



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA
PARA UN REACTOR DE FLUJO CANAL CON
ELECTRODOS BIDIMENSIONALES**

TESIS QUE PRESENTA

ISRAEL RODRÍGUEZ TORRES

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

SEPTIEMBRE DE 1996

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán, en el Área de Electroquímica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

Septiembre de 1996

AGRADECIMIENTOS

A los sinodales que conformaron el jurado de este trabajo de tesis les agradezco su dedicación, las correcciones y las sugerencias, ya que gracias a ello se elevó el nivel académico de este trabajo.

Dra. María del Carmen Durán
Dr. Miguel Saloma Terrazas
Dr. Ignacio González Martínez
Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán

Al **Dr. Carlos Ponce de León Albarrán** por su ayuda en la construcción del Reactor Electroquímico.

Al **Ing. Manuel Salgado Rojas** por la facilidad de proporcionarnos el material para los empaques del reactor.

Al **Ing. Issac Vázquez Jiménez** mi más sincero agradecimiento por la asesoría técnica proporcionada.

Al **M. Q. Manuel Palomar Pardavé** por sus consejos y disposición a resolverme dudas acerca del baño de depósito.

Al **Dr. Alberto Rojas Hernández** por sus consejos acerca de las regresiones multilíneas para la elaboración de este trabajo de tesis.

Al **Dr. Mario Vizcarra Mendoza** por sus comentarios acerca de los números adimensionales.

Agradezco a **CONACyT** la beca de Maestría otorgada para la realización de mis estudios de posgrado en el Departamento de Química de la UAM- IZTAPALAPA.

Hace casi dos años y medio que comencé la Maestría en Química, en aquel entonces ya conocía un poco al *doctor jefe*. El fue el que me brindó la oportunidad de efectuar mis estudios de posgrado en el Área de Electroquímica. Después de este tiempo transcurrido simplemente no tengo palabras para agradecerle la oportunidad brindada, ya que no sólo ha sido para mi un asesor del cual he aprendido mucho, sino también un gran amigo, el cual ha estado conmigo en las buenas y en las muy malas.

Gracias **Nacho**, por enseñarme a escuchar y fortalecer mi alma en los momentos más difíciles, por darme mis jalones de oreja y sobre todo por esa calidad humana que te caracteriza como persona.

Después que anduve divagando de qué quería hacer de trabajo de investigación, Nacho me invitó a trabajar sobre Reactores Electroquímicos bajo la dirección de la Dra. Oropeza. Cuando inicié no sabía ni que pasaba, aún cuando escribía parte de mi tesis no sabía ni que redactar, pero siempre estaba ahí presente la doctora para ponerme parejo. Por eso quiero agradecerle *doctorcita* por haberme enseñado muchas cosas, pero sobre todo por creer en mi, en confiar hasta el último momento, aunque le hayan salido canas verdes por tal proeza. Esta tesis sinceramente no habría sido posible sin su esfuerzo. Gracias **Tere** por tener el coraje y la paciencia para terminar este trabajo.

A mis amigos, compañeros y ex-compañeros del Área de Electroquímica con los que siempre conviví, gracias.... **Adrián, Arturo, Aurora, Carmen, Carlos, Gabriel, Gilberto (Tigre del bajío), Guillermo, Hilario, Hugo, Irma, Isabel, Jorge, José Luis (que pachuca?), Julián (te pasas!), Julio, Leo, Lulú Pacheco, Lulú Segura, Luz María, Manuel, Margarita, Martín, Miguel (Tigre Mayor), Paty, Pedro, Quique, René Antaño, René Esquivel, Rosario, Rubén, Ruth, Soledad, Tomás, Ulises, Víctor Reyes y Víctor Vital.**

A **Gilberto** por brindarme siempre su apoyo y amistad, gracias compadre.

A **Alberto** por haberme enseñado muchas cosas de las computadoras y por su confianza en el manejo de ellas. A **Tere Ramírez** por su amistad y su disposición a ayudar. A **Laurita** por su amistad y consejos. A **Elsa Arce** por haberme impulsado a estudiar una maestría. *Gracias* a todos ustedes.

A mis padres: **Trinidad Rodríguez** y **Ma. Guadalupe Torres**, quienes con su sacrificio y cariño me impulsaron siempre a seguir adelante. Les quiero decir que los adoro y los quiero enormidades. Gracias por ser tan maravillosos y darme la vida, este trabajo se los dedico de todo corazón.

A mi hermana **Nancy** que siempre ha estado conmigo en todo momento y la admiro por el coraje que tiene para seguir adelante.

A mi hermano **Alejandro**, sigue adelante que apenas empiezas y por difícil que sea el camino, siempre estaré apoyándote. Los quiero mucho a los dos.

A ese pequeño bebe, que viene en camino.

A ti **Sandra** por haberme inspirado y ser mi luz al final de un camino difícil, gracias por tu cariño.

Mis amigos de la UAM, **Rosalía** (*güera querida*), **Wendy** y **Adriana** (*las quiero a las tres*), **Jorge** (*Karate*), **Chucho**, **Lorena**, **Maribel**, **Irma**, **Patty**, y los del CEP No. 2, **Pedro Olvera**, **Bismarck**, **Armando**, **Toño**, **Pepe**, **Pancho**, **Efraín**, **Agustín**, **Lalo**, **Carlos**, **Omar**, **Cecilia**, **Paco**, **Aarón** y **Cristina**.

A mi sensei de Karate-Do, Shoto Kan; **Enrique Carpio** por compartir conmigo su arte.

Mis amigos de siempre, **Memo Junior**, **Memo 2**, **Manuel** y **Alfonso**, a los cuales les agradezco su amistad.

Mis ex-compañeros del Politécnico, **Patty**, **Roberto**, **Claudia** ,e **Issac**.

Y a todas las demás personas que en algún momento de mi vida me animaron a seguir adelante.

ISRAEL
SEPTIEMBRE DE 1996

ÍNDICE

Resumen	<i>i</i>
Nomenclatura	<i>ii</i>
Capítulo I: Antecedentes	1
I.1 Principios fundamentales de los reactores electroquímicos	5
I.2 Fenómenos de transporte en procesos electrolíticos	7
I.2.1 Transporte de carga	8
I.2.1 Transporte de masa	11
I.3 Tipos de reactores electroquímicos	14
I.3.1 Reactores electroquímicos tipo tanque	14
I.3.2 Reactores electroquímicos tipo cilindro rotatorio	17
I.3.3 Reactores electroquímicos de placas paralelas	18
I.4 Capa límite de difusión-convección	21
I.5 Corriente límite de difusión-convección	23
I.6 Procesos electroquímicos controlados por el transporte de masa	27
I.7 Hidrodinámica	31
I.8 Objetivo	35
Capítulo II: Planteamiento experimental	37
II.1 Descripción del reactor de flujo canal	37
II.1.1 Conexión eléctrica del reactor electroquímico	40
II.2 Principios del funcionamiento del reactor electroquímico de flujo canal	42
II.3 Metodología de la experimentación	44
II.3.1 Disco rotatorio	45

II.3.2 Descripción de la celda de disco rotatorio	48
II.3.3 Determinación de la región de corriente límite	49
II.4 Obtención de las correlaciones	51
II.4.1 Metodología de Heitz-Kreysa	51
II.4.2 Regresiones multilíneas	52
Capítulo III: Caracterización del transporte de masa para el reactor de flujo canal	56
III.1 Caracterización utilizando el sistema $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	56
III.1.1 Estudios de disco rotatorio	56
III.1.2 Estudios en el reactor de flujo canal por Heitz-Kreysa	59
III.1.3 Correlaciones haciendo regresiones multilíneas	69
III.2 Caracterización utilizando el sistema $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	81
III.2.1 Introducción	81
III.2.2 Estudios de disco rotatorio	82
III.2.3 Estudios en el reactor electroquímico	84
III.3 Caracterización utilizando el sistema $Ag(I) + e^- \rightarrow Ag$	90
III.3.1 Introducción	90
III.3.2 Estudios de disco rotatorio	92
III.3.3 Estudios en el reactor de flujo canal	95
Capítulo IV: Conclusiones	104
Anexos	110
A.1 Desarrollos matemáticos	110
A.1.1 Ecuación general de transporte	110
A.1.2 Ecuaciones fundamentales	113
A.1.3 Difusión pura	114

A.2 Teorema de π	116
A.3 Técnica de disco rotatorio	118
A.4 Parte experimental	121
A.4.1 Construcción del disco rotatorio	121
A.4.2 Soluciones utilizadas	122
A.4.3 Desarrollo experimental para el disco rotatorio	123
Bibliografía	124

RESUMEN

El dispositivo construido para este estudio, es un reactor electroquímico de flujo canal con electrodos bidimensionales de acero inoxidable 304, se puso especial énfasis en la hidrodinámica imperante dentro del reactor electroquímico, siendo posible trabajar en regímenes laminar y turbulento (incluyendo el de transición), y en la utilización de un electrodo de pseudoreferencia para imponer un potencial controlado sobre el electrodo.

A partir del estudio experimental realizado, se determinaron correlaciones adimensionales para los procesos electroquímicos que están controlados por transferencia de masa. Se utilizaron tres sistemas diferentes para la caracterización del transporte de masa, incluyendo en estos a un baño de depósito metálico.

También se incluyó dentro de las correlaciones, una variable geométrica adimensional que es considerada en este tipo de reactores, de tal forma que el método numérico a seguir para la obtención de éstas son regresiones multilineales.

NOMENCLATURA

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolos</i>	<i>Definición</i>
A	área del electrodo (cm²)
A_{canal}	área del canal (cm²)
a_j	actividad de la especie j (mol l⁻¹)
a_O	actividad de la especie O (mol l⁻¹)
a_R	actividad de la especie R (mol l⁻¹)
B	profundidad del canal (cm)
C	concentración (mol l⁻¹)
CE	contraelectrodo
C_O	concentración de la especie O (mol l⁻¹)
C_R	concentración de la especie R (mol l⁻¹)
(C_j)_{x=0}	concentración de la especie j en la superficie del electrodo (mol l⁻¹)
(C_O)_{x=0}	concentración de O en la superficie del electrodo (mol l⁻¹)
(C_R)_{x=0}	concentración de R en la superficie del electrodo (mol l⁻¹)
(C_j)_∞	concentración de la especie j en el seno de la solución (mol l⁻¹)
(C_O)_∞	concentración de la especie O en el seno de la solución (mol l⁻¹)
∇C_j	gradiente de concentración de la especie j (mol l⁻¹)
D	coeficiente de difusión (cm² s⁻¹)
de	diámetro equivalente (cm)
D_j	coeficiente de difusión de la especie j (cm² s⁻¹)
dm/dt	cambio de la materia con respecto al tiempo (mol cm⁻² s⁻¹)
e⁻	electrones
E_e	potencial del electrodo en equilibrio (V)
E_e^o	potencial estándar para el par O/R (V)

F	constante de Faraday (C mol⁻¹)
H	altura del canal (cm)
I	corriente (mA)
I_{lim}	corriente límite (mA)
i	densidad de corriente (mA cm⁻²)
i_{lim}	densidad de corriente límite (mA cm⁻²)
I_{ox}	corriente de oxidación (mA)
I_{red}	corriente de reducción (mA)
j	especie en solución
k	constante de velocidad de transferencia de carga (s⁻¹)
← k_o	constante de velocidad estándar de oxidación (cm s⁻¹)
→ k_o	constante de velocidad estándar de reducción (cm s⁻¹)
← k	constante de velocidad para oxidación electroquímica (cm s⁻¹)
→ k	constante de velocidad para reducción electroquímica (cm s⁻¹)
k_m	coeficiente de transferencia de masa (cm s⁻¹)
l	longitud del electrodo (cm)
L	variable geométrica adimensional
Le	longitud característica para la geometría del reactor (cm)
n	número de e ⁻ intercambiados para una reacción electroquímica
N_j	flux de especies j en solución (mol cm⁻² s⁻¹)
∇N_j	gradiente del flux de especies j (mol cm⁻² s⁻¹)
O	especie en solución
Qv	flujo volumétrico de la solución (L h⁻¹)
R	constante de los gases (J K⁻¹ mol⁻¹)
R	especie en solución
RE	electrodo de referencia

S	ancho de canal (cm)
SSE	electrodo de sulfatos saturado
r	orden de la reacción
r	radio del disco (cm)
R_j	producción por unidad de volumen
Re	número de Reynolds (adimensional)
Sc	número de Schmidt (adimensional)
Sh	número de Sherwood (adimensional)
T	temperatura de la solución (°C)
t	tiempo (s)
v	velocidad del electrolito (cm s⁻¹)
v_x	velocidad lineal del electrolito en la dirección x (cm s⁻¹)
v_y	velocidad lineal del electrolito en la dirección y (cm s⁻¹)
v_z	velocidad lineal del electrolito en la dirección z (cm s⁻¹)
WE	electrodo de trabajo
Z	carga del ion
Z_j	carga de la especie j

LISTA DE LETRAS GRIEGAS

<i>Griegas</i>	<i>Definición</i>
$\nabla \phi$	gradiente de potencial eléctrico en la solución (V)
ρ	densidad del electrolito (g cm⁻³)
η	sobrepotencial para realizar una reacción electroquímica (V o mV)
ω	velocidad angular de rotación (radianes s⁻¹)
ν	viscosidad cinemática de la solución (cm² s⁻¹)
α_A	coeficiente de transferencia anódica

α_C	coeficiente de transferencia catódica
δ_D	grosor de la capa límite de difusión (cm)
δ_N	grosor de la capa de Nernst (cm)
η_{ox}	sobrepotencial para oxidación electroquímica (V o mV)
η_{red}	sobrepotencial para reducción electroquímica (V o mV)
ϕ	campo eléctrico (V)
μ	viscosidad dinámica de la solución (cm g⁻¹ s⁻¹)
μ	potencial químico de j (kJ mol⁻¹)
μ_j^0	potencial químico de j en el estado estándar (kJ mol⁻¹)
$\tilde{\mu}_j$	potencial electroquímico de j (kJ mol⁻¹)

I. ANTECEDENTES

La aplicación de la electroquímica tiene una gran tradición dentro de la industria de la transformación química. Por un lado, la producción de cloro y sosa cáustica que, durante más de un siglo, ha sido un proceso electroquímico por excelencia. Así también lo son: la electrorrecuperación de metales, provenientes de soluciones de procesos de recuperación (depositados electroquímicamente para su producción en masa); los procesos de electrorrefinación para purificación de metales; el electroplating como un medio de protección de superficies o decoración y la conversión de energía en celdas de combustión primarias y secundarias que han mostrado tener gran auge en los últimos años[1].

Por otro lado, es necesario resaltar a la corrosión electroquímica como punto estratégico en lo referente a la utilización de materiales en la construcción de celdas y circuitos hidráulicos[2].

De forma igualmente importante, los métodos electroquímicos en microescala son utilizados para análisis cualitativos y cuantitativos. A este nivel, es común que los sistemas electroquímicos sean idealizados con el fin de emplearlos en estudios de procesos de transferencia de masa y mecanismos de reacciones electródicas. La conjunción de ambos estudios proporciona los fundamentos para la determinación de las propiedades de transporte en soluciones electrolíticas[2].

Las industrias directamente relacionadas con procesos electroquímicos han manifestado, en los últimos años, gran interés por su optimización. Algunas de ellas se enumeran en la tabla I.1[3].

Dentro de los procesos enumerados, es importante reconocer que las celdas electrolíticas y/o galvánicas constituyen la unidad de proceso más importante. Por mencionar un ejemplo, la obtención de plata, oro, zinc, cobre, entre otros, tiene como etapa final una refinación electrolítica. Hasta la fecha este tipo de celdas operan mediante la disolución de bloques metálicos que permiten el paso de los iones a la solución, para después depositarlos sobre sustratos inertes o del mismo metal que se pretende recuperar. Así pues el diseño y operación de la celda son de vital importancia para la obtención de un producto de calidad.

Tabla I.1 Industrias donde se aplican procesos electroquímicos a gran escala

Industria	Proceso electroquímico	Reactante	Productos
Laboratorios fotográficos	Extracción de plata y reciclado de fijador	Solución fijadora fotográfica	Plata y solución fijadora
Minería de metales	Extracción y refinación de metales	Soluciones de lixiviación	Ag pura Cu puro
Plantas químicas	Síntesis de un intermediario	Ti(IV)	Ti(III)
Tratamiento de efluentes de plantas industriales	Remoción de metales, purificación y reciclado de agua	Aguas residuales de Procesos	Metales y solución de proceso reciclada
Industria automotriz	Protección de metales	Carrocerías de acero	Depósitos de fosfatos sobre acero
Producción de energía	Generación de energía eléctrica vía celdas de combustión	O ₂ e H ₂ disueltos	Agua y energía eléctrica

Poco se ha hecho en México para mejorar y desarrollar nuevos procesos electroquímicos, ya que involucran una serie de conocimientos de Electroquímica fundamental así como de Ingeniería Química.

A la disciplina que conjunta estos dos campos de trabajo se le conoce como *Ingeniería electroquímica*. Los avances de esta ingeniería y su establecimiento como una disciplina

científica han dado como resultado importantes avances en tecnología de materiales, desarrollos de ánodos dimensionalmente estables, cátodos activados y membranas intercambiadoras de iones[1].

Se puede admitir que la ingeniería electroquímica comenzó a gestarse alrededor de los años 70, como una derivación de la ingeniería química y, frecuentemente, dentro de los mismos centros de investigación de esta última[4]. Como en el caso de todas las ramas de la ingeniería, el escalamiento de operaciones es un concepto extremadamente importante en el desarrollo de la industria electroquímica. Este escalamiento de operaciones puede involucrar experimentos de laboratorio, desarrollos a nivel de planta piloto y optimización de procesos industriales, entre otros [3] (figura I.1).

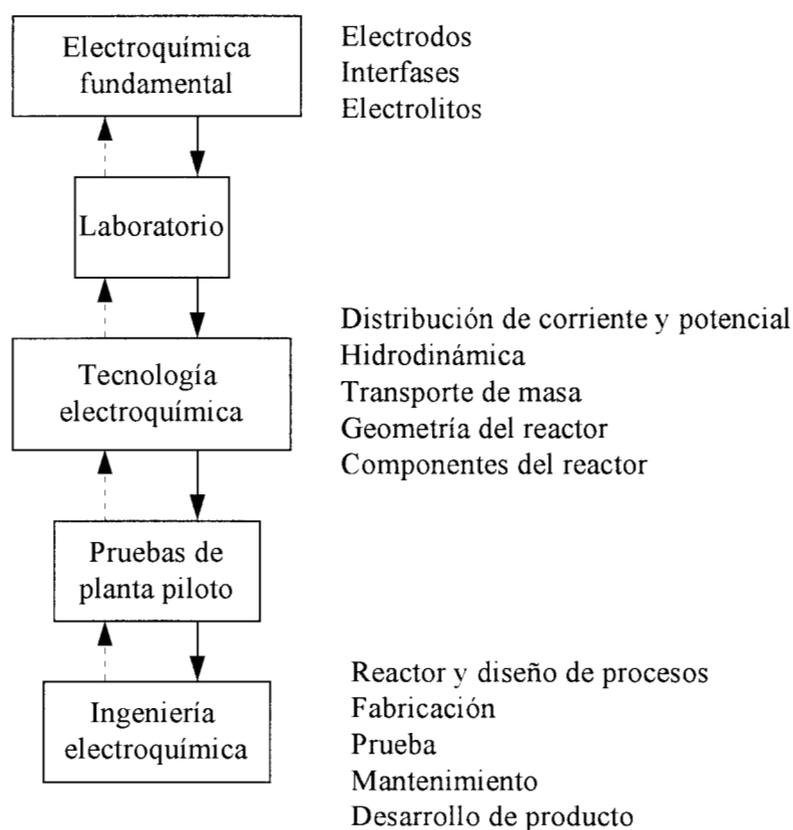


Figura I.1 Pasos que involucra un escalamiento de operaciones dentro de la ingeniería electroquímica

De esta manera, el arte de la Ingeniería Electroquímica está en enlazar los fundamentos electroquímicos de diseño de reactores con la aplicación de un proceso. Con respecto a lo anterior, en la figura I.2 se esquematiza la relación existente entre la ingeniería química y la electroquímica.

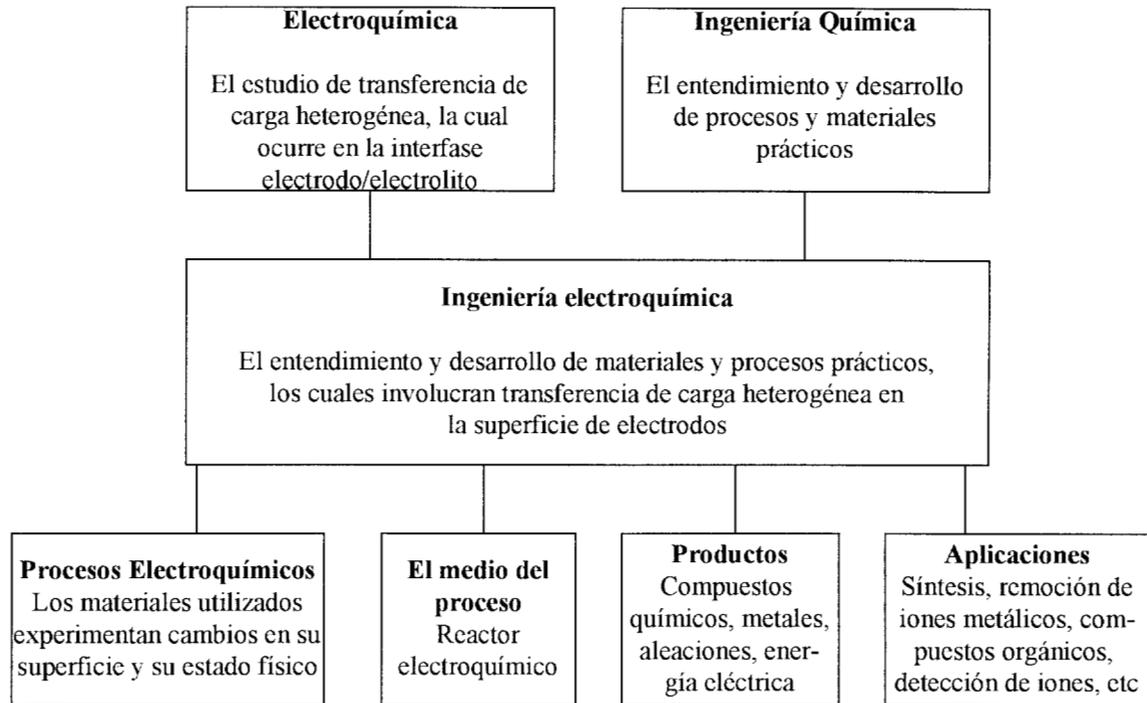


Figura I.2 Constitución de la ingeniería electroquímica, con base en la electroquímica fundamental y la ingeniería química.

Desde la década de los 80, las posibilidades de realizar una producción industrial a escala de procesos electroquímicos se ha incrementado. Esto, no solamente debido a los nuevos materiales de electrodo, sino también al rápido progreso en el campo de la tecnología de membrana. Sin embargo, frecuentemente hay una gran diferencia entre los recipientes de vidrio (en el laboratorio) intermitentes (batch) y una producción industrial. En el pasado no se disponía de adecuadas configuraciones de celda de flujo para pruebas a nivel de plantas piloto[5]. Dado que la celda electroquímica es la parte medular de un proceso

electroquímico, resulta interesante analizar más de cerca la forma de abordarla, para vislumbrar su optimización.

I.1 PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance de la tecnología durante los últimos treinta años. La variedad de aplicaciones ha dado como resultado muy diversas configuraciones, tamaños y materiales de construcción.

Un gran número de factores se deben considerar durante la selección de un reactor en particular, y para el desarrollo de uno nuevo.

Dos de los principios fundamentales de la electroquímica establecen que:

- i)* un proceso electródico, es una reacción catalítica heterogénea acompañada por una transferencia de carga en la superficie del electrodo en contacto con el electrolito y
- ii)* la transferencia de masa, es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la interface electrodo/electrolito y, en general, es gobernada por la ley de Faraday [5].

Con base en estos principios, los factores tomados en cuenta para el diseño y desarrollo de reactores electroquímicos son:

Termodinámicos: El uso de principios termodinámicos, términos y ecuaciones que incluyen: interfases cargadas, potencial de electrodo, leyes de Faraday y sobrepotencial. Estos últimos son usados para calcular el voltaje terminal del reactor. El cálculo del voltaje teórico es comparado con el valor medido para evaluar la eficiencia y la eficacia del diseño del reactor[6]. El potencial de electrodo determina cuál reacción de

transferencia puede ocurrir, así como su velocidad o rapidez de reacción (densidades de corriente). El potencial o la densidad de corriente, en la mayoría de los casos, son los que determinan las condiciones óptimas de operación del reactor[7].

Cinéticos: Los métodos experimentales electroquímicos para la determinación de parámetros cinéticos, junto con velocidades de transporte; definen la producción por espacio-tiempo y frecuentemente determinan los límites de estabilidad prácticos de los materiales empleados en los reactores. La velocidad a la cual alguna reacción electroquímica se lleva a cabo, así como reacciones no deseadas, pueden ser calculadas o medidas[6].

Materiales: Implica la selección y análisis de éstos, bajo las condiciones de operación del reactor[6]. Los materiales de los electrodos, para la mayoría de los procesos, deben ser totalmente estables en el medio de electrólisis y permitir que la reacción deseada tenga una alta eficiencia de corriente a bajos sobrepotenciales[3,7]. En este renglón la mayor competencia está entre el costo y la eficiencia.

Temperatura y presión: La electrólisis a una presión elevada o reducida debe ser evitada, debido a la complejidad que generaría el escalamiento de la celda deseada. Sin embargo, si se utilizan solventes volátiles, un incremento en la presión es recomendable para minimizar las pérdidas de solvente.

Por otro lado, la temperatura es un parámetro que debe ser tomado en cuenta; por ejemplo, las temperaturas cercanas a la ambiente son utilizadas debido a sus efectos benéficos sobre la cinética de todas las etapas en un proceso de electrodo[3].

Fenómenos de transporte: Transporte de momentum, masa, carga y calor, junto con factores cinéticos determinan el factor espacio-tiempo[6]. De estos fenómenos es

necesario remarcar la relación directa que existe entre el *transporte de masa y carga* como característica de un proceso electroquímico. Con la intención de situar los objetivos de este trabajo, en la siguiente sección se analizará más de cerca la relación entre estos dos fenómenos de transporte.

I.2 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN PROCESOS ELECTROLÍTICOS

Las reacciones en los procesos electrolíticos a nivel de la interfase, llamada electrodo/electrolito, involucran generalmente tres fenómenos. El primero es una transferencia de masa, donde las especies deben desplazarse del seno de la solución hacia la interfase. El segundo es una reacción de superficie (reacción electroquímica) en el electrodo y, de manera general, el tercero es un proceso de difusión del producto, donde las especies deben viajar nuevamente al seno de la solución a fin de permitir que otras especies ocupen la superficie del electrodo y reaccionen[6,8]. Considerando la reacción:



donde las especies **O** y **R**, ambas solubles y estables en solución, son interconvertidas debido a la transferencia de e^- . Esta continua conversión de reactivos en productos se esquematiza en la figura I.3[8].

