 710–714, https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.037.
[74] K. Zhu, X. Ren, X. Sun, L. Zhu, Z. Sun, Effect of supporting electrolyte on the surface corrosion and anodic oxidation performance of graphite electrode, Electrocatalysis 10 (2019) 549–559, https://doi.org/10.1007/s12678-019-00541-6.
[75] G. Zhang, M. Wen, S. Wang, J. Chen, J. Wang, Insights into electrochemical behavior and anodic oxidation processing of graphite matrix in aqueous solutions of sodium nitrate, J. Appl. Electrochem. 46 (2016) 1163–1176, https://doi.org/10.1007/s10800-016-0999-0.
[76] M.A. Rabah, N. Nassif, A.A.A. Azim, Electrochemical wear of graphite anodes during electrolysis of brine, Carbon 29 (1991) 165–171, https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90066-R.