De estas tres etapas, aquella cuya velocidad sea menor (etapa más lenta), controlará la transformación electroquímica de **O** a **R**.

Se deben considerar dos posibles situaciones extremas: de *control por transporte de carga* (reacción electroquímica) y *control por transferencia de masa*[4].

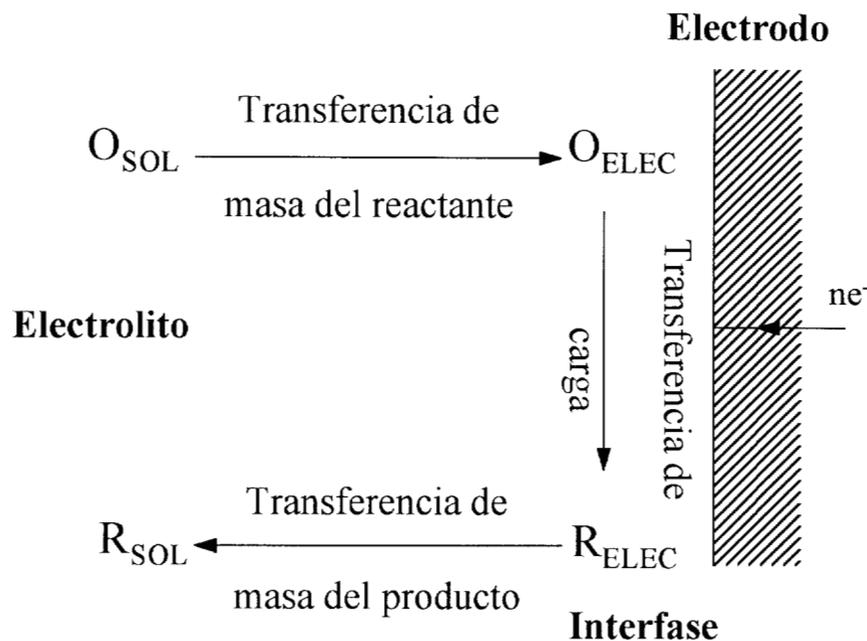


Figura I.3 Etapas que involucran un proceso catódico $O + ne^- \leftrightarrow R$, donde O y R son especies en solución

I.2.1 Transporte de carga

A un potencial determinado la transferencia de carga se desarrolla a una velocidad controlada por una serie de etapas, entre las que está comprendida la misma reacción interfacial (reacción de electrodo)[9].

Un proceso de electrodo representa el conjunto de cambios que tienen lugar en la interfase entre un conductor iónico y un conductor electrónico. Sin ahondar en los fenómenos que ocurren a nivel de la interfase, llamada doble capa, se sabe que cuando la corriente total en un proceso electrolítico es cero, existe un equilibrio dinámico entre las reacciones de reducción y de oxidación (ocurriendo simultáneamente y con la misma rapidez). Es decir la corriente I_{red} es de la misma magnitud pero de signo contrario a la

corriente de oxidación I_{ox} [8]. De esta manera, se establece que el potencial de equilibrio para el sistema **O/R** es:

$$E_e = E_e^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (I.2)$$

donde E_e^o es el potencial estándar para el par **O/R**, a_O y a_R son las actividades de **O** y **R** respectivamente, **F** es la constante de Faraday, **R** la constante de los gases ideales, y **T** la temperatura. Si las concentraciones de **O** y **R** son muy pequeñas (solución diluida), entonces:

$$E_e = E_e^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (I.3)$$

donde C_R y C_O son las concentraciones en la solución y E_e^o es el potencial formal (cuando $C_R=C_O$) para el par **O/R** considerado, es decir, el potencial de equilibrio cuando reactivos y productos están en estado estándar.

Siguiendo un tratamiento clásico de cinética de reacciones químicas, puede escribirse una expresión empírica de la forma[3]:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{dm}{dt} = kC^r \quad (I.4)$$

donde la velocidad de cambio de materia dm/dt es el producto de la constante de velocidad **k** y la concentración **C** elevada a un exponente **r** (donde **r** es el orden de la reacción).

Ya que un proceso electródico es una serie de reacciones heterogéneas de oxidación y reducción, las cuales toman lugar en la interfase conductor electrónico/conductor iónico[5] (únicamente cuando las especies electroactivas se encuentran a distancias moleculares de la superficie del electrodo), es necesario considerar las concentraciones en la superficie de ésta[8] (denotado con el subíndice $x=0$).

La rapidez a la que la reacción ocurre (corriente), puede obtenerse considerando que ésta es proporcional a la concentración del reactivo en la superficie del electrodo[8]. Así pues, si la velocidad de reacción está bajo control de transferencia de carga, se puede escribir,

$$\text{Velocidad de reducción} = \frac{dm}{dt} = \vec{k} (C_O)_{x=0} \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Velocidad de oxidación} = \frac{dm}{dt} = \overset{\leftarrow}{k} (C_R)_{x=0} \quad (\text{I.6})$$

la constante de velocidad electroquímica \vec{k} y $\overset{\leftarrow}{k}$ tendrán unidades de cm s^{-1} . La constante de velocidad de transferencia de carga dependerá fuertemente del potencial del electrodo en la forma:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 e^{\left(\frac{-\alpha_C n F \eta_{\text{red}}}{RT}\right)} \quad (\text{I.7})$$

y de manera similar para el fenómeno de oxidación

$$\overset{\leftarrow}{k} = \overset{\leftarrow}{k}_0 e^{\left(\frac{\alpha_A n F \eta_{\text{ox}}}{RT}\right)} \quad (\text{I.8})$$

donde $k_{\text{O}}^{\rightarrow}$ y $k_{\text{O}}^{\leftarrow}$ son las constantes de velocidad estándar. Las α_{A} y α_{C} son los coeficientes de transferencia electrónica anódica y catódica respectivamente y sus valores cumplen generalmente la condición $\alpha_{\text{A}} + \alpha_{\text{C}} = 1$ [8]. Para el caso de una reducción o de una oxidación η_{red} y η_{ox} son los sobrepotenciales ($E_{\text{aplicado}} - E_e$).

Estas ecuaciones son empíricas y presuponen que la energía libre de activación de la reacción electroquímica depende linealmente del potencial del electrodo [8].

De esta manera, al decir que el control de un proceso electródico está dado por la velocidad de la reacción electroquímica, se deberán buscar alternativas por el lado de la disminución del sobrepotencial η_{red} o η_{ox} si se desea modificar la velocidad del proceso.

I.2.2 Transporte de masa

Como se ha mencionado, el movimiento de las especies electroactivas, hacia y fuera de la superficie del electrodo, constituye una parte esencial de los procesos electroquímicos.

Generalmente, se busca que todo el proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir, por transporte de masa, ya que de esta manera se alcanza una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. El transporte de masa es especialmente importante cuando la concentración de la especie electroactiva es baja y se requiere de una alta conversión del reactivo [8].

Independiente de la condición hidrodinámica establecida en el sistema, el transporte de materia (iones) ocurre por tres mecanismos: difusión, convección y migración (ver anexo A.1.1).

El fenómeno de *difusión* viene dado por un gradiente de potencial químico y, en forma más general, del gradiente de concentración de la especie **O** entre dos puntos del electrolito. Este fenómeno puede ocurrir cuando toma lugar un cambio en la superficie del electrodo (figura I.3), tal como,



el resultado de este proceso es una disminución de la concentración de la especie **O** en la superficie del electrodo (y un incremento en la concentración de **R**), en comparación con el seno de la solución[3]. De esta manera, se establece un gradiente de concentración como fuerza directriz del fenómeno de difusión.

Convección, es el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas[3]. Se pueden distinguir dos tipos de convección: *forzada*; cuando se realiza mediante agitación, bombeo o aspiración y, en general, por todo medio que aporte una energía mecánica al sistema; *libre o natural*, cuando el movimiento del flujo se genera por diferencias de densidad entre dos puntos o por diferencias de temperatura [4].

La *migración* de iones se genera cuando hay un movimiento de especies iónicas debido a un gradiente de potencial (existencia de un campo eléctrico). Este es el mecanismo responsable del flujo de carga a través del electrolito[10].

Si la concentración de la especie electroactiva **O** es mucho más baja que la de los otros iones presentes, quienes además presentan una movilidad muy superior (electrolito soporte en exceso), el transporte de masa por migración del componente **O** es despreciable.

Un exceso del electrolito soporte tiene beneficios, además de la disminución del componente de migración; **primero**, se incrementa la conductividad de la solución de la celda, mejorando el funcionamiento del circuito electrónico asociado; **segundo**, se reduce la caída óhmica en la celda. La presencia del electrolito en exceso hace, además, que la densidad de la solución sea muy poco dependiente de la presencia de las especies electroactivas inhibiendo así la convección natural.

Particularmente, en los procesos electroquímicos controlados por transferencia de masa, el mecanismo más común es la difusión. Sin embargo, en sistemas donde existe un movimiento del electrolito hacia la superficie del electrodo, se genera una combinación para el transporte de masa, llamada mecanismo por difusión-convección.

I.3 TIPOS DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Es importante mencionar que la selección de un diseño de reactor depende principalmente de la concentración de la especie electroactiva a tratar y/o de la tasa de conversión deseada. Además, el tipo de celda electroquímica a utilizar en un proceso debe poseer las características más favorables para su operación.

Centrando la atención sobre los procesos que involucran la recuperación y remoción de metales, se pueden mencionar varios ejemplos. Las descargas o residuos provenientes de sectores industriales, tales como el de “electroplating”, el fotográfico, de la producción de circuitos impresos o de la tecnología de baterías, requieren un tratamiento especial para la remoción de los iones metálicos o reciclado del material de valor. Es así que la remoción de estos iones de las aguas de desecho y la recuperación de metales constituyen actualmente uno de los principales usos de los reactores electroquímicos[11,12].

Las concentraciones de los iones metálicos en estas descargas, pueden alcanzar valores superiores a 100 ppm. Los métodos electroquímicos, son comúnmente usados para reducir el ión metálico a su estado elemental. Si la concentración de estos es del orden de 100-500 ppm, puede usarse una celda con electrodos bidimensionales[13-14]. Otros ejemplos relacionados con el renglón de los metales, lo constituyen las celdas de refinación como son las de Cu, Ag, Au y Zn, principalmente. Algunos de los reactores más típicos a este respecto se describen a continuación.

I.3.1 Reactores electroquímicos tipo tanque.

El ejemplo más común de reactores con electrodos bidimensionales es el *tanque celda*, donde los electrodos son sumergidos dentro de un tanque metálico o de plástico.

Usualmente, su diseño es una celda sin división con el par de electrodos. La incorporación de membranas y separadores es conveniente en el caso de que se necesiten, en particular para el control de contaminación y recuperación de metales[14]. Generalmente este tipo de reactores presenta una concentración uniforme en todo el volumen del reactor.

En pequeña y mediana escala, los electrolizadores de agua son ejemplos de este tipo de celdas. En la figura I.4 se muestra una celda monopolar. Estos reactores tipo tanque para electrólisis de agua, pueden involucrar hasta 250 kA de corriente y electrodos individuales de aproximadamente 1 m^2 de área.

Los separadores de celda son incorporados para dividir el H_2 del O_2 y son, frecuentemente, de materiales inorgánicos microporosos (asbestos). Los materiales para el ánodo son generalmente de níquel plateado, acero, entre otros. Para el cátodo son de materiales de una gran superficie de níquel o aleaciones de cobalto[3].

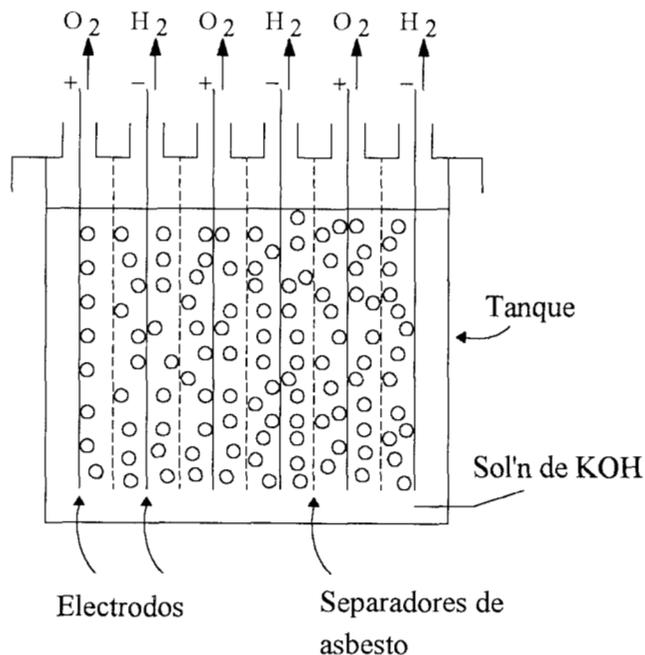


Figura I.4 Reactor tipo tanque para electrólisis de agua

La electrorrecuperación de metales, tales como cobre, zinc, cobalto, níquel, cromo, manganeso, cadmio, plomo, plata y oro puede ser llevada a cabo dentro de estos reactores tanque. Estos usan ánodos verticales y cátodos en forma de platos como se muestra en la figura I.5. El cátodo normalmente es una lámina de aluminio, acero inoxidable o titanio.

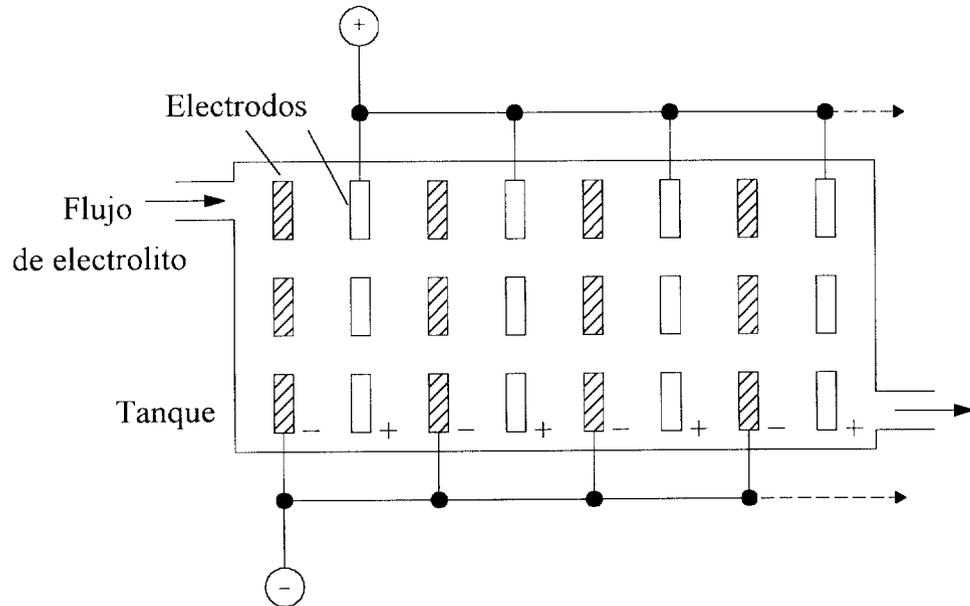


Figura I.5 Arreglo general para una celda tipo tanque usada en electrorrecuperación de metales. El sistema es un arreglo de series de platos paralelos alternando ánodos y cátodos, no involucrando separadores

El ánodo es típicamente un material inerte productor de oxígeno, como el dióxido de plomo o cualquier tipo de óxido de metal precioso. Las celdas pueden ser abiertas en la parte superior para facilitar la inspección, “cargado” de los electrodos y extracción del cátodo. El tanque puede ser construido de caucho o plástico cubierto de concreto, algunos más recientes utilizan construcciones a partir de polímeros como las poliolefinas.

En estos reactores tipo tanque con 0.5 m^2 de área de electrodo, se ha demostrado que pueden tratar de manera económica soluciones con una alta concentración de metales entre 200-500 ppm[15].

I.3.2 Reactores electroquímicos tipo cilindro rotatorio

Los reactores con electrodos bidimensionales de *cilindro rotatorio* son también generalmente usados para la remoción de iones metálicos. Este tipo de reactor, trabaja con un electrodo de cilindro interior con flujo turbulento, con velocidades entre 200-1200 r.p.m.

Por otro lado, para la formación de piezas por electrodeposición, donde está presente una alta concentración de iones y la calidad del depósito es crítica, las condiciones de transporte de masa no son requeridas (figura I.6). Este reactor tiene un intervalo de velocidad rotacional de 0-20 r.p.m.[3].

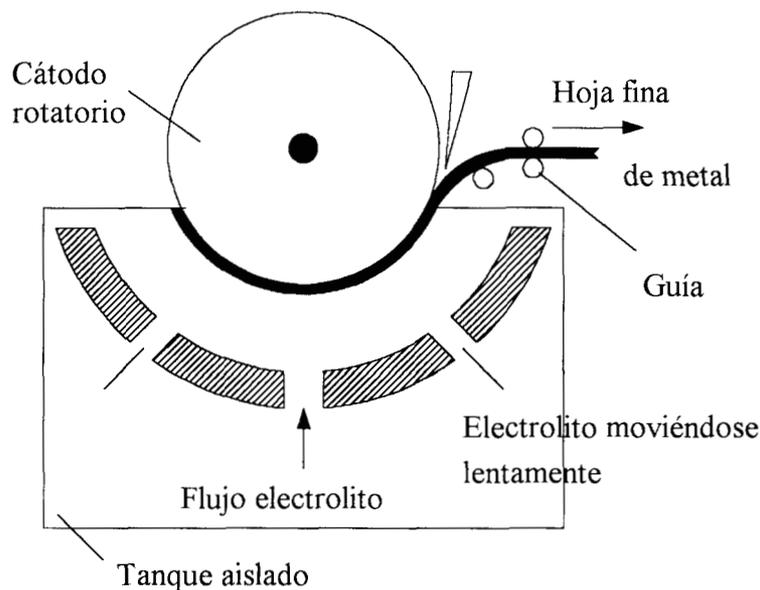


Figura I.6 Reactor de cilindro rotatorio para la formación de láminas metálicas

Una de las principales ventajas de este diseño de reactores, es la viabilidad para ajustar la velocidad de rotación del cátodo y para desalojar del electrodo el metal depositado en forma de polvo[14].

El cilindro rotatorio en el tanque, que se muestra en la figura I.7, ha sido usado para la remoción de metales preciosos de licores de refinación. El metal es recuperado en forma discontinua a intervalos de un día, levantando el electrodo de cilindro rotatorio seguido por un tallado manual del metal de la superficie del electrodo. Este tipo de reactor, trabaja con velocidades bajas de rotación (1-2 r.p.m.) para producir plata de alta pureza a partir de soluciones concentradas de nitrato. Un polímero microporoso es usado para ayudar a prevenir la contaminación por partículas provenientes de los ánodos impuros.

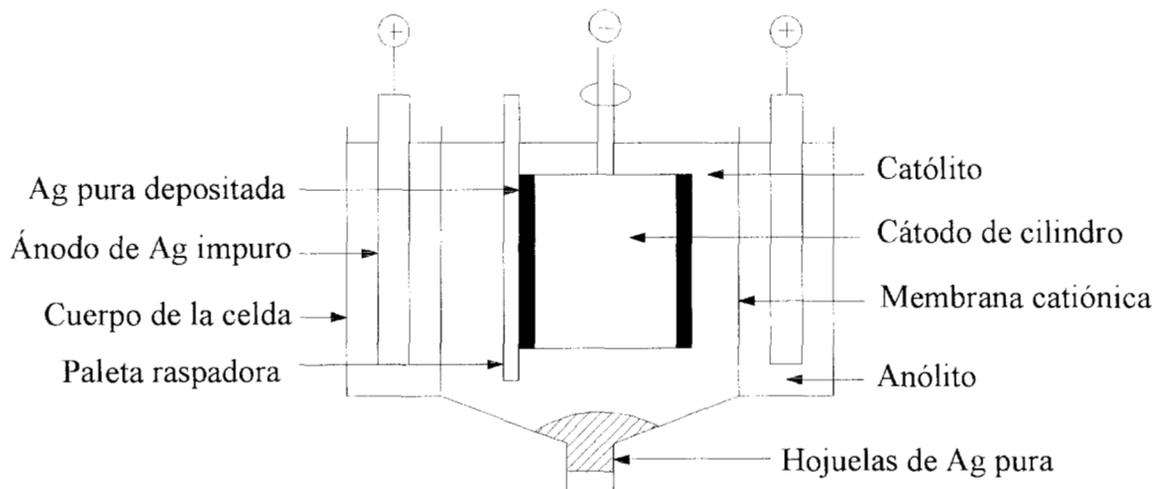


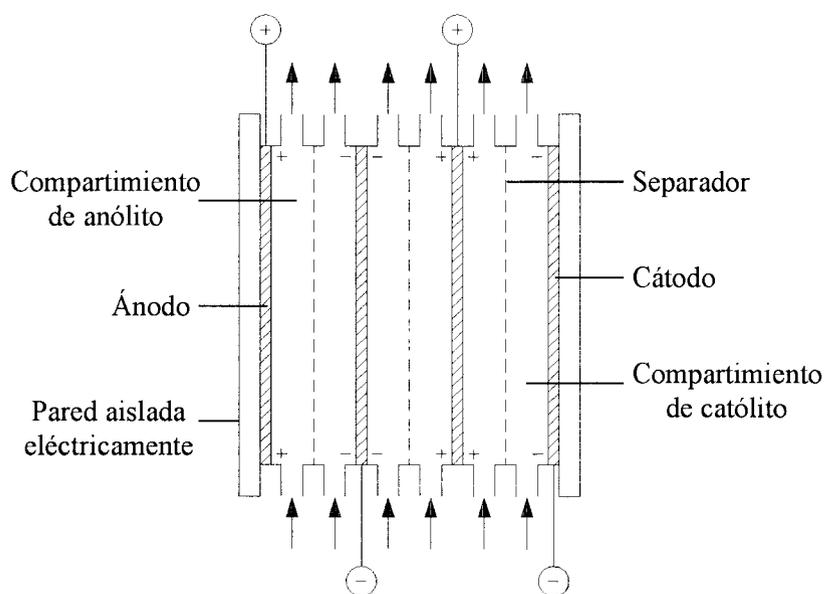
Figura I.7 Vista seccional de un Reactor electroquímico de cilindro rotatorio para la electrorrefinación de plata

I.3.3 Reactores electroquímicos de placas paralelas

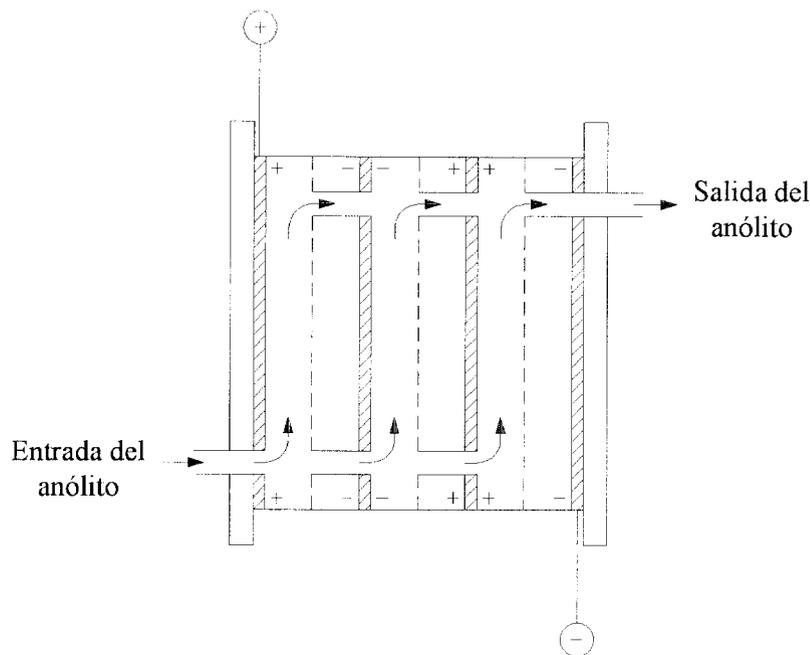
Las celdas de flujo utilizando electrodos de placas paralelas son las más empleadas por la tecnología moderna, tanto para la electrólisis, como para celdas de combustión. Los electrodos pueden ser horizontales (como la celda de mercurio para procesos de cloro-álcali) pero, en general, los arreglos verticales son más convenientes. La geometría de platos paralelos es popular y conveniente para muchos de los procesos electroquímicos, debido a las siguientes características:

- y) Simplicidad de construcción de las estructuras de celda, conexiones de electrodo y sellado de membranas, así como gran variedad de materiales de electrodo y separadores.
- ii) Las distribuciones de potencial y corriente son razonablemente uniformes.
- iii) El transporte de masa, puede ser ajustado y controlado usando una variedad de promotores de turbulencia y/o por control mecánico de la velocidad de flujo del electrolito.

La construcción detallada de los platos y estructuras de celdas es muy variado. Se muestran arreglos, típicos en las figuras I.8a y I.8b. Los electrodos, secciones de electrolitos y platos aislantes (para separar a las celdas eléctricamente) y, cuando es necesario, separadores, son sellados en un contenedor, el cual puede tener hasta 100 celdas individuales. Los componentes de la celda frecuentemente son montados en filtros-prensa. Un amplio intervalo de flujos de electrolitos pueden ser manejados y las alimentaciones de los electrolitos puede ser conectadas en serie o paralelo.



(a)



(b)

Figura I.8 Algunas opciones de arreglos de reactores de placas, los cuales normalmente son montados en filtros prensa con apropiados distancias entre los componentes. a) Reactor monopolar con múltiples celdas externas, b) Reactor bipolar con múltiples celdas internas

En la mayoría de los reactores de placas paralelas los electrodos son de gran longitud y de una sola pieza, teniendo estos problemas de distribución de corriente y potencial. En este trabajo de tesis se propone un tipo de reactor electroquímico con segmentos de electrodo separados entre sí por una distancia de 3 mm. Siendo el primordial objetivo el caracterizar el transporte de masa, para determinar si este tipo de configuración de reactor (con electrodos segmentados) se comporta de la misma forma que las placas planas de una sola pieza.

En las siguientes secciones se describen los principales parámetros que involucran la caracterización del transporte de masa y de que depende ésta.

I.4 CAPA LÍMITE DE DIFUSIÓN-CONVECCIÓN

En muchas situaciones prácticas, el transporte de masa por convección está presente. Por ejemplo, el electrolito puede ser bombeado a través de la celda, empujado por aire o por agitación mecánica. Aún en la ausencia de tales fuentes externas de agitación, un sistema estático electrodo/electrolito experimentará una convección natural, debido a diferencias de densidad (o cambios de temperatura) en las capas de electrolito cerca del electrodo.

La combinación de convección y difusión puede producir una velocidad compleja y perfiles de concentración cerca de la superficie del electrodo. Sin embargo, para entender este fenómeno puede considerarse un modelo sencillo[3,4].

Este modelo, presupone que la capa de electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser dividida en dos zonas (figura I.9a): Cerca de la superficie, donde hay una capa inmóvil tal (de grosor δ_N), que sólo existe el transporte de masa por difusión y fuera de esta capa, para $x \geq \delta_N$, ocurre un transporte por convección.

En la realidad, no hay tal separación entre difusión y convección a $x = \delta_D$. Mas bien ocurre una transición gradual como se muestra en la figura I.9b. Este comportamiento puede ser razonado al considerar una reacción controlada por transporte de masa puro, donde una serie de valores de corriente van desde cero ($I=0$) hasta un valor máximo de velocidad de reacción ($I=I_{lim}$) como se ve en la figura I.9c.

i) Si no hay paso de corriente, $(C_O)_{x=0} = (C_O)_\infty$, la concentración del reactante permanece sin cambio, ya que no hay transformación de la especie. *ii)* Si la corriente es llevada a I_1 , O es convertida en R y la concentración de reactante debe disminuir cerca de la superficie del electrodo. Este efecto será mas pronunciado si la corriente aumenta.

iii) Eventualmente, la corriente es tan grande que la concentración del reactante en la superficie del electrodo cae al caso límite de cero $(C_O)_{x=0}=0$. La corriente correspondiente a esta condición es la corriente límite I_{lim} , independiente del potencial de electrodo y aparece en forma de meseta (figura I.9c).

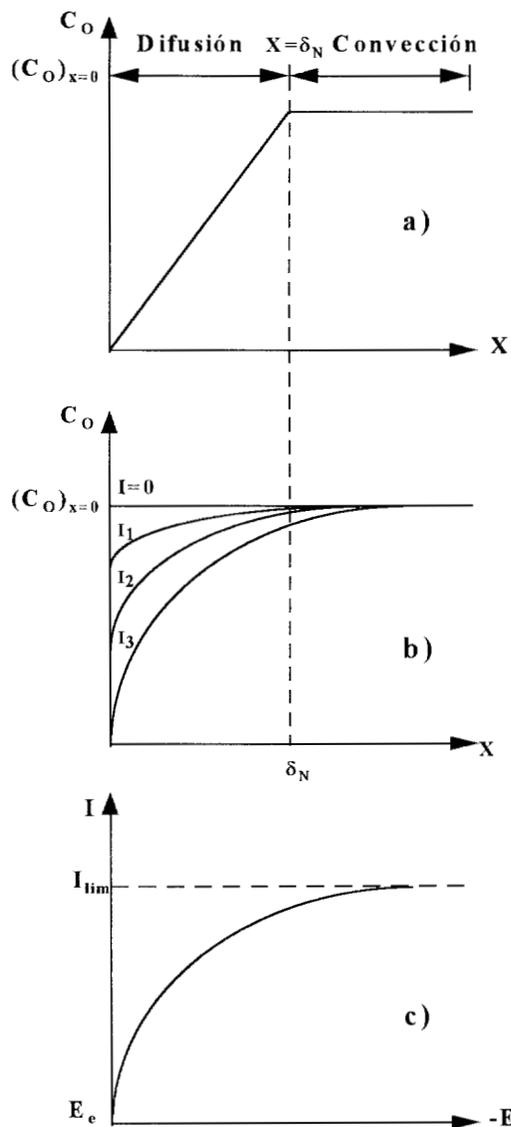


Figura I.9 Modelo de la capa límite de difusión-convección, para procesos electroquímicos que están limitados por transferencia de masa. a) Perfil de la capa de difusión de Nernst, b) Perfiles de concentración a diferentes valores de corriente, c) Curva I-E controlada por transporte de masa

I.5 CORRIENTE LÍMITE DE DIFUSIÓN-CONVECCIÓN

En un medio continuo, el transporte de masa hacia la superficie de un electrodo procede únicamente por difusión. En un reactor de flujo continuo, sin embargo, la fase líquida se mueve relativamente al electrodo, de tal manera que el transporte de masa está regido por el mecanismo de convección-difusión[16].

Hasta este momento, se han considerando los dos tipos de control extremo, control por transferencia de masa y por transferencia de carga. En la práctica, es común experimentar una región de sobrepotencial, donde la velocidad de reacción es controlada parcialmente por transporte de masa y parcialmente por transporte de carga. A tales condiciones se le conoce como control mixto

En la figura I.10, se muestra el perfil general de la curva densidad de corriente versus potencial, donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico como, por ejemplo, en el depósito de metales[4].

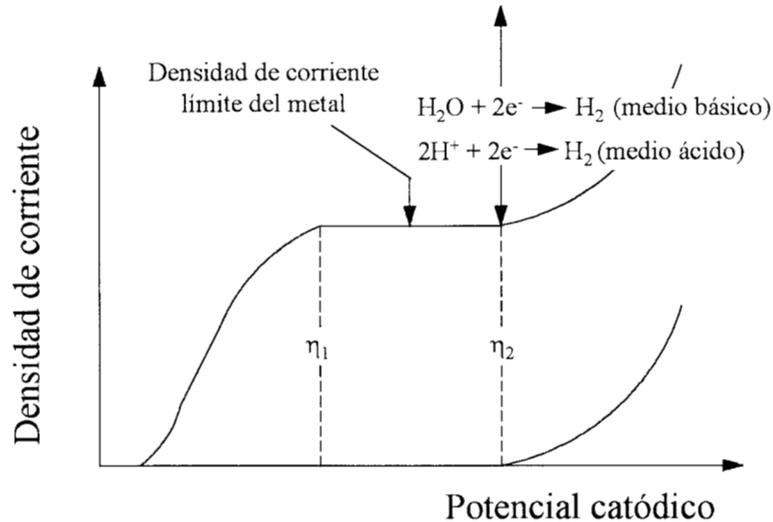


Figura I.10 Curva típica de corriente-potencial para un depósito metálico $\text{O} + \text{ne}^- \rightarrow \text{R}$ controlado por transporte de masa (i_{lim}). A sobrepotenciales más negativos que η_2 , ocurre la evolución de hidrógeno

Inmediatamente al potencial de corriente cero, la reacción está controlada por transferencia de carga. Esta zona, a veces, es referida como control de activación, cuando la reacción es gobernada por una barrera de velocidad de energía de activación en la superficie del electrodo (polarización del electrodo). Si el sobrepotencial es más negativo, la densidad de corriente catódica aumentará exponencialmente.

A medida que el potencial impuesto se hace más negativo, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución y el transporte de masa se convierte en un proceso importante. La densidad de corriente continuará incrementándose conforme el potencial sea más negativo. Sin embargo, la relación entre densidad de corriente y potencial ya no será exponencial.

Con potenciales más negativos, la velocidad de transferencia de carga llega a ser más rápida, comparada con la llegada de la especie a la superficie del electrodo. Es entonces que la concentración del reactante en la superficie cae hasta cero y la densidad de corriente es totalmente controlada por la transferencia de masa. Consecuentemente, la corriente es independiente del potencial en esta región y el transporte de masa en esta zona tendrá una fuerte dependencia de las condiciones hidrodinámicas de la solución.

Cuando la concentración del seno de la solución se mantiene constante a la distancia δ (por bombeo), se previene la expansión de la capa de difusión con el tiempo. El perfil de concentración es entonces determinado sólo por la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo. Cuando su concentración es cero, el perfil es máximo, es entonces que el sistema está limitado por transferencia de masa[18] (figura I.11a). Si el valor de la corriente (consecuencia del potencial aplicado) es determinado por el perfil de las distancias de concentración del reactante con respecto a la distancia (figura I.11b); para la especie en solución **O** se tiene[17] (ver anexo A.1.3),

$$I_{(t)} = nFAD_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0,t} \quad (I.9)$$

Esta ecuación puede ser expresada en términos del concepto de la capa de difusión de Nernst al hacer la aproximación ∂x por δ y ∂C por $(C_o)_\infty - (C_o)_{x=0}$, para el caso de la figura I.11

$$I = nFAD_o \frac{(C_o)_\infty - (C_o)_{x=0}}{\delta} \quad (I.10)$$

Examinando los perfiles de concentración en la figura I.9, se muestra que esta sustitución es válida (para el caso ideal $x=\delta$).

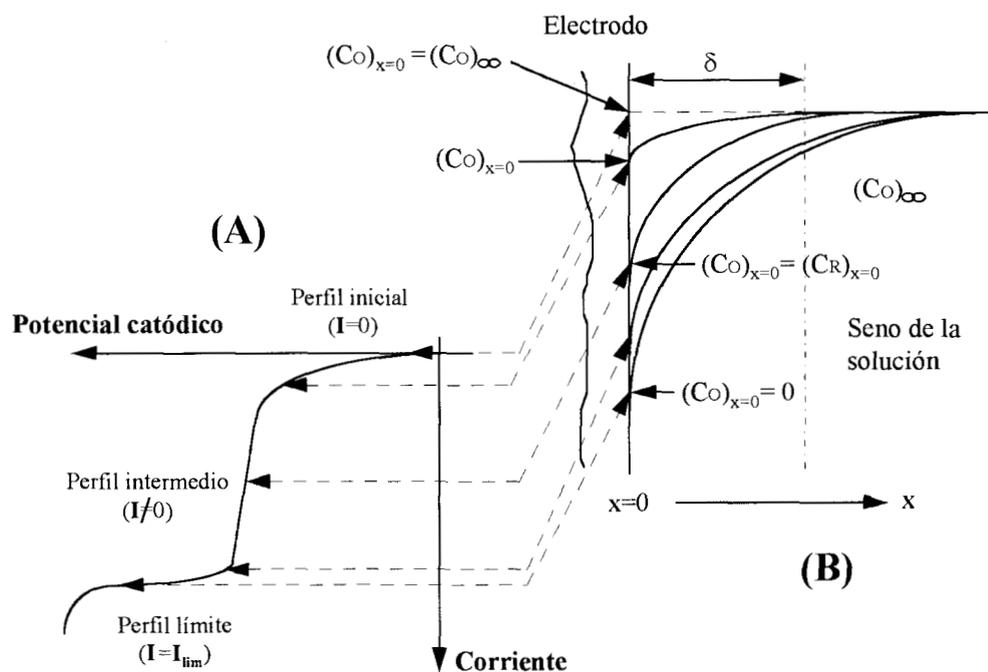


Figura I.11 Perfil de la curva corriente-potencial con respecto a la concentración de la especie electroactiva O en la superficie del electrodo, la concentración en el seno de la solución es mantenida a la distancia δ por convección

Por otro lado, sustituyendo $(C_O)_{x=0}=0$ [17] en la ecuación I.10, da la ecuación para la corriente límite:

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFAD(C_O)_{\infty}}{\delta} \quad (\text{I.11})$$

El término $k_m = D/\delta$ designa el coeficiente de transferencia de masa por difusión-convección entre el electrolito y el electrodo. El conocimiento de k_m conduce al de I_{lim} si la $(C_O)_{\infty}$ es conocida. Para un sistema donde la concentración es $(C_O)_{\infty}$, la mejora de k_m se obtendría por reducción del espesor δ que representa el espesor de la película ficticia de electrolito situada justo sobre el electrodo, y en el seno de la cual se produce toda la variación de concentración entre $(C_O)_{\infty}$ y cero, según una ley de variación lineal. La reducción de δ por cualquier medio equivaldría a “adelgazar” el perfil de C_O en la dirección x en el electrodo. Si las consideraciones precedentes se extienden a un nivel global, es decir al conjunto del electrodo, entonces la densidad de corriente límite media está relacionada con el coeficiente de transferencia medio. Sustituyendo el termino de k_m en la ecuación I.11 queda

$$I_{\text{lim}} = n F A (C_O)_{\infty} k_m \quad (\text{I.12})$$

En la práctica, algunos factores pueden complicar la apariencia de la curva de corriente-potencial para determinar la zona de corriente límite. Como se observa en la figura I.10, el plano de la zona de corriente límite es de gran tamaño y de pequeña pendiente ($\eta_2 - \eta_1$ debe ser grande). Sin embargo, en la realidad puede ser de forma inclinada o reducido en el tamaño, debido a reacciones secundarias, cambios en la concentración de la solución, incrementos en la rugosidad de la superficie del electrodo o una distribución no-uniforme de corriente[7].

I.6 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS CONTROLADOS POR EL TRANSPORTE DE MASA

Los experimentos electroquímicos en el laboratorio son, generalmente, diseñados para describir adecuadamente el transporte de masa en una sola dimensión. El eje de dimensión utilizado, siempre es perpendicular a la superficie del electrodo y trazado en la dirección x [19].

La ecuación general de transporte (ver anexo A.1.1):

$$\mathbf{N}_j = -\mathbf{D}_j \nabla C_j - \frac{Z_j F}{RT} \mathbf{D}_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v} \quad (\text{I.13})$$

es un vector cantidad que indica la dirección en la cual las especies se están moviendo, donde el número de moles van por unidad de tiempo a través de un plano de 1cm^2 , orientado perpendicularmente al flujo de especies[20].

Dentro de la capa de Nernst $0 \leq x \leq \delta_N$, la transferencia es por difusión y la velocidad fuera de esta capa es:

$$\mathbf{v}(x,y,z) = i v_x + j v_y + k v_z \quad (\text{I.14})$$

que son las magnitudes de la velocidad de la solución en las direcciones respectivas. Similarmente, en un punto (x,y,z) :

$$\nabla C_j = \text{grad} C_j = i \frac{\partial C_j}{\partial x} + j \frac{\partial C_j}{\partial y} + k \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{I.15})$$

La variación de C_j con el tiempo está dado por

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_j}{\partial t} &= -\nabla N_j = \text{div} N_j \\ \frac{\partial}{\partial t} N_j &= -D_j \nabla C_j + C_j v \\ -\nabla N_j &= \frac{\partial C_j}{\partial t} = -D_j \nabla^2 C_j + v \nabla C_j \\ \frac{\partial C_j}{\partial t} &= D_j \nabla^2 C_j + v \nabla C_j\end{aligned}$$

para una sola dimensión (perpendicular a la superficie del electrodo) la ecuación queda:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + v_x \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (\text{I.16})$$

Esta es la ecuación diferencial para la difusión convectiva. La ecuación define de forma inequívoca los factores necesarios para describir el transporte de masa convectivo. Una solución analítica para esta compleja serie de ecuaciones sólo es posible para un estado estacionario, y si las condiciones límites para la ecuación de Navier-Stokes son relativamente sencillas.

La ecuación **I.16** puede ser resuelta en forma analítica asumiendo un estado estacionario para geometrías simples tales como la de *disco rotatorio*[2-3,19,21], dando como resultado que:

$$I_{\text{lim}} = 0.62 \text{ AnFCD}^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{I.17})$$

y la de “*placa plana*” en una corriente libre a un flujo laminar desarrollado[3,21],

$$I_{lim} = 0.67AnFCv^{-1/6}D^{2/3}L^{-1/2}v^{1/2} \quad (I.18)$$

Para geometrías más complejas, en particular, para casos donde existe un flujo turbulento, la ecuación I.16 no puede ser resuelta analíticamente. En estos casos, el parámetro que relaciona el coeficiente de transferencia de masa o el grosor de la capa de difusión es descrito a través de relaciones adimensionales. Cabe mencionar que también para los casos del disco rotatorio y placas planas esto es posible. Las ecuaciones adimensionales procuran, por lo tanto, una solución general del transporte de masa.

El problema de la obtención de estas ecuaciones adimensionales se resuelve a partir de la aplicación del teorema Pi de Buckingham[21,22].

Normalmente, estas ecuaciones son expresadas como un producto no-dimensional de sus variables. Se supone que el transporte de masa está determinado por las variables de velocidad v , viscosidad ν , coeficiente de difusión D , coeficiente de transferencia de masa k_m y una longitud característica L . Para la geometría del flujo del modelo, se obtiene una ecuación de la forma:

$$\Pi = v L k_m D \nu \quad (I.19)$$

aplicando el teorema de Pi[21,22], queda,

$$\Pi = (k_m L / D)^\alpha (v L / \nu)^\beta (\nu / D)^{0.33} \quad (I.20)$$

Los siguientes números adimensionales, describen las ecuaciones dentro de los paréntesis:

i) El número adimensional que correlaciona el coeficiente de transferencia de masa k_m y el coeficiente de difusión D con la geometría del reactor L , es el Sh , que tiene la forma;

$$Sh = \frac{k_m L}{D} \quad (I.21)$$

ii) el número adimensional que correlaciona la viscosidad cinemática ν con el coeficiente de difusión D , es el número de Schmidt, Sc , que determina la facilidad del transporte de cantidad de movimiento contra el transporte de masa por difusión molecular y está determinado por las propiedades físicas de la solución:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (I.22)$$

iii) y el número que depende de la velocidad del electrolito v así como de la longitud característica del reactor L y de la viscosidad cinemática ν , es el número de Reynolds Re , el cual describe la relación entre fuerzas convectivas y viscosas, así como el tipo de régimen hidrodinámico dentro del reactor:

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (I.23)$$

Usando las definiciones anteriormente descritas, con la ecuación I.20 se obtiene una correlación para el transporte de masa [6,21,22], que se define como:

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} \quad (I.24)$$

Los valores para la constante a y el exponente b , pueden ser determinados experimentalmente para obtener una correlación del transporte de masa con respecto a las características físicas del electrolito, los patrones de flujo dentro de la celda electroquímica y la geometría de la celda. La constante c asume en el teorema de π , el valor de 0.33 (ver anexo A.2)

I.7 HIDRODINÁMICA

Cuando la velocidad de un proceso electroquímico está limitado por transporte de masa de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo, es importante analizar las posibilidades para reducir el espesor de la capa límite de difusión-convección. Una de ellas es proponer un flujo de electrolito a través de la celda, teniendo así la opción de variar la velocidad lineal de éste muy cerca del electrodo y, con ello, el espesor δ . Este efecto produce un incremento de la velocidad de transporte de masa hacia el electrodo.

Diversas celdas electroquímicas producen un flujo patrón comparable al de un flujo sobre una placa dentro de un canal y su transferencia de masa hacia el electrodo está en función de la velocidad de flujo, así como de la longitud del mismo[21].

Tomando en cuenta este fenómeno de la hidrodinámica global del electrolito en el reactor, es necesario correlacionar la velocidad del flujo con las propiedades de la solución, así como también la geometría del reactor. El número de Re es un valor adimensional que tiene la forma, en este caso, de:

$$Re = Lv\rho/\mu \quad (I.25)$$

donde, L es la longitud característica, v la velocidad del fluido, ρ la densidad del electrolito y μ la viscosidad dinámica del electrolito. La velocidad y la longitud característica dependen de la geometría del reactor.

Para el reactor de flujo canal la variable L se sustituye por el diámetro equivalente del reactor de flujo canal d_e , por lo tanto la ecuación I.25 queda:

$$Re = d_e v \rho / \mu \quad (I.26)$$

el diámetro equivalente está en función de la profundidad y el ancho del canal, en el capítulo II se describirá como se calcula este diámetro equivalente.

El Re sirve de base para determinar qué tipo de régimen predomina dentro del canal de flujo (laminar o turbulento). El flujo laminar, se define como aquél en el que las líneas hidrodinámicas se mantienen bien definidas unas de otras en toda su longitud.

Si el número de Re de un sistema excede el número crítico, generalmente sucede que el movimiento ya no es laminar, sino que se generan turbulencias en la zona inicial de inestabilidad, extendiéndose rápidamente por todo el fluido. Lo anterior produce una perturbación en el patrón general de flujo, comúnmente llamado flujo turbulento [23].

El número de Re representa la relación de fuerzas de inercia a fuerzas viscosas en un líquido. Hasta el momento dos perfiles de velocidad han sido considerados. En la práctica, tales perfiles de velocidad se desarrollan gradualmente con la distancia a través de una pared sólida [3].

Considerando un flujo laminar plenamente establecido sobre un plano, actúan dos fuerzas sobre el electrolito, *i*) la fuerza que mueve el fluido y *ii*) la fuerza de oposición debida a las fuerzas viscosas en la interfase entre el plato y el electrolito, generadas por la fricción de la pared sólida (figura I.12).

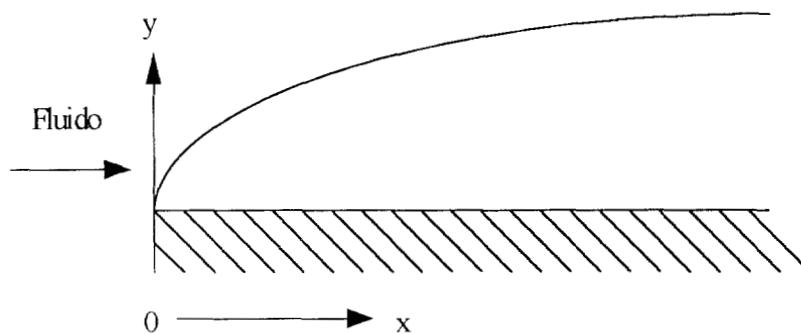


Figura I.12 Perfil hidrodinámico sobre un electrodo plano a flujos laminares

A altas velocidades, un flujo turbulento plenamente desarrollado se produce a distancias suficientemente grandes a lo largo de la superficie del electrodo como se muestra en la figura I.13. A distancias cortas, la capa límite es laminar y conforme aumenta la distancia a lo largo de la superficie, se establece el flujo patrón.

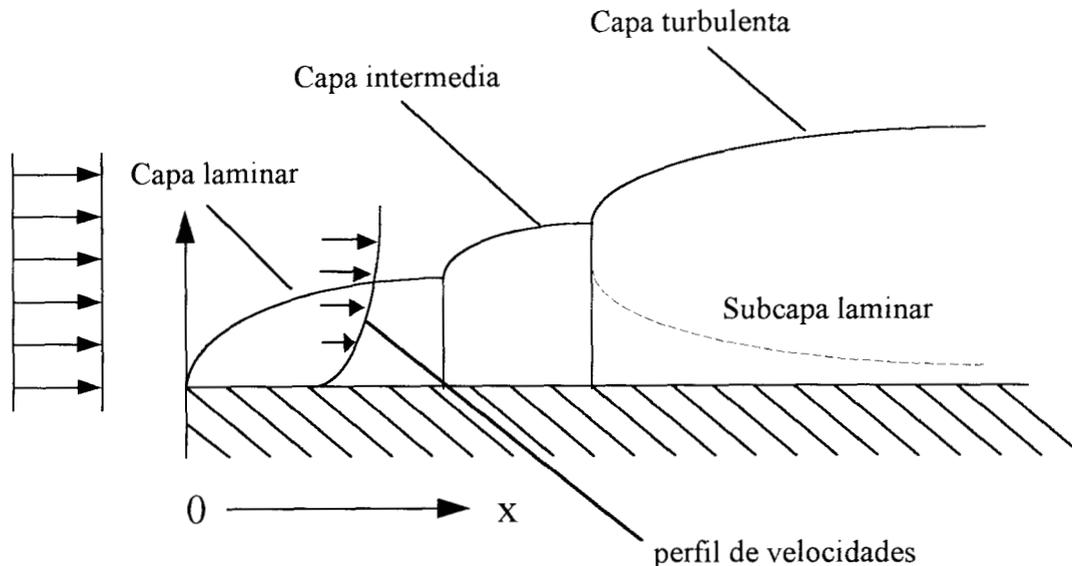


Figura I.13 Perfiles hidrodinámicos de un electrodo plano sumergido en un flujo turbulento

Para la geometría de un canal de sección rectangular el establecimiento de los perfiles de velocidad se complica. Con valores pequeños de la expresión del Re en flujos dentro del canal, el perfil una vez establecido adopta una forma parabólica provocada por la superposición de las dos capas límites formadas (figura I.14a). El régimen hidrodinámico correspondiente es laminar y aparece cuando Re es inferior a 2000 aproximadamente[4].

Cuando la velocidad alcanza valores más grandes y, consecuentemente, el valor del Re aumenta, las capas límites al encontrarse son de régimen turbulento. El perfil de velocidad media se hace uniforme (así como la concentración y la presión, entre otros), pero la velocidad fluctúa en todo instante de dirección y magnitud. El régimen turbulento se produce para valores de Re superiores a 4000.

Cuando las capas límites se superponen conforme la longitud del electrodo se incrementa (debido al efecto de la oposición de la pared), causan una disminución en la velocidad de transporte de masa y a su vez en el coeficiente de transferencia de masa k_m . Esto se toma en cuenta por medio de una variable geométrica adimensional[21]:

$$\left(\frac{de}{l}\right) \tag{I.27}$$

donde: de es el diámetro equivalente y l la longitud del electrodo.

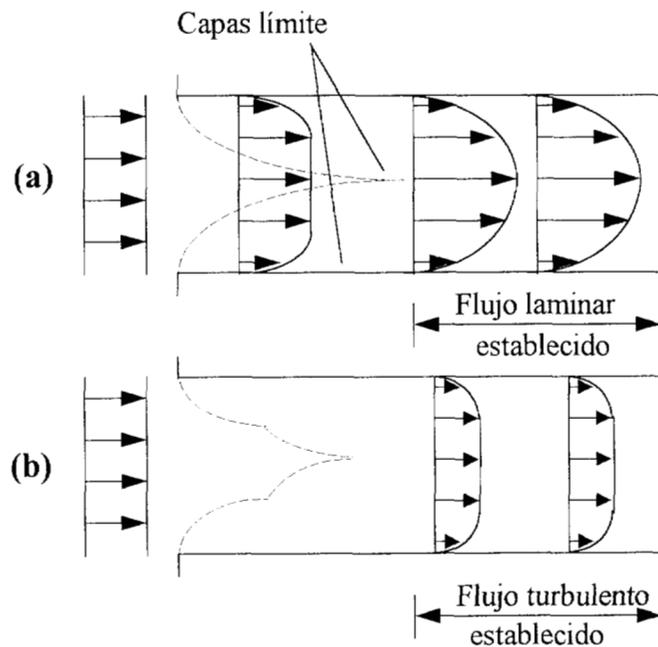


Figura 1.8 Efecto de la oposición de las paredes del canal sobre las capas límites a diferentes regímenes. a)Laminar, b)Turbulento

I.8 OBJETIVO

Como se plantea en los antecedentes de este trabajo, existe una importante línea de investigación, nacida de la conjunción de dos grandes disciplinas, la llamada ingeniería electroquímica.

Uno de los principales objetivos al iniciar su desarrollo en nuestro país es explorar las posibilidades que se presentan en el diseño, caracterización y optimización de reactores electroquímicos, de cuya utilización resulta de vital importancia, principalmente en la industria mexicana.

De esta manera, el objetivo general se puede centrar en la apertura de un camino hacia el desarrollo de una metodología de estudio en lo referente a los procesos electroquímicos que intervienen directamente en la producción de materiales, síntesis orgánicas, síntesis inorgánicas y el tratamiento y/o recuperación de materia contaminante principalmente disuelta en aguas residuales.

Las celdas con electrodos bidimensionales han sido las más tradicionales, más no por ello las más simples. Su utilización durante años no es producto de la casualidad, por el contrario, las ventajas que ofrecen en lo referente a construcción y operación las respaldan. En nuestro país, así como en diversas partes del mundo, las celdas de refinación metálica son las que podrían distinguirse por preferir este tipo de geometría.

A sabiendas de que su operación en la línea de producción presenta algunas anomalías, se decidió estudiar el caso más simple de dos placas paralelas formando un canal de flujo. Para tal fin se construyó equipo un reactor a escala minipiloto que permite hacer variar la configuración geométrica, tanto del canal como el área de los electrodos y así poder plantear los siguientes objetivos particulares:

Objetivo

1. Caracterizar el fenómeno de transporte de masa en un reactor de flujo canal, a través de números adimensionales obtenidos experimentalmente, incluyendo entre ellos al factor geométrico adimensional (de/l) . Las correlaciones obtenidas serán corroboradas para sistemas de recuperación de metales a partir de baños de depósito.
2. Análisis de las caracterizaciones con diferentes sistemas de estudio.
3. Establecimiento de los antecedentes para una distribución de corriente y potencial dentro de un canal de flujo con electrodos bidimensionales.

II. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

Es sabido que los procesos electrolíticos presentan cierta versatilidad en cuanto a su optimización cuando el paso limitante es la transferencia de masa. De esta manera, cuando se pretende obtener un rendimiento máximo se busca una correlación entre los parámetros de operación, que permita predecir un comportamiento del reactor operando bajo condiciones de corriente límite.

Dado el interés que se tiene por realizar un estudio de la transferencia de masa en un canal de flujo con miras a utilizarlo para abordar los fenómenos ocurridos dentro de celdas de recuperación y refinación de metales, se procedió a construir un dispositivo experimental.

El conjunto de reactor y sistema hidráulico permite variar, tanto dimensiones geométricas del canal como de los electrodos y la velocidad lineal del electrolito. Lo anterior, con el fin de validar la caracterización y compararla con las ya existentes.

II.1 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR DE FLUJO CANAL

El reactor electroquímico de flujo (figura II.1), es un canal paralelepípedo de profundidad **B**, de anchura **S** y de altura **H**, en el cual el electrolito se distribuye en forma uniforme. A partir de la entrada, la capa límite aumenta en espesor sobre cada pared, hasta que las dos capas límites se juntan en el centro del canal; el se dice entonces que régimen se ha establecido.

Esta geometría de reactor es la más comúnmente usada en la industria electroquímica. En el laboratorio, esta geometría se usa en estudios de flujo controlado de corrosión,

deposición de metales y electrosíntesis, donde el electrodo de trabajo es plano y de gran longitud.

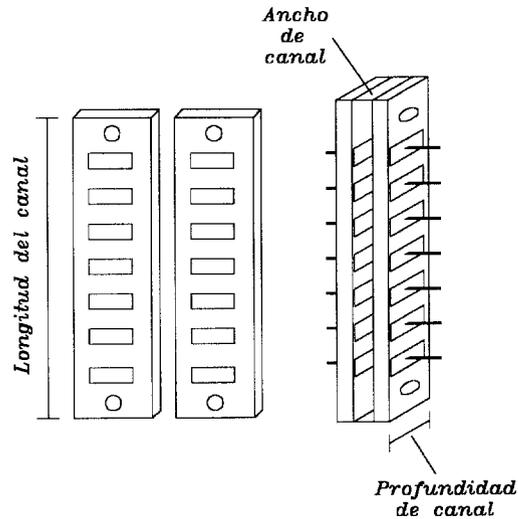


Figura II.1 Diagrama esquemático del reactor electroquímico de flujo, con segmentos de acero inoxidable 304 distribuidos a lo largo de las placas de acrílico para formar un canal

Para la construcción del reactor se emplearon dos placas de acrílico de 8x32x1.3 cm, a las cuales se les hicieron canales para colocar los segmentos de electrodo a lo largo del reactor para funcionar como cátodos y ánodos respectivamente.

Se cortaron empaques de silicón como se muestra en la figura II.2 para ser colocados entre las placas de acrílico. Estos empaques se utilizan para establecer las diferentes configuraciones de canal utilizadas para la caracterización del transporte de masa, ya que permiten manipular de una manera controlada la profundidad y ancho de canal, así como el área del electrodo. El espesor de los empaques fue de 0.5 cm.

La particularidad de la celda utilizada es que está construida con electrodos fraccionados de material comercial como lo es el acero inoxidable 304, esto con el fin de hacer estudios posteriores de distribución de corriente y potencial a lo largo del canal.

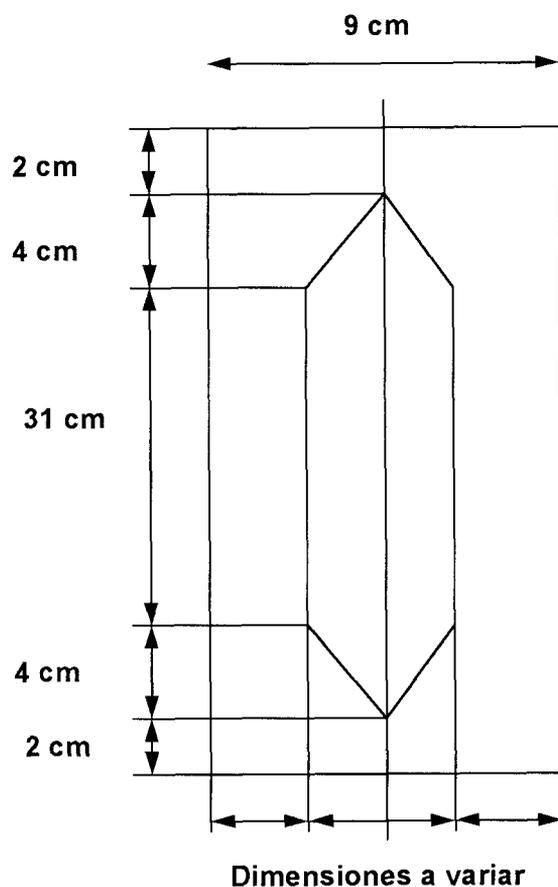


Figura II.2 Forma de los empaques de silicón utilizados para el reactor electroquímico, para controlar la geometría del reactor

En la tabla II.1 se muestran la composición del acero utilizado comparado con otros tipos de aceros comerciales.

Tabla II.1 Composiciones para diferentes tipos de aceros inoxidables en porciento en peso (%)

Acero	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
303	0.15	1	2	18	9	-
304	0.08	1	2	19	9	-
316	0.08	1.01	2	17	12	2.70
310	0.25	1.5	2	25	20	-
410	0.15	1	1	13	-	-

Como se mencionó, se escogió el acero inoxidable 304 debido a que es el material que se emplea en la mayoría de celdas electroquímicas para electrorrefinación de metales, a partir de la disolución de bloques metálicos. Además es de relativo bajo costo económico.

Una bomba peristáltica modelo Cole Parmer que puede manejar flujos entre 10 - 540 L/h es la encargada de circular el electrolito a través del reactor. Un medidor de flujo se utiliza para controlar la velocidad de la solución y se obtienen curvas de polarización barriendo desde 0 hasta -1500 mV a una velocidad de 5 mV s^{-1} .

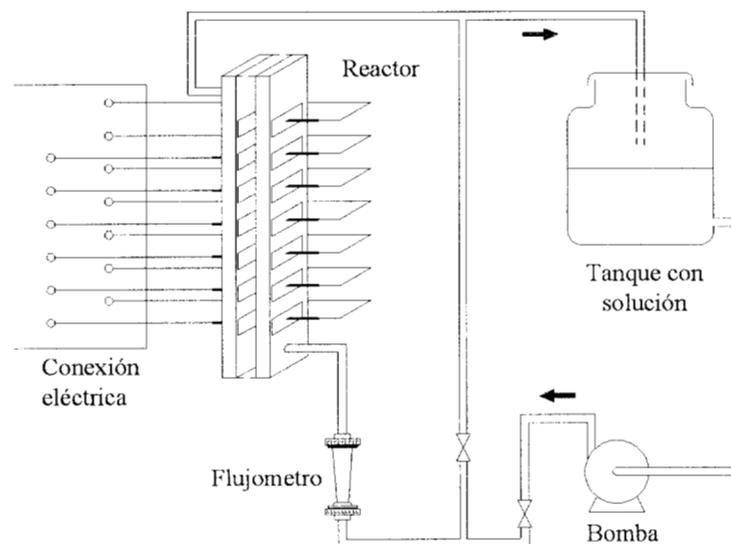


Figura II.3 Circuito hidráulico empleado para los experimentos de transferencia de masa con el reactor electroquímico de flujo canal sin membrana

II.1.1 Conexión eléctrica del reactor electroquímico

Como se mencionó, los electrodos empleados son segmentos de acero comercial 304 de $1.5 \times 6 \text{ cm}$ que se colocan dentro del reactor. El reactor se opera bajo un control

potenciostático y con la configuración de tres electrodos como se muestra en la figura II.4.

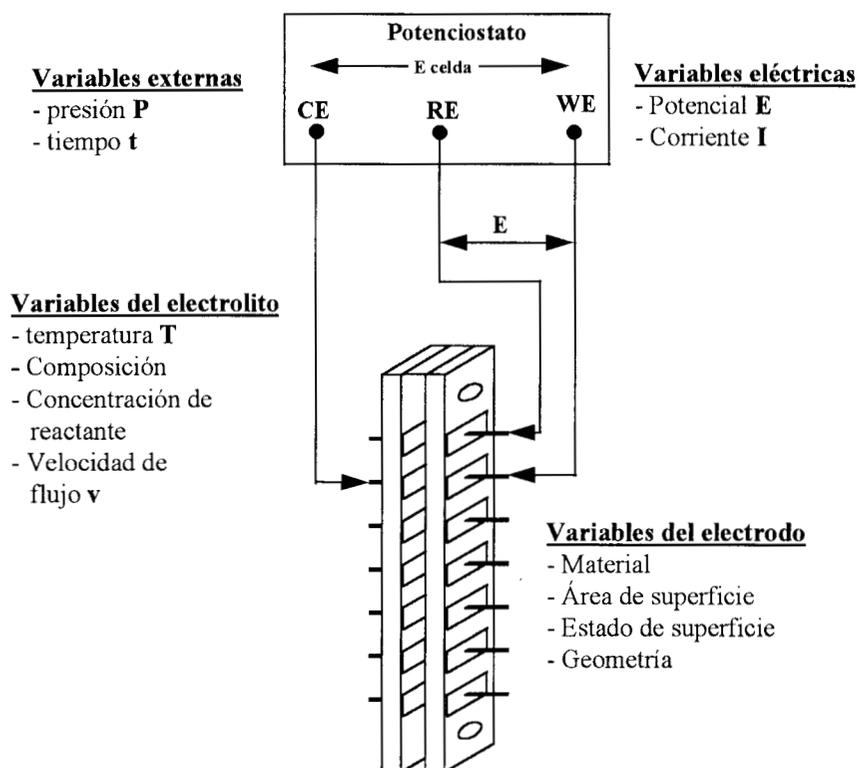


Figura II.4 Conexión eléctrica del reactor electroquímico con la configuración de tres electrodos, donde: CE= contraelectrodo, RE= electrodo de referencia y W= electrodo de trabajo. Así mismo, se muestran las variables de las que depende la operación de un reactor electroquímico

El electrodo que se encuentra en la parte superior derecha funciona como electrodo de pseudoreferencia y el electrodo localizado abajo de éste se conecta como electrodo de trabajo así como los segmentos restantes del mismo lado en forma interconectada. Las placas situadas en el lado opuesto se conectan en forma similar, para funcionar como contraelectrodos.

Se empleó un potencióstato/galvanostato PARC modelo 273 con un microcomputador analógico integrado en el panel de control, para controlar el potencial impuesto entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Una computadora con el programa electroquímico M270 es utilizada para las técnicas electroquímicas con las cuales obtenemos las curvas de polarización, además de la adquisición de los datos. Una interfase (GPIB RS232C) es la interconexión entre el potencióstato y la computadora, que permite la transmisión digital de señales entre los dos aparatos.

II.2 PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO DE FLUJO CANAL.

En el presente estudio se emplea un reactor en el cual la reacción procede en un estado de quasi-estacionario y, donde la etapa de control de velocidad de reacción, es el *transporte de masa* a la superficie del electrodo.

Como la velocidad de agotamiento de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es alta (en estado estacionario), su velocidad de transporte, así como su concentración, disminuyen. Así pues, se forma un gradiente de concentración, cuya magnitud corresponde a la densidad de corriente[16].

Es necesario tomar en cuenta que la hidrodinámica global de flujo del electrolito en el compartimiento influye en el coeficiente global de transferencia de masa (difusión-convección) k_m .

La densidad de corriente presenta un máximo, si la concentración C del reactante en la superficie del electrodo es cero. Esta densidad de corriente límite(ver sección I.5) está dada como:

$$i_{lim} = k_m n F C \quad (II.1)$$

Si el reactor opera bajo condiciones de corriente límite, la reacción de transferencia de carga es muy rápida y la velocidad de la reacción en la interfase electrodo/electrolito estará controlada por la velocidad de transferencia de masa. Es así que la corriente que está controlada por el transporte de masa puede ser descrita en función del coeficiente de transferencia de masa k_m .

Ya que la transferencia de masa en un reactor electroquímico depende de la corriente límite difusional para un flujo determinado, Heitz y Kreysa [21] obtienen una ecuación que correlaciona la corriente límite con el número adimensional de Sherwood Sh (ecuación I.21) y que tiene la forma:

$$Sh = \frac{de i_{lim}}{nFCD} \quad (II.2)$$

donde: F es la constante de Faraday, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, C es la concentración del electrolito, i_{lim} es la densidad de corriente límite, D es el coeficiente de difusión y de el diámetro equivalente. Cabe mencionar que de sustituye a L (longitud característica de acuerdo a la geometría del reactor) en la ecuación I.21.

Así, el número de Sherwood representa una relación entre el transporte por difusión-convección (ver párrafo I.6) y el transporte por difusión para un proceso electroquímico que ocurre bajo ciertas condiciones de flujo.

Es por esto que, es necesario medir los parámetros experimentales como la densidad de corriente límite i_{lim} y el coeficiente de difusión D , para calcularlo.

II.3 METODOLOGÍA DE LA EXPERIMENTACIÓN

La caracterización del reactor de flujo canal con electrodos bidimensionales involucra una correlación entre los mecanismos de transporte de masa en un proceso electroquímico, el régimen de flujo y el factor geométrico adimensional.

El conocimiento de las relaciones existentes entre la hidrodinámica y los mecanismos de transporte de masa son una herramienta muy valiosa, ya que es posible determinar qué factor es más fácil variar para mejorar el funcionamiento de un reactor electroquímico, cuando éste opera bajo condiciones de corriente límite. A este respecto, la ingeniería electroquímica posee una herramienta muy útil: los números adimensionales[4].

Como se describió en el párrafo I.6, la forma que toman los números adimensionales para el transporte de masa con la hidrodinámica de un proceso es :

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33}$$

En el caso de un flujo bien establecido en un canal de sección rectangular con electrodos bidimensionales, la correlación se modifica resultando (ver anexo A.3):

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} Le^d \quad (II.3)$$

donde $Le = (de/l)$ es la variable geométrica adimensional, que toma en cuenta el efecto de la oposición de la pared en el canal de flujo. El diámetro equivalente se calcula de la forma:

$$de = \frac{4BS}{2B + 2S} \quad (II.4)$$

donde: **B** es la profundidad del canal y **S** el ancho del canal.

Es bien sabido que existen expresiones de este tipo obtenidas experimentalmente, dado que la solución analítica no existe para este tipo de configuraciones. Las correlaciones más conocidas se muestran en la tabla II.2.

Tabla II.2 Correlaciones experimentales reportadas por diferentes autores, para reactores de flujo canal con electrodos bidimensionales

Referencia	Correlación experimental	Régimen
Heitz-Kreysa	$Sh = 1.52 Re^{0.35} Sc^{0.3} (de/l)^{0.27}$	Laminar
Heitz-Kreysa	$Sh = 0.14 Re^{0.65} Sc^{0.3} (de/l)^{0.14}$	Turbulento
Picket	$Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3}$	Turbulento
Picket	$Sh = 2.54 Re^{0.3} Sc^{0.3} (de/l)^{0.3}$	Laminar
Carlsson	$Sh = 0.39 Re^{0.63} Sc^{1/3}$	Laminar

Sin embargo, lo que se pudo observar en la mayoría de los dispositivos utilizados en dichas caracterizaciones, es que se utilizan placas largas de una sola pieza y completamente idealizadas desde el punto de vista de las entradas y salidas del electrolito.

Así pues, en los siguientes párrafos se tratará el cálculo del coeficiente de difusión **D** mediante los experimentos empleando un disco rotatorio (con las corrientes límite I_{lim} obtenidas a régimen de difusión estacionario), para después dar paso a la obtención de las I_{lim} dentro del reactor electroquímico.

II.3.1 Disco rotatorio (RDE)

En primera instancia se efectuaron estudios de disco rotatorio para determinar los coeficientes de difusión. Es común examinar las características de transporte de masa de

una reacción, bajo condiciones de estado estacionario usando esta técnica con flujo laminar, ya que tiene las siguientes ventajas[3,19]:

- y) Los electrodos son de fácil fabricación a partir de diferentes materiales tales como metales, carbón, aleaciones, etc.
- ii) La preparación de la superficie del electrodo es sencilla, ya que la superficie del disco se regenera mediante un pulido mecánico.
- iii) Las características del transporte de masa y flujo están bien establecidas. Existen soluciones analíticas de las ecuaciones de difusión-convección y los resultados han sido verificados por muchos estudios experimentales.
- iv) Las condiciones de transporte de masa pueden ser fácilmente variadas al modificar la velocidad de rotación, por lo que la velocidad de transporte de masa es independiente del radio del disco (para valores pequeños).

La técnica de disco rotatorio se asemeja a la acción de una bomba, donde el electrolito es succionado verticalmente hacia el centro del disco y después expulsado hacia las periferias del disco. Cuando el proceso electroquímico está controlado por transporte de masa, la corriente límite puede ser calculada a través de la ecuación de Levich (ver anexo A.3):

$$I_{\text{lim}} = 0.62 A n F C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

donde: **A** es el área del electrodo, **n** es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, **C** es la concentración de la especie electroactiva, **D** el coeficiente de difusión de la especie, ν es la viscosidad cinemática de la solución y ω es la velocidad angular de rotación. La ecuación puede ser rearrreglada para ser utilizada como una correlación adimensional que describa el comportamiento del transporte de masa con la técnica de disco rotatorio. De la ecuación I.12,

$$I_{\text{lim}} = nFACk_m$$

$$k_m = \frac{I_{\text{lim}}}{nFAC} = 0.62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

$$r(k_m) = (0.62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2})r$$

$$k_m r = 0.62rD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

$$k_m r = 0.62rD^{-1/3}D^{3/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

$$\frac{k_m r}{D} = 0.62 r\omega^{1/2}v^{-1/6}D^{-1/3} \quad (\text{II.6})$$

y reescribiendo

$$\left(\frac{k_m r}{D}\right) = 0.62 \left(\frac{\omega r^2}{v}\right)^{1/2} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3} \quad (\text{II.7})$$

Haciendo una analogía con los números adimensionales, donde $Sh = (k_m r/D)$, $Re = (\omega r^2/v)$ y $Sc = (v/D)$, la solución analítica para el transporte de masa con geometrías de disco rotatorio es:

$$Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{II.8})$$

Como se observa la longitud característica L para el disco rotatorio es el el radio del disco r , y la velocidad de que depende el número Reynolds Re de acuerdo a su geometría es la velocidad angular ω . Al igual que en el reactor de flujo canal el coeficiente de

transferencia de masa k_m juega un papel importante en el número de Sh como una función de la corriente límite I_{lim} .

Así, los estudios potenciométricos con un disco rotatorio de acero se utilizaron para determinar el coeficiente de difusión D de las especies electroactivas y asegurar que los sistemas empleados para la caracterización del transporte, cumplan con la condición de estar controlados por una difusión convectiva, aún sobre una superficie de acero inoxidable 304.

II.3.2 Descripción de la celda de disco rotatorio

Se construyó un electrodo rotatorio (ver anexo A.4.1) usando un disco del mismo material empleado en los segmentos de electrodo del reactor electroquímico (acero inoxidable 304). Se utilizó una celda apropiada para trabajar en condiciones ambientales y atmósfera inerte con un arreglo de tres electrodos, como se muestra en la figura II.5.

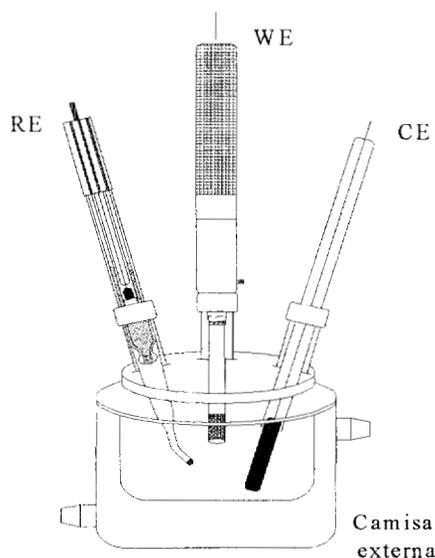


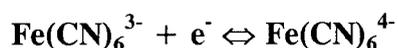
Figura II.5 Celda de disco rotatorio utilizada para la determinación de los coeficientes de Difusión, donde WE: electrodo de trabajo, CE: contraelectrodo, RE: electrodo de referencia

La celda consta de un recipiente de vidrio con una camisa externa para el control de la temperatura. La celda tiene acoplada una trampa de nitrógeno y cuatro entradas donde se colocan los electrodos de trabajo, contraelectrodo, referencia y el burbujeador de nitrógeno.

II.3.3 Determinación de la región de corriente límite

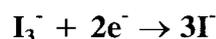
Algunos de los sistemas utilizados para determinar la corriente, operando bajo condiciones por control de transporte de masa en un reactor electroquímico con electrodos bidimensionales o tridimensionales son:

i) Reducción del ferricianuro u oxidación de ferrocianuro en medio alcalino ya sea con electrodos de níquel, oro o platino[3,25-27].



La reducción de ferricianuro generalmente da mejores resultados que la oxidación de ferrocianuro, aunque este sistema tiene algunos problemas como la sensibilidad a la luz. Usualmente, en el caso de utilizar la reducción de Fe(CN)_6^{3-} se recomienda una alta concentración de ferrocianuro a ferricianuro (5:1), esto para que la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro ocurra eficientemente en el ánodo.

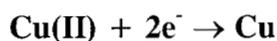
ii) Reducción del ion triyoduro, usando electrodos de platino[3,21].



Este sistema no es muy utilizado debido a su sensibilidad a la luz[3]. Sin embargo, estudios recientes han demostrado su eficacia para caracterizar la transferencia de masa en reactores electroquímicos de flujo canal[28-29].

Los dos sistemas anteriores involucran especies en solución, tanto en el estado reducido como en el estado oxidado.

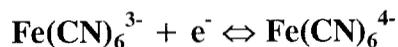
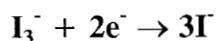
iii) Reducción de iones Cu(II) a Cu metálico en medio de ácido sulfúrico[3].



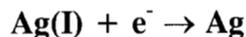
reacción donde el producto se queda adherido al sustrato.

En la práctica, los dos sistemas más utilizados son la deposición catódica de iones Cu(II), sobre electrodos de cobre provenientes de soluciones de CuSO₄ y la reducción de ferricianuro a ferrocianuro. La primera es generalmente preferida para celdas de electrorrefinación, pero involucra una remoción periódica del cobre de los electrodos, aunque un ánodo de cobre soluble puede ser utilizado para mantener constante el nivel de concentración de iones Cu(II) en el electrolito.

Como se mencionó en el objetivo, en este trabajo se presenta una caracterización de un reactor electroquímico de flujo canal utilizando en primera instancia los sistemas:



y en segunda instancia, del sistema, un baño de depósito de plata en medio amoniacal[30]:



El método más empleado para la medición de la corriente límite (I_{lim}), es una curva intensidad-potencial del tipo que se mostró en la figura I.11a (I-E). Posteriormente, se determinarán las densidades de corriente límite i_{lim} mediante el trazado de estas curvas, dentro del reactor de flujo canal, utilizando siete segmentos de electrodo de acero inoxidable 304 que forman el canal.

II.4 OBTENCIÓN DE LAS CORRELACIONES

Es importante, hacer notar la metodología a seguir para obtener las correlaciones adimensionales presenta gran diversidad. En este estudio, primero se seguirá la metodología propuesta por Heitz-Kreysa[21] y después se efectuarán regresiones multilineales para obtener los valores del factor **a** y los exponentes **b** y **d** de la ecuación II.3.

Con lo anterior se podrá observar la importancia de la variable (de/l), de acuerdo a los valores de los exponentes de las correlaciones obtenidas.

II.4.1 Metodología de Heitz-Kreysa

Lo primero es realizar una curva de polarización, punto por punto con saltos de 20 mV, utilizando un solo segmento de electrodo de trabajo a un flujo de 540 L/h. Las mediciones se detienen cerca de -1600 mV después del desarrollo de la región de corriente límite. Esta curva permitirá establecer un potencial de trabajo localizado dentro

de la región de corriente límite de difusión-convección. Con este potencial impuesto se determinan las siguientes relaciones:

i) La relación de la corriente límite con respecto a la longitud del electrodo de trabajo para un flujo $Q_v = 30$ L/h conectando un segmento de electrodo cada vez (máximo 7 electrodos). Una relación en forma similar pero para $Q_v = 540$ L/h.

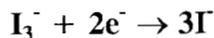
ii) La relación de la corriente límite con respecto a la velocidad de flujo en el intervalo de 30 a 540 L/h (teniendo 5 segmentos de electrodo conectados).

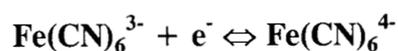
Con los resultados obtenidos se grafica la curva de polarización para el sistema empleado. Después, se calcula la densidad de corriente límite media y el número de Sh con la ecuación II.2. Se grafica el logaritmo de Sh vs. longitud de electrodo l utilizada, para determinar el valor del exponente de la variable geométrica adimensional para los regímenes laminar y turbulento.

Asimismo, es necesario realizar los cálculos de la densidad de corriente i_{lim} y las velocidades de lineales de flujo para determinar los números adimensionales de Sh y Re correspondientes, para después graficarlos en escala logarítmica y así calcular el exponente b de Re y el coeficiente experimental a , para determinar por este método las correlaciones experimentales buscadas.

II.4.2 Regresiones multilineales

i) Para obtener las correlaciones adimensionales del transporte de masa para los sistemas,





con respecto al régimen de flujo y a la dimensión del canal, primeramente se determinan las curvas de polarización. La técnica empleada para el trazado de éstas es la voltamperometría lineal. La señal aplicada en voltametría es un voltaje que varía con el tiempo en forma lineal, como se muestra en la figura II.6.

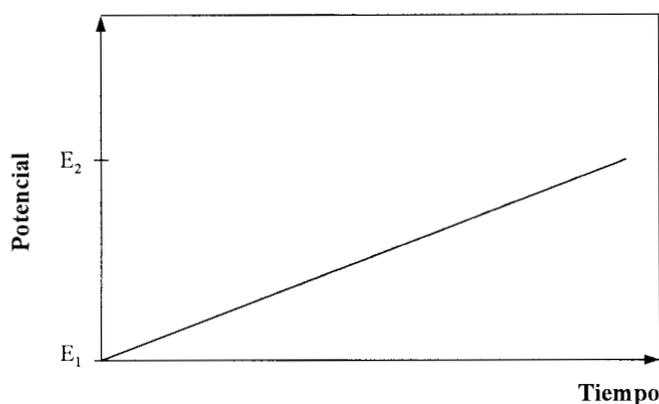


Figura II.6 Forma de la señal aplicada a una velocidad de barrido baja para voltametría lineal en estado estacionario

Esta técnica proporciona una velocidad de barrido conocida, entre los límites de potencial E₁ y E₂. Ya que en este estudio la velocidad de barrido es baja (5 mV s⁻¹), la pendiente de la curva II.6 será pequeña, dando como resultado un voltamagra de la forma de la figura II.11a[31].

Los experimentos de voltamperometría pueden ser usados en canales rectangulares en los cuales la solución es bombeada más o menos a una velocidad constante y el electrodo inmóvil está embebido dentro de la misma pared del canal (construido generalmente de materiales inertes)[17].

Se obtienen curvas corriente-potencial en un intervalo de operación de 30 a 540 L/h, conectando un segmento de electrodo cada vez (hasta 7), para cada uno de los flujos, a una velocidad de barrido de potencial de 5mV s^{-1} .

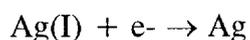
De las curvas corriente-potencial obtenidas se determina el valor de la corriente en la zona controlada por transferencia de masa. Con los datos de I_{lim} , se calcula la densidad de corriente límite i_{lim} , así como el número de Sh en función de la longitud del electrodo l de trabajo para cada una de las velocidades de electrolito empleadas.

Con los datos de Sh , Re y (de/l) para cada flujo y longitud de electrodo se procede a efectuar una regresión multilineal de la siguiente ecuación:

$$\ln Sh = \ln a + b \ln Re + c \ln Sc + d \ln (de/l)$$

para determinar los valores de a , b y d . El número de Sc se mantiene constante para todos los cálculos, así como el exponente de 0.33 determinado por el teorema π . El programa computacional usado para este fin es el Excel 5.0 para PC.

ii) La técnica empleada para la caracterización de transferencia de masa en el baño de depósito



es la cronoamperometría. La figura II.7 muestra la perturbación efectuada al electrodo de trabajo por este método electroquímico; E_1 es seleccionado de tal manera que no ocurra la reducción de O . Entonces al tiempo $\tau=0$, el potencial es cambiado instantáneamente a un nuevo valor E_2 , en donde la reducción de O ocurre a una velocidad controlada por

difusión, es decir, la concentración de **O** en la superficie del electrodo es cero. El potencial E_2 es mantenido durante cierto tiempo τ y es cambiado a un potencial final E_3 .

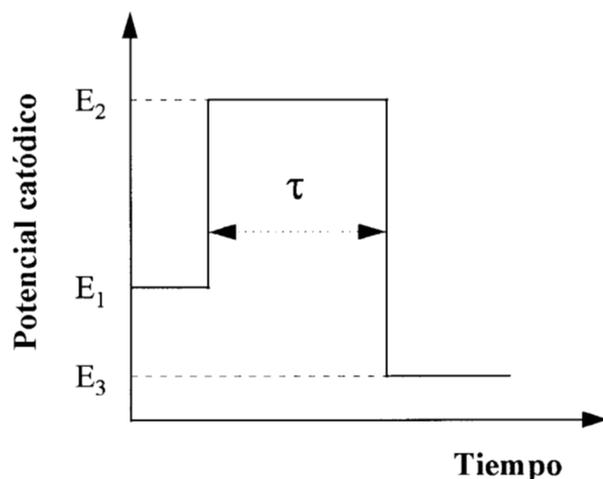


Figura II.8 Forma de la señal aplicada para una cronoamperometría

Las cronoamperometrías son efectuadas desde un $E_1=0$ mV, cambiando instantáneamente el potencial catódico a E_2 (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, y 1200 mV), manteniéndolo durante un tiempo de $\tau=10$ s, después se cambia el potencial aplicado al electrodo de trabajo a un valor anódico $E_3=300$ mV que es mantenido igualmente durante un tiempo $\tau=10$ s.

Una vez obtenidas las corrientes con diferentes velocidades de electrolito (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 360, 450, y 540 L/h) y con diferentes números de segmentos de electrodo conectados (1 a 7), se procede a la construcción de las gráficas corriente-potencial para diferentes tiempos de muestreo para determinar la zona de corriente límite.

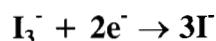
Con los valores de corriente límite se realiza el mismo procedimiento de cálculo propuesto en la sección de voltametría lineal.

III. CARACTERIZACION DEL TRANSPORTE DE MASA PARA EL REACTOR DE FLUJO CANAL

III.1 CARACTERIZACIÓN UTILIZANDO EL SISTEMA: $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$

III.1.1 Estudios de disco rotatorio

Para el estudio de los coeficientes de difusión de la especie electroactiva, se empleó la técnica de voltamperometría lineal de disco rotatorio y se obtuvieron curvas corriente-potencial para la reducción de $I_3^- (5 \times 10^{-3} \text{ M})$ en soluciones desoxigenadas 0.05 M de KNO_3 , con un $pH=6.1$, a diferentes velocidades de rotación, utilizando un disco de acero inoxidable 304. La solución de triyoduro fue desoxigenada para eliminar el O_2 disuelto en el electrolito, ya que éste podría causar interferencias durante la reducción de I_3^- . Esta técnica determina el intervalo de potencial catódico donde la reducción :



está controlada por transferencia de masa. En la figura III.1 se muestran las curvas obtenidas para el sistema a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

En este proceso catódico se pueden distinguir dos zonas. En la primera, zona A, el valor de la corriente se incrementa hasta alcanzar un máximo, lo que implica que la forma de la curva está determinada por un control mixto (difusión-transferencia de carga).

En la segunda, zona B, cuando el potencial está entre -1000 y -1400 mV/SSE, aparece una región donde la corriente se mantiene prácticamente constante. En estos potenciales la transferencia electrónica es más rápida y el flujo de carga hacia el electrodo está limitado por transporte de masa de la especie electroactiva. A esta zona se atribuye la corriente límite de difusión. Después de -1.7 V, la corriente tiende a aumentar en forma exponencial, esto debido a la evolución de hidrógeno.

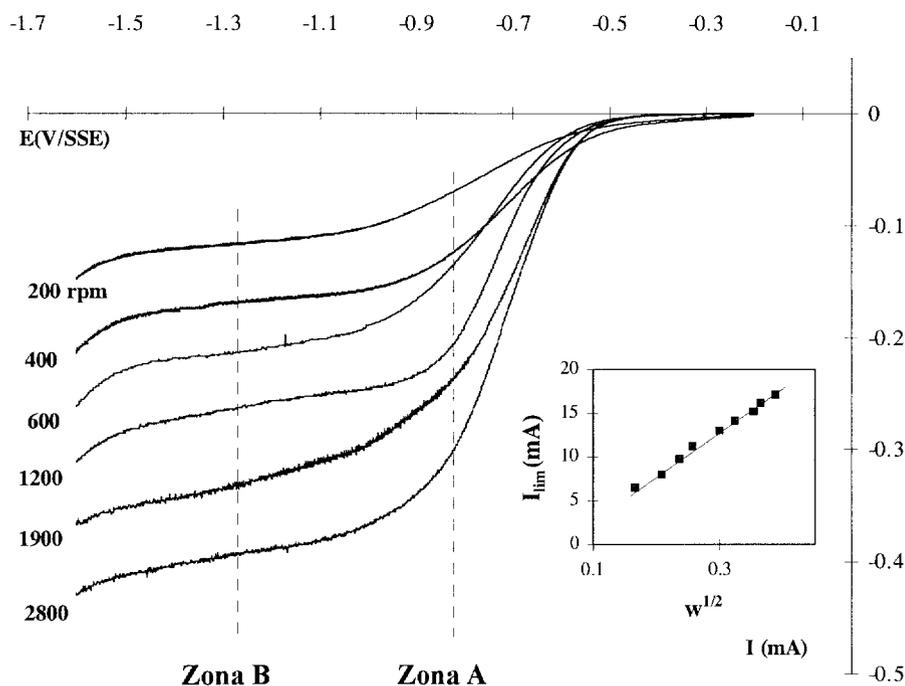


Figura III.1 Curvas corriente potencial para el sistema $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, sobre un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 304 de $A=0.0314 \text{ cm}^2$. Velocidades de rotación de 200-3300 r.p.m., velocidad de barrido $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$

En la tabla III.1 se muestran los valores obtenidos de I_{lim} a diferentes velocidades de rotación de disco. Como se observa en la figura III.1 y la tabla III.1 el valor de la corriente límite aumenta en forma proporcional conforme se incrementa la velocidad de rotación del electrodo entre 200 - 3600 r.p.m. En las curvas de corriente-potencial

obtenidas se distinguen claramente las zonas de corriente. El potencial de reducción al cual fueron medidas las corrientes límites fue -1300 mV/SSE.

Tabla III.1 Valores de I_{lim} obtenidos para el sistema I_3^- empleando la técnica de Disco rotatorio.

Velocidad (r.p.m.)	$\omega^{1/2}$ ($s^{-1/2}$)	I_{lim} (mA)
200	4.5764	0.1128
400	6.4720	0.1669
600	7.9266	0.209
900	9.7081	0.237
1200	11.2099	0.257
1400	12.1081	0.269
1600	12.9441	0.3
1900	14.1055	0.324
2200	15.1783	0.353
2500	16.1802	0.365
2800	17.1235	0.388
3300	18.5896	0.401

Cuando se está bajo control de transporte de masa, entonces es posible aplicar la ecuación de Levich para calcular el coeficiente de difusión. Partiendo del valor de las corrientes límites y utilizando la ecuación:

$$I_L = 0.62 AnFD^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}$$

donde el área del electrodo $A = 0.03141 \text{ cm}^2$, número de electrones intercambiados $n=2$, viscosidad cinemática $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (para soluciones diluidas a 25°C), $\omega = 2\pi f$ ($f = \text{r.p.s.}$), se calculó un valor promedio de $1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de

difusión, con un coeficiente de correlación de 0.9974. En la tabla III.2 se presentan una comparación del valor obtenido con el reportado por Heitz-Kreysa[21].

Tabla III.2 Resultados experimentales de coeficientes de difusión.

Referencia	$D \times 10^5$ (cm ² s ⁻¹)
Este trabajo	1.12
Heitz-Kreysa[21]	0.96

El valor obtenido es del mismo orden de magnitud al reportado por Heitz-Kreysa[13] por lo que se considerará en los cálculos subsecuentes para los números adimensionales.

III.1.2 Estudios en el reactor de flujo canal por Heitz-Kreysa

Conforme a la metodología propuesta por Heitz y Kreysa[21], para el estudio de transporte de masa, se efectuó primeramente, una curva de polarización punto por punto, utilizando sólo un electrodo de trabajo a un flujo de 540 L/h. A este flujo volumetrico se imponen potenciales desde 0 hasta -1600 mV con intervalos de potencial de 25 mV y para cada medida se deja un tiempo aproximado de 20 s. Las configuraciones de canal en las que se trabajó se muestran en la tabla III.3

Como se mencionó en la sección II.1 al modificar la profundidad del reactor (esto se logra con diferentes cortes de empaque), también se modifica el área de los electrodos, por lo que se puede trabajar con diferentes configuración de canal.

Tabla III.3 Configuraciones de canal en cuanto a la longitud equivalente del canal y el área del electrodo, utilizadas para el sistema $I_3^- + e^- \rightarrow 3I^-$

Configuración	de (cm)	A (cm ²)	A _{canal} (cm ²)
1	2.27	9	10.2
2	1.41	9	4.8
3	1.22	7.5	3.5
4	1.6	6	4
5	1.5	4.5	3
6	1.71	9	6

De la tabla presentada, efectuando estudios preliminares, las configuraciones que reportaron resultados más reproducibles fueron la configuración **1** (de= 2.27 cm, A= 9 cm², A_{canal}= 10.2 cm²), la **5** (de= 1.5 cm, A= 4.5 cm², A_{canal}= 3 cm²) y la **6** (de= 1.71 cm, A= 9 cm², A_{canal}= 6 cm²).

En la figura III.2 se muestra la curva de polarización obtenida a diferentes potenciales catódicos aplicados para la reducción de I_3^- $5 \times 10^{-3} M$ en KNO_3 0.05M, con una configuración: de= 2.27 cm, A= 9 cm² y A_{canal}= 10.2 cm². Cuando el potencial de reducción está entre -1200 a -1400 mV, aparece una región donde la corriente se mantiene prácticamente constante, por lo que esta zona se atribuye a la corriente límite de difusión-convección. De esta curva se determinó que para este estudio, el potencial de trabajo de la corriente límite aparece a -1300 mV.

Es interesante observar que entre -900 y -1100 mV parece que existe otro proceso difusional, ya que la forma de la curva así lo demuestra, pero la zona de difusión-convección se define de forma más clara hasta potenciales más catódicos. Cabe mencionar que la curva fue construida con datos leídos de forma manual y que se dejó pasar cierto tiempo para poder hacer la lectura de la corriente resultante del potencial aplicado, pero no se puede concluir con exactitud a que se deba esta forma de la curva.

Como se verá con más adelante con la técnica electroquímica de voltametría lineal este fenómeno no se presenta.

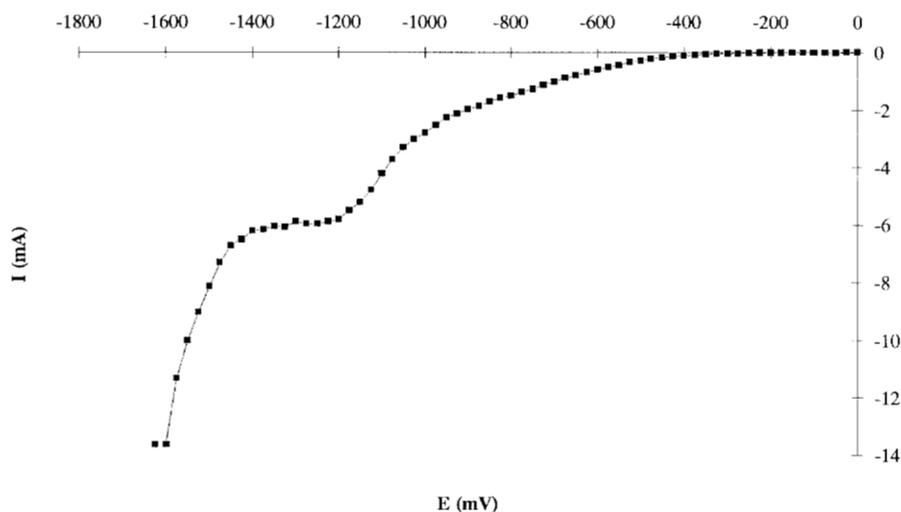


Figura III.2 Curva de polarización de la reducción de I_3^- a I^- a un $Qv = 540$ L/h, en un reactor de canal de flujo, $d_e = 2.27$ cm, $A = 9$ cm², $A_{canal} = 10.2$ cm²

Con el dato de potencial de -1300 mV obtenido de la curva de polarización, se determinó la relación de corriente límite, con respecto a la longitud del electrodo, conectando consecutivamente los segmentos (hasta 7 electrodos).

En la tabla III.4 se muestran las corrientes límites medidas al aumentar la longitud del electrodo y el número de Sh para dos velocidades de flujo. Para el cálculo del número de Sh se empleó la ecuación II.2 propuesta por Heitz-Kreysa[21].

Como se observa para los dos flujos de electrolito mostrados, el valor de la corriente límite I_{lim} presenta un incremento cuando la longitud l del electrodo crece, pero la densidad de corriente i_{lim} disminuye. Cuando la velocidad del electrolito Qv es 40 L/h el valor de Sh decrece de 333.5 hasta 243.122 y a un valor de flujo de 540 L/h el Sh

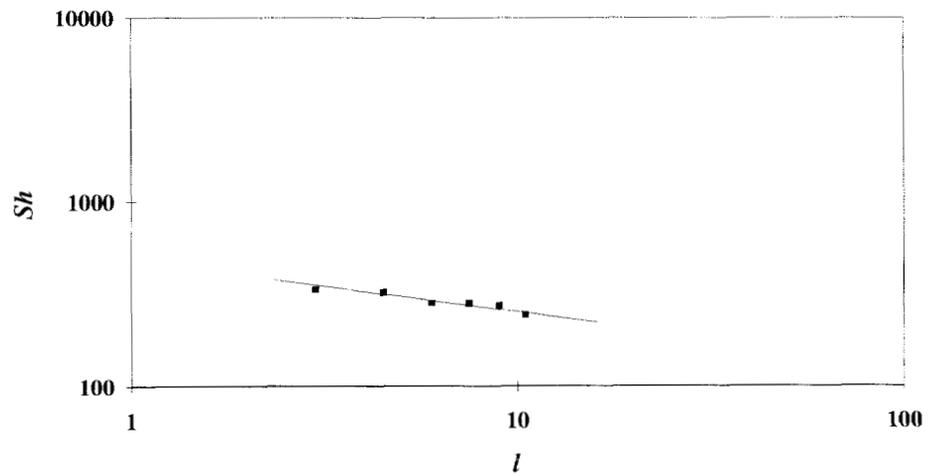
disminuye de 993.58 hasta 968.6, debido a que existe una competencia entre la velocidad de flujo Q_v del electrolito y la longitud del electrodo l . Esto se muestra de manera más clara en las figuras III.3a y III.3b.

Tabla III.4 Resultados experimentales de la celda de flujo canal para diferentes longitudes de electrodo, $de=2.27\text{ cm}$, $A_{canal}=10.2\text{ cm}^2$

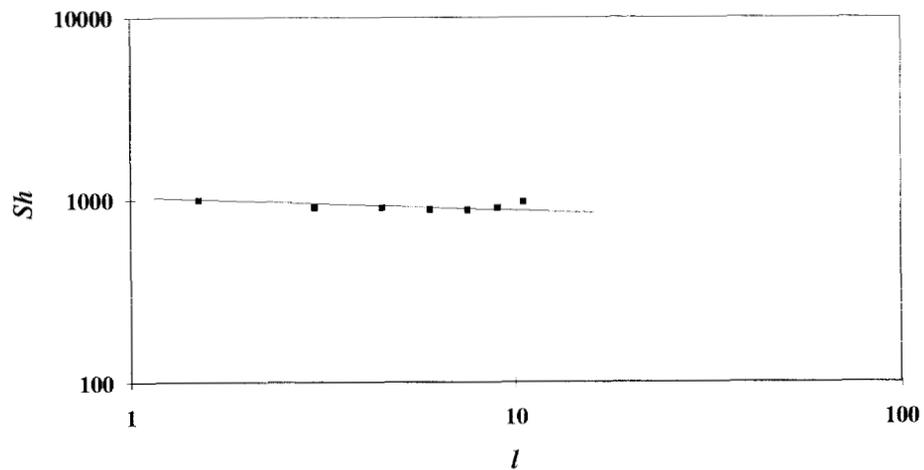
Qv = 40 L/h						
No. Placas	I_{lim} (mA)	l (cm)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	(de/l)
2	4.9	3.0	18	0.272	333.5	0.756
3	7.1	4.5	27	0.263	322.2	0.504
4	8.3	6.0	36	0.230	282.5	0.378
5	10.3	7.5	45	0.229	280.4	0.302
6	12.0	9.0	54	0.222	272.2	0.252
7	12.5	10.5	63	0.198	243.1	0.216
Qv = 540 L/h						
1	7.3	1.5	9	0.811	993.8	1.513
2	13.3	3.0	18	0.738	905.3	0.756
3	19.9	4.5	27	0.737	903.1	0.504
4	26	6.0	36	0.722	884.9	0.378
5	32.2	7.5	45	0.715	876.7	0.302
6	39.8	9.0	54	0.737	903.1	0.252
7	49.8	10.5	63	0.790	968.6	0.216

En la figura III.3 se grafica el número de Sh contra la longitud del electrodo utilizada para determinar el exponente (de/l) , ya que como las capas límites se superponen conforme la longitud del electrodo se incrementa, esto causa una disminución de la velocidad del transporte de masa para el régimen laminar (cuasando también una disminución en el coeficiente de transferencia de masa k_m). A medida que aumenta la velocidad flujo, se observa que esta tendencia disminuye (figura III.3b), porque a medida

que se incrementa la velocidad del fluido las capas ya no forman un perfil parabolico dentro del canal, sino que se manifiesta de forma más uniforme (figura I.8b).



(a)



(b)

Figura III.3 Gráfica de la dependencia del Sh con respecto a la longitud del electrodo, con un $de=2.27$, $A=9\text{ cm}^2$, $A_{canal}=10.2\text{ cm}^2$. a) $Qv=40\text{ L/h}$, b) $Qv=540\text{ L/h}$

Al hacer variar la profundidad del canal (B y de), es posible observar que, efectivamente, existe una evolución creciente en las pendientes de las curvas de Sh vs l al aumentar la

velocidad de flujo del electrolito (figura III.4), porque como se mencionó las capas límites conforme aumenta el flujo ya no se superponen más, entonces el movimiento aleatorio del fluido se hace más importante.

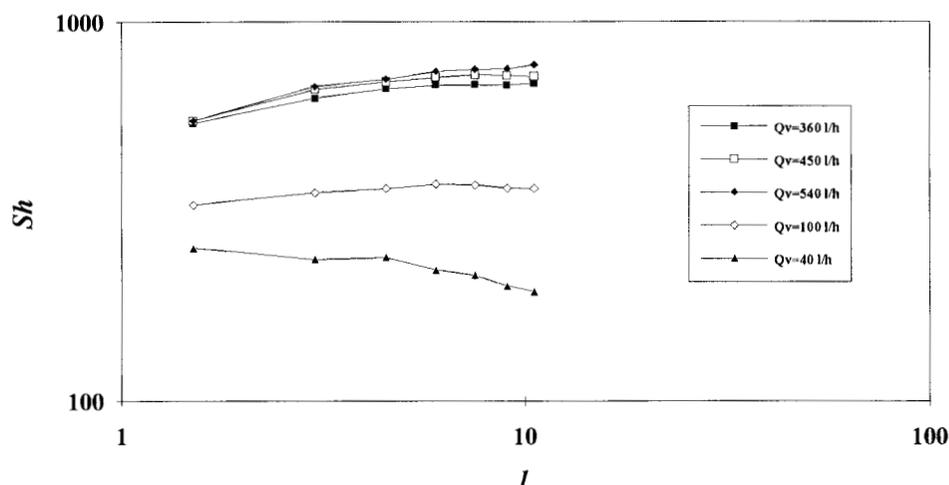


Figura III.4 Gráfica de la dependencia del Sh con respecto a la longitud del electrodo a diferentes Qv , con un $de=1.41$, $A=9\text{ cm}^2$, $A_{canal}=4.8\text{ cm}^2$

Por otro lado, se obtuvo la corriente límite a diferentes velocidades de electrolito Qv en el intervalo de 30 a 540 L/h, utilizando cinco electrodos cortocircuitados para las mediciones correspondientes. En la tabla III.5 se muestran los valores de corriente límite I_{lim} leídas, así como también el cálculo de los números adimensionales de Sh y Re .

Se observa que, manteniendo constante el número de segmentos conectados, la densidad de corriente límite (i_{lim}) aumenta conforme la velocidad lineal de electrolito crece. Los cálculos del número de Sh y Re muestran de forma más clara qué, si no se modifica la longitud del electrodo l , el efecto de cambiar de un régimen laminar a un turbulento repercute de manera más importante sobre el valor de la densidad de la corriente límite.

De las tablas mostradas III.4 y III.5, (para una configuración de canal $de=2.27\text{ cm}$, $A=9\text{ cm}^2$, $A_{canal}=10.2\text{ cm}^2$), observando los valores de densidad de corriente límite i_{lim} ,

puede concluirse que la longitud del electrodo l compite de forma importante con la velocidad de flujo del electrolito a través del canal.

Tabla III.5 Resultados experimentales para el reactor a diferentes velocidades de electrolito

Qv (l/h)	v (cm s ⁻¹)	I_{lim} (mA)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	Re
40	1.089	11.4	45	0.253	310.4	263.0
60	1.634	13.2	45	0.293	359.4	394.5
80	2.179	15.1	45	0.335	411.1	526.1
100	2.723	15.8	45	0.351	430.2	657.6
180	4.902	18.2	45	0.404	495.5	1183.7
270	7.353	18.9	45	0.420	514.6	1775.6
360	9.804	22.8	45	0.506	620.8	2367.5
450	12.254	30.8	45	0.684	838.6	2959.4
540	14.705	32.2	45	0.715	876.7	3551.3

En la figura III.5 se grafica el número de Sh contra el número de Re para determinar el exponente b y la constante experimental a de la correlación buscada.

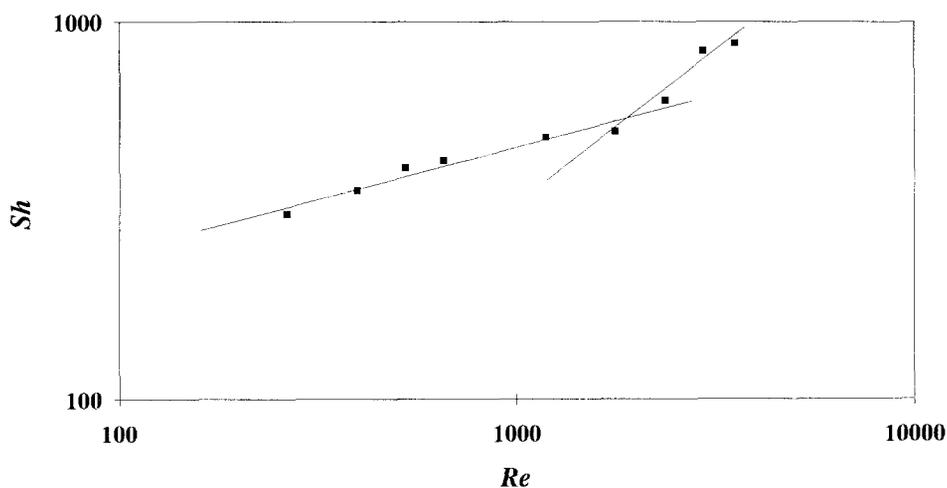


Figura III.5 Gráfica del Sh vs Re , con un $de=2.27$, $A=9\text{ cm}^2$, $A_{canal}=10.2\text{ cm}^2$

Esta gráfica muestra un cambio en el valor de la pendiente conforme el Re se incrementa, este cambio es debido a que en los últimos 4 puntos, el régimen hidrodinámico ya no es laminar, debido a que se incrementa la velocidad lineal de la solución y, por lo tanto, los valores de la pendiente en la gráfica crecen.

De las gráficas en las figuras III.3 y III.5 anteriormente descritas, se obtienen las correlaciones de transferencia de masa, tomando en cuenta la influencia de la longitud del electrodo y la hidrodinámica del electrolito dentro del canal.

$$Sh = 5.74 Re^{0.312} Sc^{0.33} \left(\frac{de}{l}\right)^{0.23} \textit{ laminar}$$

$$Sh = 0.106 Re^{0.828} Sc^{0.33} \left(\frac{de}{l}\right)^{0.057} \textit{ turbulento}$$

Se observa en las correlaciones experimentales obtenidas que, para los regímenes laminar y turbulento el valor del exponente del Re (0.312 y 0.828 respectivamente) se ajusta bien a los valores propuestos por Picket[24]. El valor de 0.23 de la variable geométrica adimensional (de/l) para el régimen laminar es relativamente acorde al teórico para una placa plana en corriente libre. El coeficiente experimental a para el régimen laminar es más grande en valor al reportado por Picket[24], así como también el turbulento. Esto puede ser debido a que influye de manera importante la geometría del reactor (profundidad del canal y área de los segmentos de electrodo).

La disminución en el valor del exponente en (de/l) , indica que probablemente a un flujo de 540 L/h se está operando en la zona de transición entre régimen laminar y turbulento [4], ya que debido al movimiento al azar del fluido, con flujo turbulento, la correlación

de transporte de masa no depende más de la longitud y entonces la variable adimensional no es requerida [21].

Al modificar el área del electrodo **A**, la profundidad del canal (**B**) y manteniendo constante el ancho del canal (**S**), es posible observar la influencia del patrón de flujo sobre la velocidad de transferencia de masa (k_m).

En la tabla III.6 se observa que a pesar de mantener constante el incremento en el área del electrodo, el factor de aumento del k_m disminuye conforme se modifica el régimen hidrodinámico de la solución.

Tabla III.6 Resultados experimentales para la celda de flujo canal a diferentes regímenes de solución con un ancho de canal (S)= 1 cm

$v(\text{cm s}^{-1})$	Re	Régimen	A (cm^2)	ΔA	$k_m \times 10^9 (\text{cm s}^{-1})$	Δk_m
2.083	354.609	Laminar	30	1.33	6.22	1.48
2.777	443.262		22.5		4.19	
18.750	3191.489	Transición	30	1.33	7.53	1.27
19.444	3102.836		22.5		5.90	
31.250	5319.148	Turbulento	30	1.33	8.84	1.11
33.333	5319.148		22.5		7.92	

La disminución del Δk_m conforme se establece el régimen turbulento, es debido a que la capa límite de difusión-convección disminuye al aumentar la velocidad lineal de flujo, de acuerdo al modelo propuesto de la capa límite.

Finalmente, en la figura III.6 se presentan los comportamientos del k_m conforme se modifica el régimen hidrodinámico de la solución electrolítica y las dimensiones del canal, demostrando así que tanto el área transversal del canal como el área del electrodo

intervienen en el valor del coeficiente de transferencia de masa y, por ello, la importancia de poseer una correlación adimensional válida para el canal de flujo.

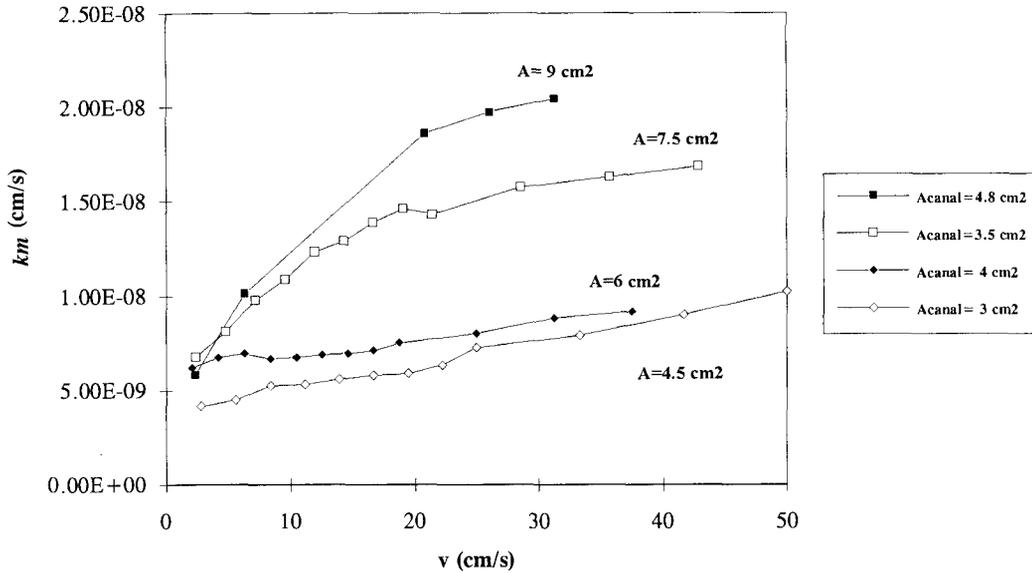


Fig. III.6: Gráfica del k_m a diferentes velocidades Qv , empleando varias configuraciones de canal

En esta sección se mostró una metodología de experimentación sencilla, pero muy útil en la caracterización de celdas electroquímicas.

Se debe remarcar que, en esta parte, las regresiones se efectuaron por separado, por lo que los exponentes b y d fueron calculados en forma independiente; esto hace que los valores de la variable geométrica no influyan en los cálculos del coeficiente experimental

a.

III.1.3 Correlaciones haciendo regresiones multilineales

Después de haber seguido la metodología de Heitz-Kreysa[21] y, además, haber observado la importancia del factor geométrico adimensional dentro de la correlación experimental, se procedió a calcular los exponentes de **b** y **d**, así como el coeficiente experimental **a** con regresiones multilineales.

Dada la necesidad de contar con un número suficiente de datos donde todos los números adimensionales se hicieran variar, se procedió a trazar curvas de polarización por la técnica de voltamperometría lineal, para soluciones de triyoduro 5×10^{-3} M a un pH=6.1, en KNO_3 0.05 M.

Los flujos de electrolito **Qv** manejados fueron 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 360, 450 y 540 L/h. En cada uno de estos flujos se conectaron desde 1 hasta 7 electrodos en forma consecutiva. El número de experimentos obtenidos para las regresiones fueron 84, para cada configuración de canal.

Las curvas de polarización típicas se muestran en las figuras III.7 a III.9. Para el proceso catódico, conforme el potencial es más negativo, la corriente se incrementa hasta que el máximo es alcanzado y el valor de corriente se mantiene prácticamente constante. Finalmente, cuando el potencial llega a ser suficientemente catódico ocurre la evolución de hidrógeno.

Así, las figuras III.7, III.8 y III.9 muestran las curvas de corriente-potencial para la reducción de I_3^- a diferentes velocidades de flujo a una configuración de canal (**A**= 9 cm^2 , **de**= 1.71 cm, **A_{canal}**= 6 cm^2). Como se observa, la región de corriente límite aparece a diferentes potenciales conforme aumenta el flujo, cuando la longitud del electrodo es pequeña.

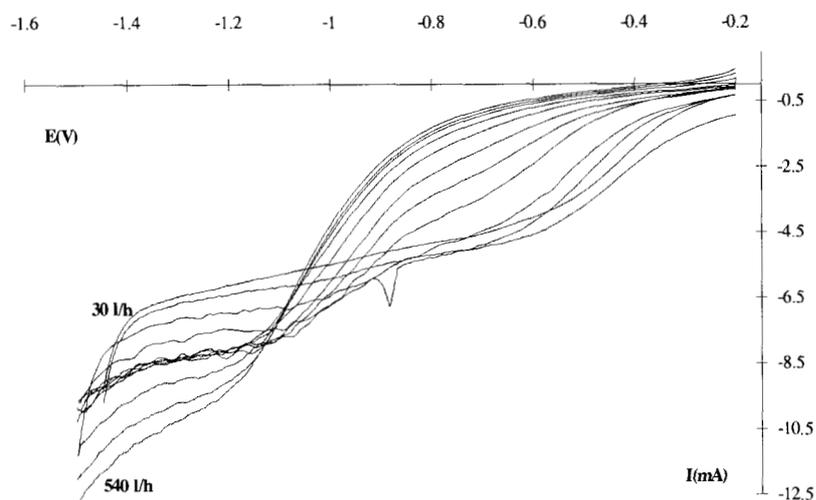


Figura III.7 Curvas de polarización para la reducción de $I_3^- 5 \times 10^{-3} M$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h) con un segmento de electrodo de acero inoxidable 304, $de = 1.71 \text{ cm}$, $A = 9 \text{ cm}^2$, $A_{canal} = 6 \text{ cm}^2$, a una velocidad de barrido $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

La tendencia a medida que aumenta la longitud del electrodo es a unificar todas las curvas a un intervalo de potencial donde aparece la corriente límite.

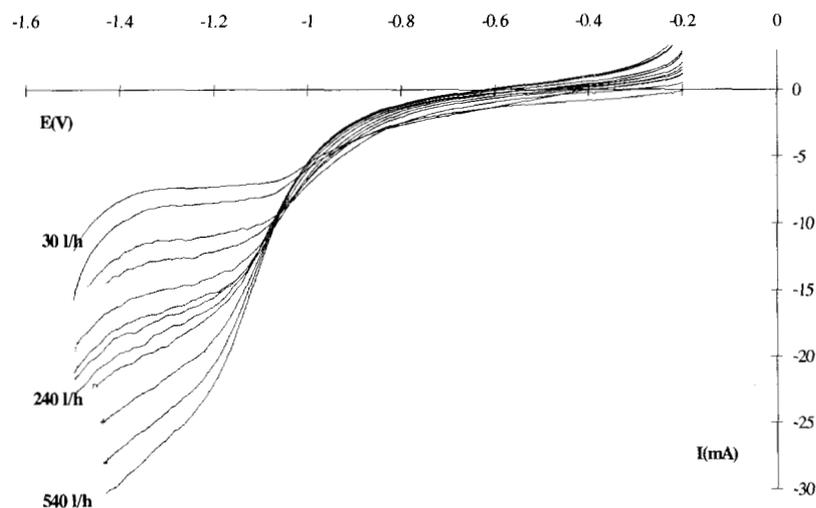


Figura III.8 Curvas de polarización para la reducción de $I_3^- 5 \times 10^{-3} M$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h) con tres segmentos de electrodo conectados de acero inoxidable 304, $de = 1.71 \text{ cm}$, $A = 27 \text{ cm}^2$, $A_{canal} = 6 \text{ cm}^2$, a una velocidad de barrido $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

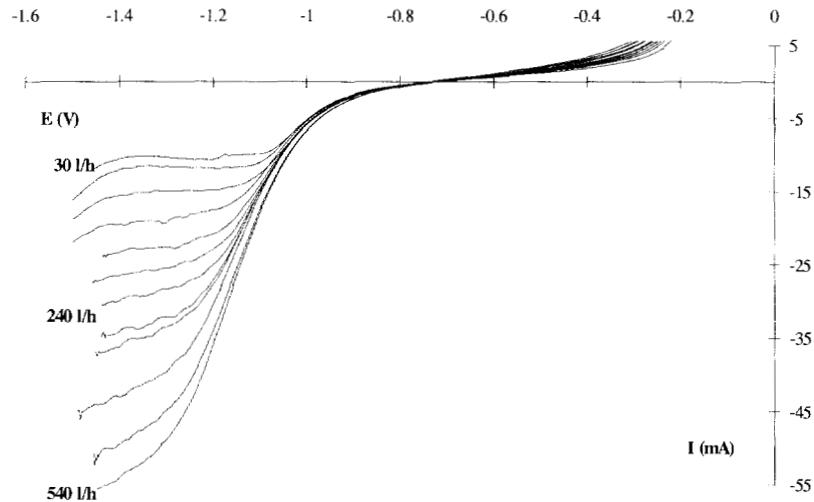


Figura III.9 Curvas de polarización para la reducción de $I_3^- 5 \times 10^{-3} M$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h) con siete segmentos de electrodo conectados de acero inoxidable 304, $d_e = 1.71 \text{ cm}$, $A = 63 \text{ cm}^2$, $A_{\text{canal}} = 6 \text{ cm}^2$, a una velocidad de barrido $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

De esta manera, se puede deducir que en un electrodo muy corto y localizado al final del canal de flujo, el establecimiento de un régimen de difusión estacionario podría resultar de una competencia entre la velocidad lineal del electrolito y la velocidad de barrido (aunque 5 mV s^{-1} es considerada una velocidad lenta) permitiendo así relajar la capa de difusión. Sin embargo, éste no es el caso, dado que a medida que aumenta la velocidad de flujo y la longitud del electrodo l , se esperaría que las diferencias entre las mediciones de corriente se hicieran más pronunciadas (con una velocidad de barrido constante).

Otra posibilidad de interpretación para el temprano aumento de la corriente al inicio del barrido de potencial, es que la especie electroactiva esté absorbida a la superficie del electrodo. Sin embargo, este caso se vería reproducido para cualquier longitud de electrodo (figuras III.8 y III.9).

Una tercera propuesta tiene su origen en la utilización de un electrodo de pseudoreferencia, el cual se supone no es polarizable. Al observar la secuencia de las tres

figuras (III.7, III.8 y III.9) se puede verificar que la longitud del electrodo juega un papel muy importante en la medición de las corrientes límites. Es decir, cuando se consideran electrodos de dimensiones mayores al electrodo de pseudoreferencia, las curvas de corriente-potencial siguen un comportamiento típico. Por lo tanto, al tener longitudes de electrodo de dimensiones muy similares al electrodo de pseudoreferencia, no es posible asegurar que este último conserva sus características de no polarizable. A medida que el electrodo se hace más largo, el régimen de difusión estacionaria se logra a todos los flujos en el mismo intervalo de potencial. Lo anterior es razonable si se considera que en realidad la placa de acero inoxidable utilizada como electrodo de pseudoreferencia no está en equilibrio dinámico dentro de la solución de I_3^- .

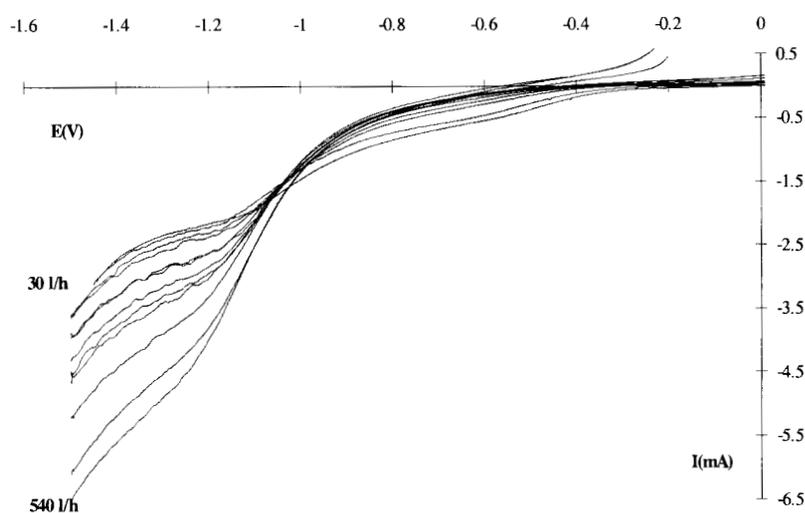


Figura III.10 Curvas corriente-potencial obtenida para la reducción de I_3^- , sobre una placa de acero $A=4.5 \text{ cm}^2$, a diferentes velocidades de flujo, de 1.5 cm , $A_{\text{canal}}=3 \text{ cm}^2$, $v=5 \text{ mV s}^{-1}$

En las figuras III.10 a III.12 se muestra una serie similar de curvas corriente-potencial, para un canal de menor profundidad y con electrodos de menor área. El efecto que se comentó en la serie anterior de curvas es menor, pero aún es remarkable. De esta manera se puede establecer que existe un límite para la relación profundidad de canal B /longitud

del electrodo I para asegurar la adecuada utilización del electrodo de pseudoreferencia. De cualquier manera, los datos de corriente límite que se tomaron en cuenta para proseguir en el cálculo de las correlaciones adimensionales, se midieron a un potencial de -1300mV .

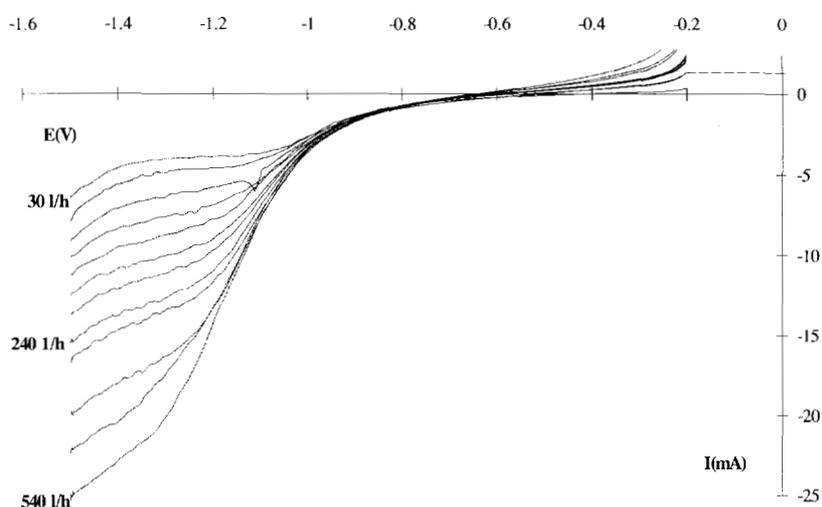


Figura III.11 Curvas corriente-potencial obtenida para la reducción de I_3^- , sobre 3 placas de acero $A=13.5\text{ cm}^2$, a diferentes velocidades de flujo, $d_e=1.5\text{ cm}$, $A_{canal}=3\text{ cm}^2$, $v=5\text{ mV s}^{-1}$

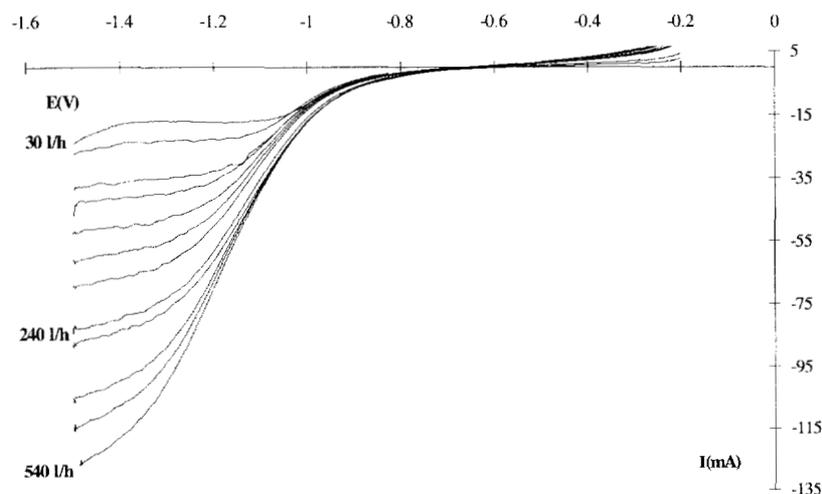


Figura III.12 Curvas corriente-potencial obtenida para la reducción de I_3^- , sobre 7 placas de acero $A=13.5\text{ cm}^2$, a diferentes velocidades de flujo, $d_e=1.5\text{ cm}$, $A_{canal}=3\text{ cm}^2$, $v=5\text{ mV s}^{-1}$

En la tabla III.7, se muestran los valores de corriente límite obtenidas para la primera configuración de canal ($d_e=1.71$, $A= 9 \text{ cm}^2$, $A_{\text{canal}}= 6 \text{ cm}^2$), manteniendo el número de electrodos conectados constante, a diferentes velocidades de flujo de leectrolito Q_v .

Tabla III.7 Resultados experimentales para la celda de flujo canal a diferentes velocidades de solución con 5 electrodos conectados, $d_e=1.7 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}}=6 \text{ cm}^2$.

Q_v (L/h)	v (cm s ⁻¹)	I_{lim} (mA)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	Re
30	1.38	9.08	45	0.2017	31.8	252.6
60	2.77	10.41	45	0.2313	36.5	505.3
90	4.16	12.93	45	0.2873	45.3	757.9
120	5.55	15.85	45	0.3522	55.6	1010.6
150	6.94	18.47	45	0.4104	64.8	1263.2
180	8.33	20	45	0.4444	70.2	1515.9
210	9.72	21.5	45	0.4777	75.4	1768.6
240	11.11	29.3	45	0.6511	102.8	2021.2
270	12.5	30.6	45	0.68	107.4	2273.9
360	16.66	37.2	45	0.8266	130.5	3031.9
450	20.83	41.7	45	0.9266	146.3	3789.8
540	25	45.3	45	1.0066	159.0	4547.8

En la tabla III.8 se muestran los valores obtenidos de las corrientes límites, así como los cálculos correspondientes del número de Re y Sh para la segunda configuración de reactor utilizada ($d_e= 1.5 \text{ cm}$, $A= 4.5 \text{ cm}^2$, $A_{\text{canal}}= 3 \text{ cm}^2$). Como se observa, los valores de corriente son mayores con respecto a la primera configuración de canal (tabla III.7), aunque se tiene una menor área de electrodo por unidad de volumen de reactor.

Pero como se tiene una menor área de canal A_{canal} , los valores del número de Re son más grandes, esto significa que hay una convección más fuerte en la segunda configuración y por lo tanto la llegada de especies electroactivas a la superficie del electrodo se ve

favorecida, de manera que se muestra de forma inequívoca que el régimen hidrodinámico juega un papel más importante en la reducción de I_3^- , que el área superficial de electrodo A utilizada.

Tabla III.8 Resultados experimentales para la celda de flujo canal a diferentes velocidades de solución con 5 electrodos conectados, $d_e=1.5\text{ cm}$, $A_{canal}=3\text{ cm}^2$

Qv (L/h)	v (cm s^{-1})	I_{lim} (mA)	A (cm^2)	i_{lim} (mA/ cm^2)	Sh	Re
30	2.77	9.69	22.5	0.4306	59.6	443.2
60	5.55	11.6	22.5	0.5155	71.4	886.5
90	8.33	15.37	22.5	0.6831	94.6	1329.7
120	11.11	19.6	22.5	0.8711	120.6	1773.0
150	13.88	22.3	22.5	0.9911	137.3	2216.3
180	16.66	26.5	22.5	1.1777	163.1	2659.5
210	19.44	34.9	22.5	1.5511	214.9	3102.8
240	22.22	39.7	22.5	1.7644	244.4	3546.0
270	25	41.3	22.5	1.8355	254.3	3989.3
360	33.33	51.7	22.5	2.2977	318.3	5319.1
450	41.66	57.1	22.5	2.5377	351.6	6648.9
540	50	64.3	22.5	2.8577	395.9	7978.7

En la tabla III.9 se muestran los valores de corriente límite I_{lim} para la primera configuración de canal ($d_e= 1.71\text{ cm}$, $A= 9\text{ cm}^2$, $A_{canal}=6\text{ cm}^2$), manteniendo un flujo de solución Qv constante pero variando el número de electrodos interconectados.

Como se observa para un flujo $Qv= 30\text{ L/h}$, la densidad de corriente i_{lim} disminuye conforme aumenta la longitud del electrodo l ; este fenómeno es acorde al visto en la tabla III.4, donde las corrientes son obtenidas punto por punto. Este comportamiento es similar a un flujo volumetrico de $Qv= 540\text{ L/h}$. Es importante mencionar que esta tendencia de decremento en los valores de las densidades de corriente determinarán el signo del valor

del exponente (dando como resultado positivo) de la variable geometrica adimensional (de/l), pero no en su valor.

Tabla III.9 Resultados experimentales de la celda de flujo canal para diferentes longitudes de electrodo, $de=1.71\text{ cm}$, $A_{canal}=6\text{ cm}^2$

Qv = 30 L/h						
No. Placas	I_{lim} (mA)	l (cm)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	(de/l)
1	6.13	1.5	9	0.6811	107.5	1.14
2	6.79	3	18	0.3772	59.5	0.57
3	7.3	4.5	27	0.2703	42.7	0.38
4	9.29	6	36	0.2580	40.7	0.285
5	9.08	7.5	45	0.2017	31.8	0.228
6	8.49	9	54	0.1572	24.8	0.19
7	10.61	10.5	63	0.1684	26.6	0.162
Qv = 540 L/h						
1	11.4	1.5	9	1.2666	200.0	1.14
2	20.2	3	18	1.1222	177.2	0.57
3	29.5	4.5	27	1.0925	172.5	0.38
4	42.6	6	36	1.1833	186.9	0.285
5	45.3	7.5	45	1.0066	159.0	0.228
6	50.7	9	54	0.9388	148.3	0.19
7	54.1	10.5	63	0.8587	135.6	0.162

En la tabla III.10 se muestran los valores de corriente límite I_{lim} para la segunda configuración de canal ($de= 1.5\text{ cm}$, $A= 4.5\text{ cm}^2$, $A_{canal}= 3\text{ cm}^2$) manteniendo un flujo constante, pero variando el número de electrodos. En esta configuración de canal, como se observa a $Qv= 30\text{ L/h}$ las densidades de corriente límite i_{lim} aumentan conforme se incrementa la longitud del electrodo l de trabajo. Este fenómeno también es reproducible para un $Qv=540\text{ L/h}$. Aquí de igual manera, esta tendencia en los valores de las

densidades determinarán el signo del valor del exponente de la variable geométrica adimensional, resultando de signo negativo.

Tabla III.10 Resultados experimentales de la celda de flujo canal para diferentes longitudes de electrodo, $d_e=1.5\text{ cm}$, $A_{canal}=3\text{ cm}^2$

Qv=30 L/h						
No. Placas	I_{lim} (mA)	l (cm)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	(de/l)
1	2.15	1.5	4.5	0.4777	66.1	1
2	3.21	3	9	0.3566	49.4	0.5
3	3.92	4.5	13.5	0.2903	40.2	0.333
4	6.68	6	18	0.3711	51.4	0.25
5	9.69	7.5	22.5	0.4306	59.6	0.2
6	11.4	9	27	0.4222	58.5	0.166
7	17.35	10.5	31.5	0.5507	76.3	0.142
Qv=540 L/h						
1	5.57	1.5	4.5	1.2377	171.5	1
2	12.25	3	9	1.3611	188.5	0.5
3	22.6	4.5	13.5	1.6740	231.9	0.333
4	37.7	6	18	2.0944	290.2	0.25
5	64.3	7.5	22.5	2.8577	395.9	0.2
6	80	9	27	2.9629	410.5	0.166
7	166.9	10.5	31.5	5.2984	734.1	0.142

De acuerdo a los valores de las tablas III.9 y III.10 para las dos configuraciones de canal, en la **primera** conforme aumenta la longitud del electrodo l , la densidad de corriente límite i_{lim} disminuye y, por lo tanto, el número adimensional de Sh también lo hace. En la **segunda** configuración de canal, sucede lo contrario, ya que cuando se incrementa la longitud del electrodo l , la densidad de corriente i_{lim} y el número de Sh aumentan.

La diferencia entre una y otra configuración de canal es que, en la **primera**, la profundidad **B** es 6 cm ($A = 9 \text{ cm}^2$) y en la **segunda** es de 3 cm ($A = 4.5 \text{ cm}^2$).

Usando la correlación adimensional para un reactor electroquímico de flujo canal de placas paralelas,

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} Le^d$$

se efectuaron las regresiones multilíneas con diferentes números de Sh , Re , y (de/l) , para determinar el valor de los exponentes correspondientes. En la tabla III.11, se muestran los resultados de las regresiones multilíneas.

Tabla III.11 Correlaciones experimentales obtenidas de las regresiones multilíneas para diferentes configuraciones de canal

Flujo	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente correlación
Laminar	$Sh = 0.9297 Sc^{0.33} Re^{0.38} (de/l)^{0.59}$ $Re \leq 1515$	$de = 1.7 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}} = 6 \text{ cm}^2$, $A = 9 \text{ cm}^2$	0.978739
Turbulento	$Sh = 0.3411 Sc^{0.33} Re^{0.49} (de/l)^{0.18}$ $Re \geq 2273$	$de = 1.7 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}} = 6 \text{ cm}^2$, $A = 9 \text{ cm}^2$	0.932445
Laminar	$Sh = 0.3133 Sc^{0.33} Re^{0.41} (de/l)^{-0.28}$ $Re \leq 2216$	$de = 1.5 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$, $A = 4.5 \text{ cm}^2$	0.805233
Turbulento	$Sh = 0.0682 Sc^{0.33} Re^{0.6} (de/l)^{-0.59}$ $Re \geq 3546$	$de = 1.5 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$, $A = 4.5 \text{ cm}^2$	0.9318825

En la primera configuración de canal para un régimen laminar el coeficiente experimental a es mayor (0.9297), porque se tienen mayor área superficial de electrodo a utilizar que en la segunda configuración de canal (0.3133). Para el régimen turbulento esto es lo mismo, el coeficiente experimental a es más grande (0.3133) en la primera configuración

que en la segunda (0.0682). Los exponentes de número de Re son muy similares para las dos configuraciones a los regímenes hidrodinámicos utilizados. Como se mencionó el signo de los valores de los exponentes de las variables geométricas adimensionales lo determinó la tendencia de los valores de las densidades de corriente límites i_{lim} . (tabla III.9 y III.10).

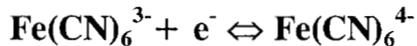
Comparando estas correlaciones con las obtenidas con el método de Heitz-Kreysa[21], el valor del coeficiente experimental a es mucho mayor, aunque se utilizó una igual área de electrodo ($A = 9 \text{ cm}^2$), pero el área de canal por Heitz-Kreysa fue mayor, así como el diámetro equivalente ($A_{canal} = 10.2 \text{ cm}^2$, $d_e = 2.27 \text{ cm}$), por lo que entonces el coeficiente experimental a va a depender también del ancho (S) y profundidad (B) del canal. Los números de Re para régimen laminar son similares. Los valores de las variables geométricas (d_e/l) son diferentes, pero la tendencia en las seis correlaciones obtenidas es similar: el valor del exponente disminuye conforme el régimen pasa de laminar a turbulento.

Como se observa en todas las correlaciones, el exponente para el número de Re en flujo turbulento no alcanza el valor de 0.8 (a excepción del obtenido por Heitz-Kreysa), que es el que se reporta para flujos con $Re > 4000$ [4,21,24]. Lo anterior se puede atribuir a caídas de presión a lo largo del circuito de la solución, y a la cercanía que existe entre la entrada del electrolito y los segmentos de electrodo a lo largo del canal, ya que se necesita cierta distancia para establecerse el perfil hidrodinámico.

En cuanto a los exponentes del factor adimensional (d_e/l) resultan muy diferentes a los obtenidos por Picket[24] y Heitz-Kreysa[21] (tabla II.2). Sin embargo, debe considerarse que el método de cálculo fue diferente y, por otro lado, que el límite tomado para un régimen turbulento es de $Re > 2273$ y $Re > 3546$, respectivamente, para las dos configuraciones de canal usadas. Pero lo más importante es que utilizando segmentos de

electrodo separados entre si por una distancia de 3 mm, las correlaciones obtenidas tienen un grado de confiabilidad similar a las correlaciones reportadas que utilizan electrodos planos continuos de gran longitud, por lo que este tipo de reactores pueden ser alternativos a usarse en procesos donde se requieran reactores de placas paralelas, pero teniendo la ventaja de controlar la longitud y el área a utilizar.

III.2 CARACTERIZACIÓN UTILIZANDO EL SISTEMA:

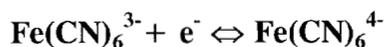


III.2.1 Introducción

La caracterización del transporte de masa empleando este sistema en los reactores electroquímicos, ha sido empleado por diversos investigadores[23-25]. En esta sección, se estudió el transporte de masa con el sistema ferricianuro/ferrocianuro a una sola configuración de canal ($d_e=1.5$ cm, $A= 4.5$ cm² y $A_{\text{canal}}= 3$ cm²). Para calcular el coeficiente de difusión experimentalmente se utilizó la técnica de disco rotatorio. Después se realizó la caracterización del transporte de masa dentro del reactor, para determinar el intervalo de potencial donde la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ está controlada por el transporte de masa y así obtener la correlación experimental correspondiente usando este sistema.

El empleo de este sistema tiene por objeto comparar con un misma configuración de canal utilizada en el I_3^- , el resultado de la correlación obtenida. Ya que se emplea en su mayoría este sistema en la caracterización de los reactores electroquímicos, es de suma importancia el determinar las diferencias entre éste y el sistema propuesto de I_3^- que es menos usado.

Se llevaron a cabo experimentos empleando soluciones de ferricianuro de potasio 5×10^{-3} M/ferrocianuro 0.025 M, en NaNO_3 0.5M para reducir al mínimo el transporte de masa por migración. Ramírez[32], efectuó un estudio termodinámico para determinar la especie electroactiva predominante. De acuerdo al diagrama de Pourbaix propuesto, se determinó que, a un $\text{pH}=6.5$, el equilibrio redox es



III.2.2 Estudios de disco rotatorio

Se realizaron, voltamperometrías lineales con un disco rotatorio de acero inoxidable 304, variando la velocidad angular del electrodo de trabajo en el intervalo de 200 a 3100 r.p.m., con un barrido de potencial de 5 mV s^{-1} , desde 0 mV/SSE hasta -1500 mV/SSE .

En la figura III.13, se muestran las curvas corriente-potencial obtenidas para el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, donde se observa que entre -0.5 hasta -0.8 V/SSE la reacción electroquímica está determinada por un control mixto, a medida que aumenta el valor del potencial catódico aplicado la región de corriente límite aparece entre -900 a -1400 mV/SSE . Se puede observar que, a todas las velocidades de rotación, la región de la zona de corriente límite aparece bien definida y conforme la velocidad de rotación se incrementa, la corriente límite aumenta. Se nota claramente que en esta zona, la corriente es independiente del potencial aplicado.

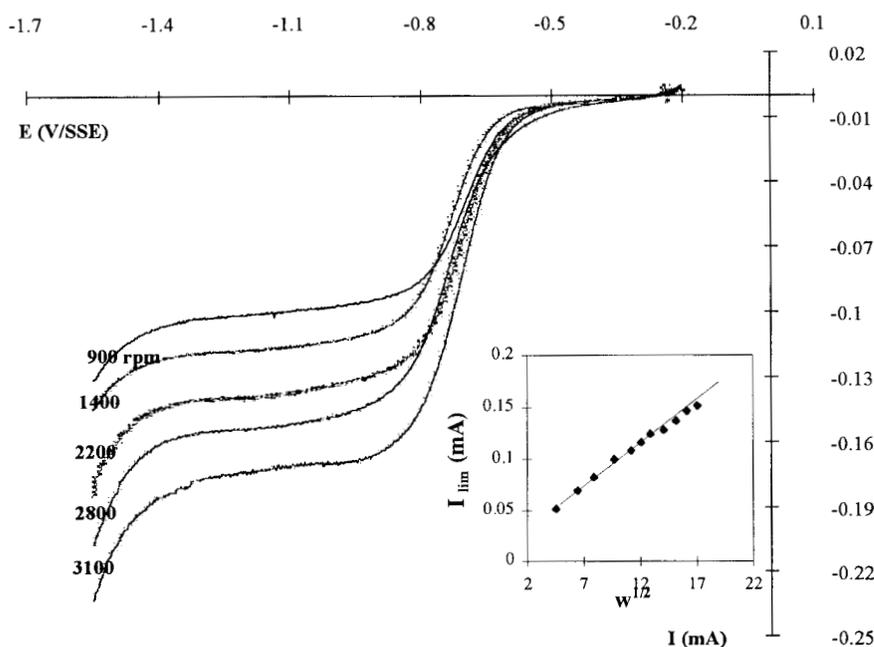


Figura III.13 Curvas corriente potencial para el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, sobre un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 304 de $A=0.0314 \text{ cm}^2$. Velocidades de rotación de 200-3300 r.p.m., velocidad de barrido $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$

A partir, de las corrientes límites leídas a las velocidades de rotación de electrodo correspondientes, se estimó el valor promedio para el coeficiente de difusión del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. En la tabla III.12 se muestran los valores de la corriente límite a diferentes velocidades angulares. El potencial catódico en el cual se tomaron los valores de corriente límite fue de -1100 mV/SSE, ya que en este potencial se muestra claramente que el proceso está limitado por transporte de masa.

Tabla III.12 Valores de I_{lim} obtenidos para los tres diferentes sistemas empleando la técnica de disco rotatorio

Velocidad (r.p.m.)	$\omega^{1/2}$ ($s^{-1/2}$)	I_{lim} (mA)
400	6.4720	0.0691
600	7.9266	0.0825
900	9.7081	0.0993
1200	11.2099	0.1081
1400	12.1081	0.1159
1600	12.9441	0.124
1900	14.1055	0.1281
2200	15.1783	0.1364
2500	16.1802	0.1461
2800	17.1235	0.1513
3100	18.0175	0.1707

Cuando la reducción de ferricianuro está limitada por la transferencia de masa, entonces la ecuación de Levich puede ser aplicada. Con los valores de la I_{lim} y de la $\omega^{1/2}$, se determina el valor de la pendiente para la ecuación de Levich y se calcula un valor promedio del coeficiente de difusión para el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. El área del electrodo para el disco de acero inoxidable fue $A = 0.03141 \text{ cm}^2$, el número de electrones intercambiados $n = 1$, la viscosidad cinemática ν fue la del agua a 25°C ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\omega = 2\pi f$ ($f = \text{r.p.s.}$).

Se encontró que el valor promedio es de $7.624 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.99723. En la tabla III.13 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para este sistema comparado con otros reportados en la literatura[33-37].

Tabla III.13 Resultados experimentales de coeficientes de difusión, comparada con los reportados por otros autores

Referencia	$10^6 D \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Sustrato	Medio Usado
Este trabajo	7.624	Acero inoxidable	NaNO_3
[33]	2.93	Oro	NaNO_3
[34]	6.87	Zinc	NaOH
[35]	7.2	Pt	K_2SO_4
[36]	8.9	Pt	K_2SO_4
[37]	7.34	--	NaOH

De la tabla anterior se observa que los valores reportados por otros autores son muy parecidos al determinado en este trabajo a excepción del [33].

III.2.3 Estudios en el reactor electroquímico

En la figuras III.14 a III.17 se presentan las curvas de polarización para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{NaNO}_3 0.5\text{M}$, a diferentes velocidades de flujo con una configuración: $d_e = 1.5 \text{ cm}$, $A = 4.5 \text{ cm}^2$ y $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$, conectando varios segmentos de electrodo.

Como se observa el valor de la corriente límite depende de la velocidad de flujo, aunque a valores altos la región de corriente límite no está bien definida. Cuando el potencial catódico está entre -0.8 a -1.3 V , se presenta una región donde la corriente se mantiene prácticamente constante, por lo que a ésta se le considera la zona de corriente límite de

difusión-convección. En esta región, la corriente es independiente del potencial de reducción aplicado.

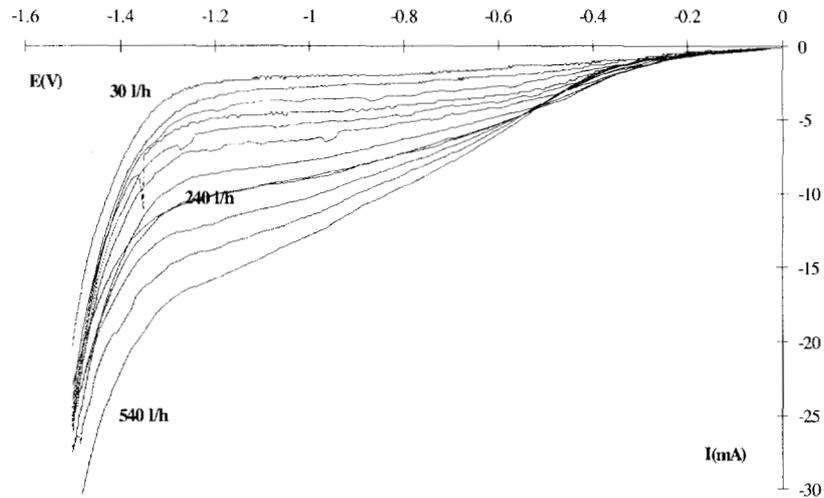


Figura III.14 Curvas de polarización para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h) con un segmento conectado, $d_e=1.5$ cm, $A=4.5$ cm², $A_{\text{canal}}=3$ cm², $v=5$ mV s⁻¹

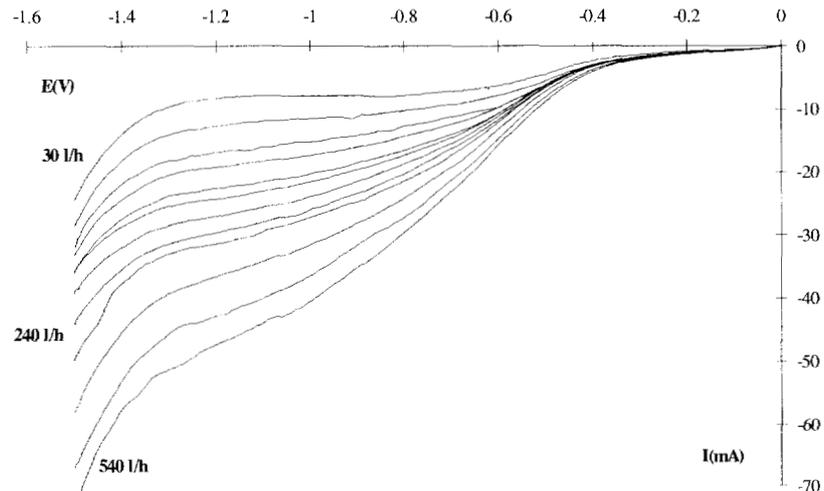


Figura III.15 Curvas de polarización para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h), con tres segmentos conectados, $d_e=1.5$ cm, $A=13.5$ cm², $A_{\text{canal}}=3$ cm², $v=5$ mVs⁻¹

De las figuras se puede observar que, a medida que aumenta la longitud del electrodo, la tendencia es a unificar todas las curvas a un intervalo de potencial. Este fenómeno es parecido al observado para el sistema $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$, pero en menor proporción. Esta diferencia se podía deber a que la especie electroactiva es diferente en este caso y por lo tanto también lo es el coeficiente de difusión. De esta manera entonces el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se mueve más forma más lenta que el I_3^- .

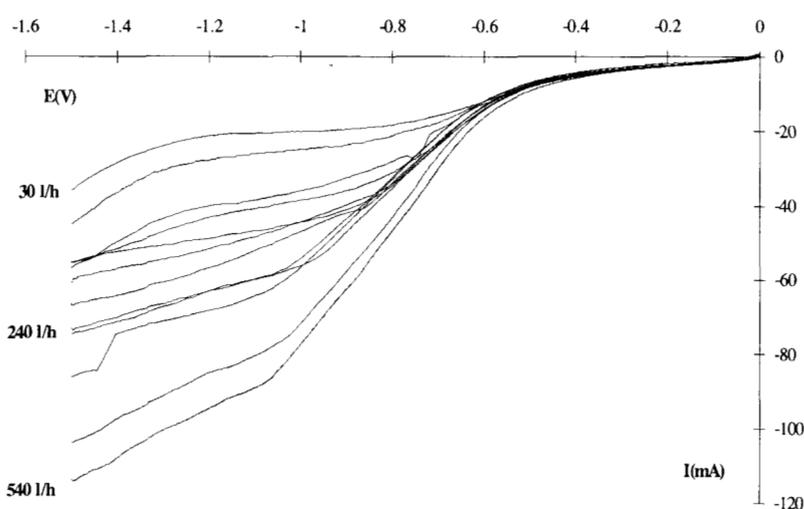


Figura III.16 Curvas de polarización para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a diferentes velocidades de flujo Qv (30 - 540 L/h), con siete electrodos conectados, $d_e=1.5$ cm, $A=31.5$ cm²,
 $A_{\text{canal}}=3$ cm², $v=5$ mV s⁻¹

En la tabla III.14 se muestran los valores de corriente límite I_{lim} obtenidas para una configuración de canal ($d_e= 1.5$ cm, $A_{\text{canal}}= 3$ cm², $A= 4.5$ cm²), así como también el cálculo de los números adimensionales Sh y Re , manteniendo el número de electrodos interconectados constante. Se puede observar que conforme aumenta el flujo del electrolito Qv crece la corriente límite, así como también la densidad de corriente límite i_{lim} .

Tabla III.14 Resultados experimentales para la celda de flujo canal a diferentes velocidades de solución con 5 electrodos conectados, $d_e=1.5 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}}=3 \text{ cm}^2$

$Qv \text{ (L/h)}$	$v \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	$I_{\text{lim}} \text{ (mA)}$	$A \text{ (cm}^2\text{)}$	$i_{\text{lim}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	Sh	Re
30	2.7777	12.5	22.5	0.5555	226.5	416.6
60	5.5555	18.9	22.5	0.84	342.5	833.3
90	8.3333	24.1	22.5	1.0711	436.8	1250
120	11.1111	28.9	22.5	1.2844	523.8	1666.6
150	13.8888	34.5	22.5	1.5333	625.3	2083.3
180	16.6666	37	22.5	1.6444	670.6	2500
210	19.4444	43.8	22.5	1.9466	793.8	2916.6
240	22.2222	52	22.5	2.3111	942.5	3333.3
270	25	59.2	22.5	2.6311	1073.0	3750
360	33.3333	67.9	22.5	3.0177	1230.7	5000
450	41.6666	76.3	22.5	3.3911	1382.9	6250
540	50	98	22.5	4.3555	1776.2	7500

En la tabla III.15 se muestran los valores de corriente límite I_{lim} , para la misma configuración manteniendo un flujo constante pero variando el número de electrodos. Para el flujo menor $Qv= 30 \text{ L/h}$, la tendencia de densidad de corriente i_{lim} es a aumentar, dando como resultado que el exponente en la variable geométrica adimensional sea **negativo**. Mientras que, para el flujo mayor $Qv= 540 \text{ L/h}$ la tendencia de la i_{lim} es a disminuir, por lo que el signo del exponente de (d_e/D) será positivo. Esto muestra que el sistema de ferricianuro no es adecuado para caracterizar el transporte de masa en el reactor electroquímico de flujo canal con segmentos de electrodo interconectados.

En los trabajos anteriores (tabla II.2) que utilizan este sistema, este comportamiento no es reportado, ya que no se muestran los valores de las variables geométricas adimensionales, que son los parámetros donde se puede ver de manera más clara este fenómeno. Ya el

que se reporte el Sh y Re dentro de lo determinado por la teoría, no significa que no sucedan estos comportamientos.

Tabla III.15 Resultados experimentales de la celda de flujo canal para diferentes longitudes de electrodo l , $de=1.5\text{ cm}$, $A=3\text{ cm}^2$

$Q_v=30\text{ L/h}$						
No. Placas	I_{lim} (mA)	l (cm)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	de/l
1	2.1	1.5	4.5	0.4666	190.36	1
2	5.8	3	9	0.6444	262.81	0.5
3	7.9	4.5	13.5	0.5851	238.65	0.3333
4	11.1	6	18	0.6166	251.48	0.25
5	12.5	7.5	22.5	0.5555	226.56	0.2
6	17.5	9	27	0.6481	264.32	0.1666
7	20.5	10.5	31.5	0.6507	265.40	0.1428
$Q_v=540\text{ L/h}$						
1	16.2	1.5	4.5	3.6	1468.15	1
2	32.3	3	9	3.5888	1463.62	0.5
3	49.3	4.5	13.5	3.6518	1489.30	0.3333
4	62.8	6	18	3.4888	1422.84	0.25
5	76.3	7.5	22.5	3.3911	1382.96	0.2
6	87.5	9	27	3.2407	1321.64	0.1666
7	98	10.5	31.5	3.1111	1268.77	0.1428

Usando la correlación adimensional para un reactor electroquímico de flujo canal de placas paralelas,

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} Le^d$$

y se efectuaron regresiones multilineales con diferentes números de Sh , Re , y (de/l) para determinar el valor de los exponentes correspondientes (tabla III.16).

Tabla III.16 Correlaciones experimentales obtenidas de las regresiones multilineales, utilizando el sistema de ferricianuro

Régimen	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
Laminar	$Sh = 0.7433 Sc^{0.33} Re^{0.43} (de/l)^{-0.28}$ $Re \leq 2083$	$de = 1.5\text{cm}, A_{\text{canal}} = 3\text{cm}^2,$ $A = 4.5\text{ cm}^2$	0.8141
Turbulento	$Sh = 1.2256 Sc^{0.33} Re^{0.51} (de/l)^{0.043}$ $Re \geq 2916$	$de = 1.5\text{cm}, A_{\text{canal}} = 3\text{cm}^2,$ $A = 4.5\text{ cm}^2$	0.96999

El coeficiente experimental a para el régimen laminar es el doble al obtenido con el sistema de I_3^- de la tabla III.11 ($de=1.5\text{ cm}, A_{\text{canal}} = 3\text{ cm}^2, A = 4.5\text{ cm}^2$), ya que aunque son configuraciones iguales de canal las especies electroactivas son diferentes (con diferentes coeficientes de difusión D). Los números de Re para los dos sistemas son muy parecidos ($Re_{(\text{I}_3^-)}=0.41$ y $Re_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}=0.43$) y los exponentes para la variable geométrica adimensional (de/l) en los dos casos son iguales (-0.28).

Para el régimen turbulento las correlaciones son totalmente diferentes.

III.3 CARACTERIZACIÓN UTILIZANDO EL SISTEMA: $\text{Ag(I)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

III.3.1 Introducción

Las principales fuentes de plata de soluciones de aguas de desecho, son de electrodeposición “electroplating” e industrias fotográficas. Como el valor comercial de este metal es importante, se han desarrollado investigaciones para recuperarla en la mayor medida posible[38]. El límite recomendable de plata en agua de consumo es de 0.05 ppm; la fauna acuática (como salmón), es susceptible al envenenamiento por plata a concentraciones desde 0.004 hasta 0.44 ppm[39].

Las dos principales formas para la recuperación de plata son el método electroquímico y la cementación. En la recuperación electrolítica, la solución es pasada a través de los electrodos aplicando una corriente directa. La plata depositada sobre el cátodo es removida periódicamente de la superficie de los electrodos[40,41].

En el proceso de cementación, la solución de plata pasa a través de un lecho de hierro en forma de lana de acero, el ion plata reemplaza al hierro, pasando éste a la solución. El pH de este sistema debe ser mantenido entre 4 y 6.5. Estos métodos pueden reducir de manera eficaz la concentración de plata desde 50 hasta 100 ppm[40,41].

Dentro de los métodos electroquímicos, numerosas investigaciones se han desarrollado para recuperar en forma más eficiente este preciado metal. Diferentes tipos de reactores han sido utilizados, tales como placas paralelas o cilindro rotatorios[42,43], cátodos porosos tridimensionales[44-47] o con electrodos de fieltro[48].

La selección o el diseño de un reactor es de suma importancia y son varios los factores involucrados(ver I.1). Pero de forma general una selección puede hacerse en base al nivel

de concentración de plata en la solución problema. Como se mencionó con anterioridad (ver I.3.3), los reactores de flujo canal con placas paralelas son recomendables para concentraciones superiores a 100 ppm.

En esta parte, se estudió el baño de depósito para plata en medio amoniacal (1M de KNO_3 como electrolito soporte, esto para reducir al mínimo el transporte de masa por migración). Este tipo de baño de depósito es de suma importancia ya, que puede ser empleado como baño lixivante del tipo no contaminante en los procesos de extracción de metales preciosos[30,49-52].

Palomar[49] realizó un estudio termodinámico extenso para determinar el complejo predominante en el baño de depósito a las condiciones de experimento trabajadas. En la figura III.17 se muestra el diagrama obtenido del estudio termodinámico realizado. Como se observa, la especie predominante es el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (diaminplata (I))

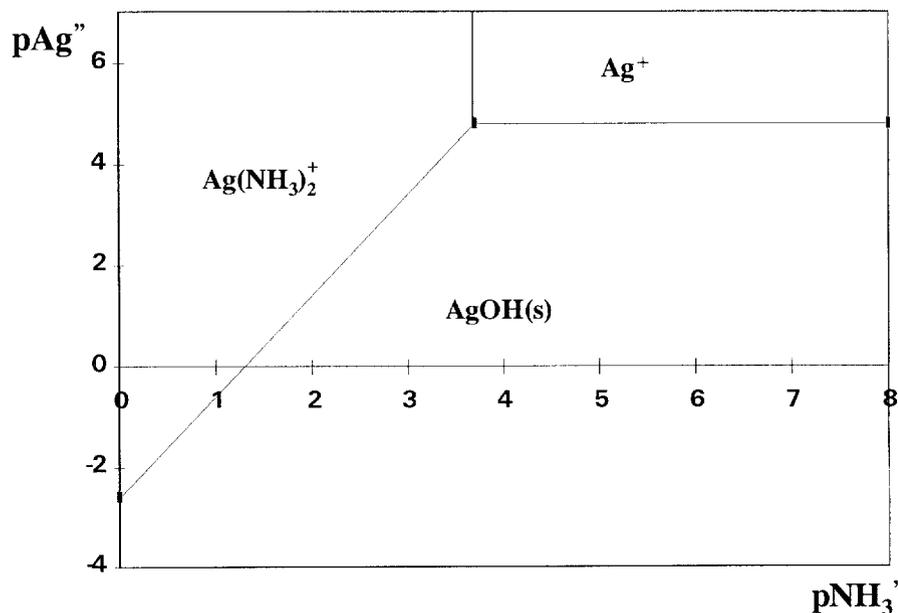


Figura III.17 Diagrama de zonas de predominio para la plata en medio amoniacal a $\text{pH} = 11$, $p\text{NH}_3 = -0.2$ y $p\text{NO}_3 = 0$

Se llevaron a cabo experiencias dentro del reactor electroquímico, empleando dos configuraciones de canal diferentes, con disoluciones acuosas de plata(I) $1 \times 10^{-2} \text{M}$ a condiciones de $\text{pH} = 11$, $\text{pNH}_3 = -0.2$ y $\text{pNO}_3 = 0$.

III.3.2 Estudios de disco rotatorio

Se realizaron voltamperometrías lineales, con un disco rotatorio de acero inoxidable 304. Variando la velocidad angular del electrodo de trabajo, en el intervalo de 200 a 3600 r.p.m., con un barrido de potencial de 5 mV s^{-1} , desde 0 mV/SSE hasta -1300 mV/SSE .

En la figura III.18 se muestran las curvas corriente-potencial obtenidas para la reducción de Ag(I) en el baño de depósito, donde se observa que la región donde se mantiene constante la corriente aparece entre -850 a -1100 mV/SSE . Por lo tanto, ésta es la región limitada por la transferencia de masa de iones plata hacia la superficie del electrodo de acero.

Puede observarse que, todas las curvas están bien definidas y que puede distinguirse claramente la región de corriente límite (I_{lim}), donde ésta es independiente del potencial. Después de esta región límite, comienza la zona de evolución de hidrógeno.

Se puede observar que a bajas y medias velocidades de rotación, la región de la zona de corriente límite aparece entre -850 a -1100 mV/SSE . Conforme la velocidad de rotación se incrementa, la zona de corriente límite es cada vez más pequeña debido a que el límite de reducción se desplaza anódicamente. Esto se puede atribuir a que conforme se incrementa la velocidad de rotación, el proceso de reducción provoca la modificación de la superficie del electrodo, favoreciendo la reducción de protones.

Con las corrientes límites leídas, a las velocidades de rotación de electrodo correspondientes, se estimó el valor promedio para el coeficiente de difusión del $\text{Ag(NH}_3)_2^+$. En la tabla III.17, se muestran los valores de la corriente límite a las diferentes velocidades angulares.

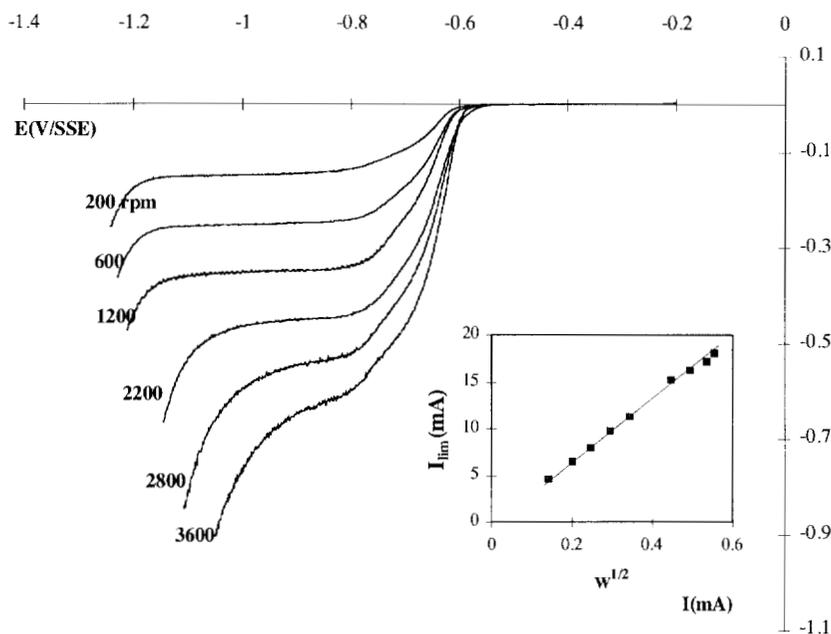


Figura III.18 Curvas de corriente potencial para el sistema $\text{Ag(I)} + 1e^- \rightarrow \text{Ag}^-$, sobre un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 304 de $A=0.03141 \text{ cm}^2$. Velocidades de rotación de 200-3300 r.p.m., velocidad de barrido $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$

Con los valores de la I_{lim} y de la $\omega^{1/2}$ se determina el valor de la pendiente para la ecuación de Levich $I_{lim} = 0.62 \text{ AnFD}^{2/3} \nu^{-1/6} C\omega^{1/2}$.

Se calcula el valor promedio del coeficiente de difusión para el complejo de plata, donde el área del electrodo fue $A= 0.03141 \text{ cm}^2$, número de electrones intercambiados $n= 1$, la viscosidad cinemática ν fue la del agua a 25°C ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\omega = 2\pi f$ (r.p.s.). Se encontró que el valor del coeficiente de difusión es de $2.07022 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.99879 con el disco rotatorio de acero.

Tabla III.17 Valores de I_{lim} obtenidos para el baño de depósito empleando la técnica de disco rotatorio

Velocidad (r.p.m.)	$\omega^{1/2}$ ($\text{s}^{-1/2}$)	I_{lim} (mA)
200	4.5764	0.142
400	6.4720	0.202
600	7.9266	0.247
900	9.7081	0.297
1200	11.2099	0.345
1400	12.1081	0.350
1600	12.9441	0.365
1900	14.1055	0.396
2200	15.1783	0.449
2500	16.1802	0.495
2800	17.1235	0.537
3100	18.0175	0.555
3300	18.5896	0.587
3600	19.4162	0.621

Este valor del coeficiente de difusión es del mismo orden de magnitud que el reportado por Palomar[49] con un disco rotatorio de carbón vítreo, para soluciones con concentraciones de $2.2 \times 10^{-3} \text{M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{M}$ como se puede observar en la tabla III.18. En la tabla III.18 se muestra el valor obtenido con los reportados previamente.

Tabla III.18 Valores de los coeficientes de difusión para la plata en medio amoniacal

Referencia	$10^5 D$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Sustrato	Concentración del electrolito
Este trabajo	2.07	Acero inoxidable	$1 \times 10^{-2} \text{M}$
[49]	1.58	Carbón vítreo	$2.2 \times 10^{-3} \text{M}$
[49]	1.05	Carbón vítreo	$1 \times 10^{-2} \text{M}$

III.3.3 Estudios con el reactor de flujo canal

La concentración utilizada para efectuar los estudios de transferencia de masa, en el reactor de flujo canal, fue la misma que la empleada para los estudios de disco rotatorio. La circulación del electrolito a través del reactor, por medio del circuito hidráulico, debe hacerse por lo menos durante 20 minutos antes de iniciar los experimentos, así el aire atrapado entre el circuito y el reactor se elimina y los perfiles de velocidad se establecen adecuadamente.

Es importante mencionar que, para esta etapa del trabajo experimental, fue necesario modificar el montaje, primeramente debido a que la reacción anódica puede producir óxido de plata en su interfase y así consumir especie electroactiva. De esta manera, se colocó una membrana de intercambio aniónico para separar el compartimiento catódico del anódico y evitar reacciones no deseadas.

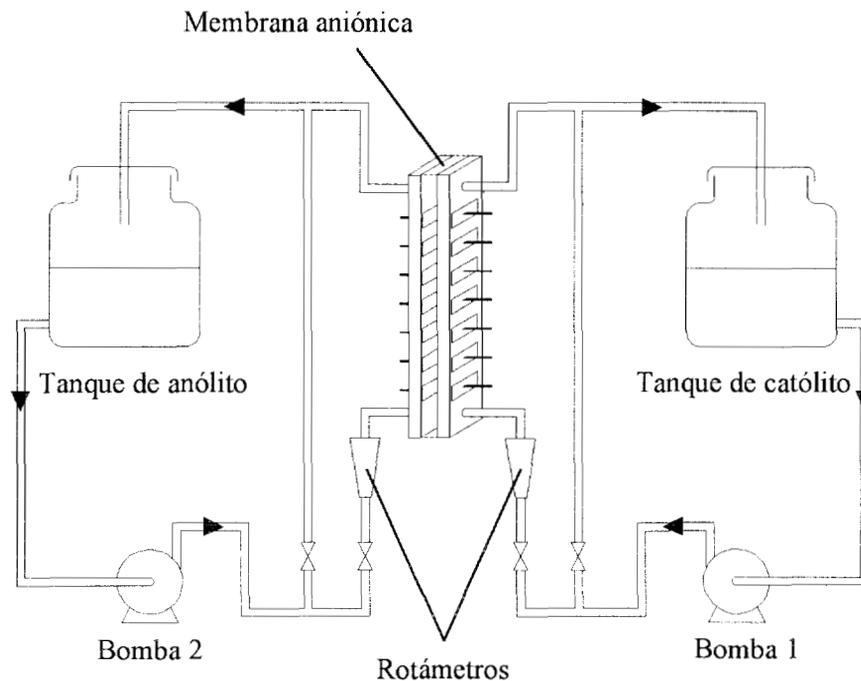


Figura III.19 Modificaciones del circuito hidráulico así como del reactor de flujo canal

Otra modificación efectuada al circuito fue la de colocar una bomba adicional para hacer circular el anólito a través de compartimiento del canal. La velocidad empleada en el compartimiento anódico fue de 540 L/h. En la figura III.19 se esquematizan las modificaciones.

Primeramente se trazaron las curvas corriente-potencial para la reducción del ion diaminplata(I) en el baño de depósito, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , en el reactor operado bajo condiciones de régimen laminar y, posteriormente, bajo turbulento.

Después de obtenidas las curvas de polarización para un solo electrodo, se procedió a desarmar el reactor, encontrándose que, a pesar de que para cada experimento (barrido de potencial), se hacían voltamperometrías en sentido anódico seguidas de cronoamperometrías anódicas para limpiar la superficie del electrodo, la plata en su estado elemental aún se encontraba adherida a la placa de acero inoxidable.

Esto era debido a que la superficie del electrodo es muy grande (en comparación a la utilizada con disco rotatorio) y el barrido de potencial es lento (5 mV s^{-1}), por lo que el depósito formado fue excesivo para después intentar disolverlo con un potencial de oxidación.

En consecuencia, se decidió cambiar la técnica electroquímica para la caracterización del transporte de masa, empleándose la cronoamperometría.

Se realizaron cronoamperometrías imponiendo diferentes valores de potencial. La velocidad de flujo del electrolito Q_v tuvo un intervalo de operación de 30 - 540 L/h. Los valores de potencial impuesto fueron desde -400 mV hasta -1300 mV, con intervalos de 100 mV en cada experimento. Los tiempos τ para las cronoamperometrías fueron de 10s,

tanto para la reducción, como para la oxidación. El potencial anódico impuesto para disolver la plata depositada fue de 300 mV para todas las cronoamperometrías.

En la figura III.20 se muestran las cronoamperometrías obtenidas para una configuración de canal: $d_e = 0.92$ cm, $A_{\text{canal}} = 3$ cm², empleando uno, tres y siete segmentos de electrodo respectivamente a un flujo volumetrico $Q_v = 30$ L/h. Como se observa, a una misma velocidad de solución, cuando la longitud del electrodo aumenta, la corriente obtenida se incrementa de forma proporcional. Conforme pasa el tiempo del pulso la corriente tiende a mantenerse de manera constante.

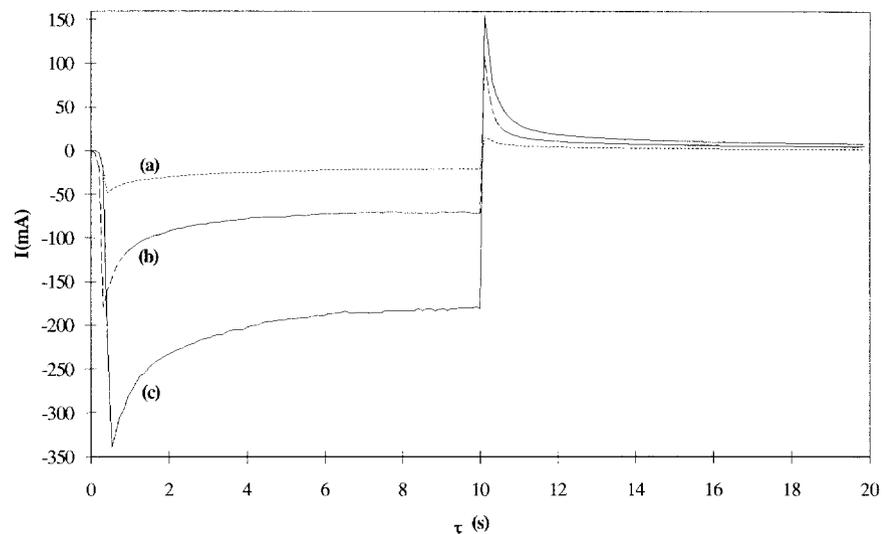


Figura III.20 *Cronoamperometrías obtenidas en el reactor electroquímico de flujo canal a un $Q_v = 30$ L/h, con un potencial catódico impuesto de -800 mV a un $\tau = 10$ s, e invirtiendo el potencial a 300 mV a un $\tau = 10$ s. a) un segmento, b) tres segmentos de electrodo, c) siete segmentos de electrodo*

Entre los tiempos τ de 6 hasta 10 s, la forma de la gráfica es la esperada para un régimen de difusión estacionaria donde la corriente no es función del tiempo, ya que como

observamos la corriente se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el tiempo de potencial catódico impuesto (-800 mV).

De las curvas **III.20b** y **III.20c** donde se tienen tres y siete segmentos conectados respectivamente, la forma de éstas es muy similar al la obtenida en la **III.20a** donde se tiene sólo un segmento de electrodo conectado (con su respectivo ánodo), esto quiere decir que a pesar de que hay una separación entre los segmentos de electrodo, el ir aumentando la longitud de éstos al interconectarse, se simula como si hubiera tuviera una placa de gran longitud y de forma continua.

Con las cronoamperometrías obtenidas se procedió a la construcción de las gráficas de corriente-potencial a diferentes tiempos de muestreo, para determinar la zona de corriente límite I_{lim} de difusión-convección. De las gráficas obtenidas se determinó que para este estudio el tiempo de muestreo de trabajo es de $\tau = 8$ s (ya que la corriente permanece constante conforme aumenta el tiempo de pulso de potencial catódico aplicado)

En las figuras III.21 a III.23 se muestran las gráficas de corriente-potencial para una configuración de canal: $d_e = 0.92$ cm, $A = 9$ cm², $A_{\text{canal}} = 3$ cm², a un tiempo de muestreo de $\tau = 8$ s. Como se observa para las diferentes longitudes de electrodo L , conforme aumenta la velocidad de flujo Qv , la corriente se incrementa.

Cuando el potencial catódico se encuentra entre -800 a -900 mV, la corriente se mantiene constante, por lo que ésta es la zona de corriente límite de difusión-convección. A potenciales más catódicos, la corriente crece muy rápido, ya que ocurre la evolución de hidrógeno.

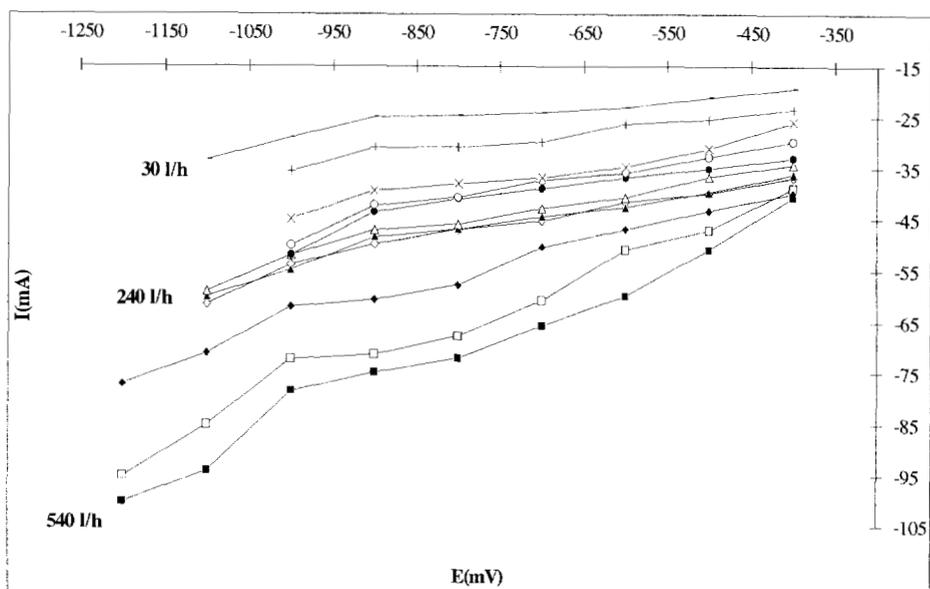


Figura III.21 Gráfica I vs E de cronoamperometrías a diferentes velocidades de flujo (30 - 540 L/h), empleando un electrodo de acero inoxidable 304 $A=9 \text{ cm}^2$, para una disolución acuosa de $\text{Ag(I)} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, con un tiempo de muestreo de 8 s, $d_e = 0.92 \text{ cm}$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$

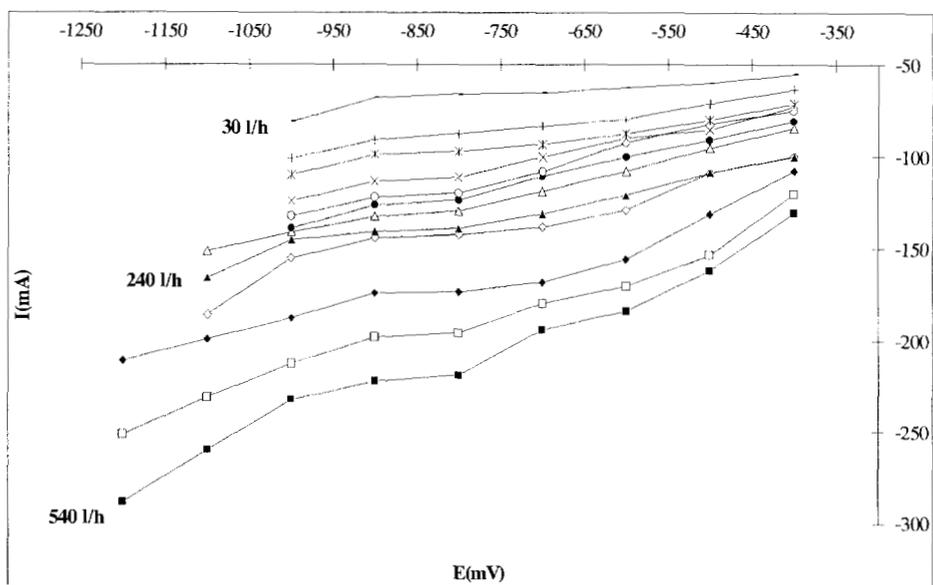


Figura III.22 Gráfica I vs E de cronoamperometrías a diferentes velocidades de flujo (30 - 540 L/h), empleando tres electrodos de acero inoxidable 304, para una disolución acuosa de $\text{Ag(I)} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, con un tiempo de muestreo de 8 s, $d_e = 0.92 \text{ cm}$, $A = 27 \text{ cm}^2$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$

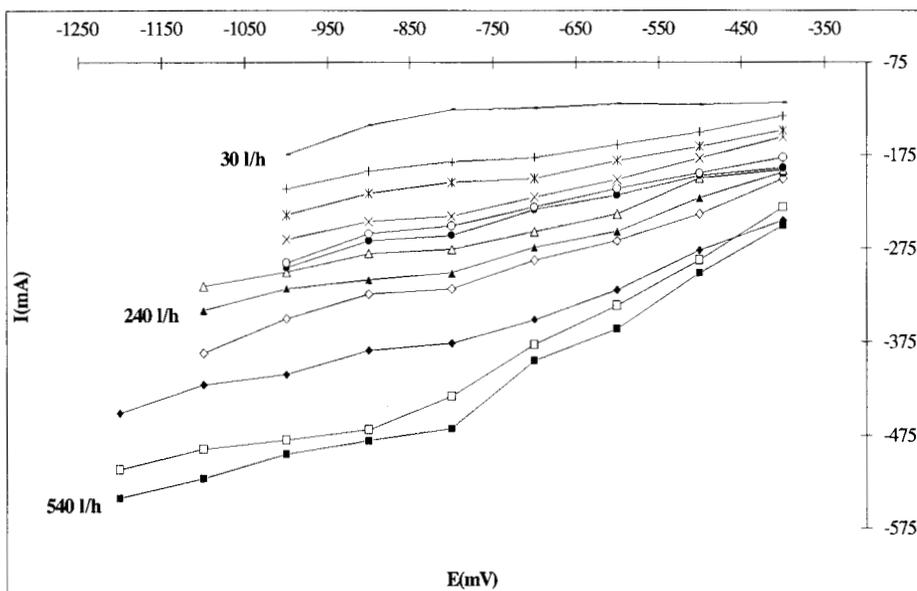


Figura III.23 Gráfica I vs E de cronoamperometrías a diferentes velocidades de flujo (30 - 540 l/h), empleando tres electrodos de acero inoxidable 304, para una disolución acuosa de Ag(I) $1 \times 10^{-2} \text{M}$, con un tiempo de muestreo de 8 seg, $d_e = 0.92 \text{ cm}$, $A = 63 \text{ cm}^2$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$

En la tabla III.19 se muestran las corrientes límites leídas I_{lim} , así como los cálculos del Sh y Re a diferentes velocidades de flujo Q_v con un número constante de segmentos conectados, como se observa la densidad de corriente límite i_{lim} se incrementa, conforme aumenta el Q_v .

Tabla III.19 Resultados experimentales de las cronoamperometrías a un tiempo de muestro de 8 s, para la reducción de Ag(I) , $d_e = 0.92$, $A_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$, con cinco segmentos de electrodo conectados

Q_v (L/h)	v (cm s^{-1})	I_{lim} (mA)	A (cm^2)	i_{lim} (mA/cm^2)	Sh	Re
30	2.77	100.3	45	4.45	205.3	255.5
60	5.55	141.7	45	6.29	290.0	511.1
90	8.33	153.4	45	6.81	314.0	766.6
120	11.11	183.6	45	8.16	375.8	1022.2
150	13.88	195.2	45	8.67	399.6	1277.7

180	16.66	199.9	45	8.88	409.2	1533.3
210	19.44	215	45	9.55	440.1	1788.8
240	22.22	225	45	10	460.6	2044.4
270	25	235.1	45	10.44	481.3	2300
360	33.33	275.1	45	12.22	563.1	3066.6
450	41.66	343	45	15.24	702.1	3833.3
540	50	356.3	45	15.83	729.4	4600

En la tabla III.20 se muestran las densidades de corriente límite i_{lim} , a diferentes longitudes de electrodo l . Se observa que, cuando la longitud l crece, la densidad de corriente i_{lim} disminuye; este comportamiento es similar al observado en los experimentos de I_3^- (tabla III.9), cuando se tiene la misma profundidad del canal $B=6$ cm ($de=1.71$ cm, $A=9$ cm², $A_{canal}=6$ cm²). En estos experimentos el ancho de canal se ve reducido de 1 cm a 0.5 cm. Por ello puede concluirse que la profundidad, tiene un mayor efecto que el ancho del canal.

Tabla III.20 Resultados experimentales de las cronoamperometrias a un tiempo de muestro de 8 s, para la reducción de Ag(I) , $de=0.92$, $A_{canal}=3$ cm², donde se muestra la influencia de la longitud de electrodo

Qv = 30 L/h						
No. Placas	I_{lim} (mA)	l (cm)	A (cm ²)	i_{lim} (mA/cm ²)	Sh	de/l
1	24.6	1.5	9	2.733	125.90	0.6133
2	47.3	3	18	2.627	121.04	0.3066
3	66.1	4.5	27	2.448	112.76	0.2044
4	85	6	36	2.361	108.75	0.1533
5	100.3	7.5	45	2.228	102.66	0.1226
6	117.7	9	54	2.179	100.39	0.1022
7	126.1	10.5	63	2.001	92.19	0.0876

Qv = 540 L/h						
1	74.8	1.5	9	8.311	382.83	0.6133
2	149.1	3	18	8.283	381.55	0.3066
3	222	4.5	27	8.222	378.73	0.2044
4	288.7	6	36	8.019	369.39	0.1533
5	356.3	7.5	45	7.917	364.71	0.1226
6	390	9	54	7.222	332.67	0.1022
7	481	10.5	63	7.634	351.68	0.0876

Usando la correlación adimensional para un reactor electroquímico de flujo canal de placas paralelas,

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} Le^d$$

se efectuaron las regresiones multilíneas con diferentes números de Sh , Re , y (de/l) , para determinar el valor de los exponentes correspondientes. En la tabla III.21, se muestran los resultados de las regresiones multilíneas.

Tabla III.21 Correlaciones experimentales obtenidas de las regresiones multilíneas para diferentes configuraciones de canal

Flujo	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente de correlación
Laminar	$Sh = 2.142 Re^{0.366} Sc^{0.33} (de/l)^{0.077}$ $Re \leq 2044$	$de = 0.92\text{cm}$, $A_{\text{canal}} = 3\text{cm}^2$, $A = 9\text{cm}^2$	0.990807
Turbulento	$Sh = 0.3035 Re^{0.611} Sc^{0.33} (de/l)^{0.044}$ $Re \geq 2300$	$de = 0.92\text{cm}$, $A_{\text{canal}} = 3\text{cm}^2$, $A = 9\text{cm}^2$	0.979607
Laminar	$Sh = 1.052 Re^{0.28} Sc^{0.33} (de/l)^{-0.24}$ $Re \leq 2380$	$de = 0.85\text{cm}$, $A_{\text{canal}} = 1.5\text{cm}^2$, $A = 4.5\text{cm}^2$	0.932749
Turbulento	$Sh = 0.0151 Re^{0.829} Sc^{0.33} (de/l)^{-0.21}$ $Re \geq 2857$	$de = 0.85\text{cm}$, $A_{\text{canal}} = 1.5\text{cm}^2$, $A = 4.5\text{cm}^2$	0.963088

Los coeficientes experimentales \mathbf{a} ($\mathbf{a}_{\text{laminar}} = 2.142$, $\mathbf{a}_{\text{turbulento}} = 0.3035$) para la primera configuración de canal ($\mathbf{de} = 0.92 \text{ cm}$, $\mathbf{A}_{\text{canal}} = 3 \text{ cm}^2$, $\mathbf{A} = 9 \text{ cm}^2$), son mayores que para la segunda configuración de canal ($\mathbf{de} = 0.85 \text{ cm}$, $\mathbf{A}_{\text{canal}} = 1.5 \text{ cm}^2$, $\mathbf{A} = 4.5 \text{ cm}^2$), tanto en régimen laminar como en turbulento respectivamente ($\mathbf{a}_{\text{laminar}} = 1.052$, $\mathbf{a}_{\text{turbulento}} = 0.0151$). esto es debido a que en la primera configuración se tiene una mayor área de superficie de electrodo a utilizar.

Los exponentes del número de \mathbf{Re} para régimen laminar están acorde a la teoría propuesta, para el turbulento en la primera configuración de canal no se alcanza el valor de 0.8, pero en la segunda configuración el exponente alcanza el valor esperado, probablemente porque aquí se tienen valores del número de \mathbf{Re} más grandes (hasta 8571).

Los exponentes de las variables geométricas adimensionales para la primera configuración de canal son positivos porque la tendencia de la densidad de corriente \mathbf{i}_{lim} es disminuir conforme aumenta la longitud del electrodo \mathbf{l} (tabla III.20). El valor del exponente de (\mathbf{de}/\mathbf{l}) para el régimen laminar es menor al obtenido por Pickett[24], probablemente debido a que el ancho del canal (0.5 cm) es muy pequeño y provoca que los perfiles hidrodinámicos no adopten una forma parabólica por lo que la variable geométrica adimensional ya no es requerida[21].

Para la segunda configuración de canal los signos de los exponentes están determinados por la tendencia de la densidad de corriente límite \mathbf{i}_{lim} , que aumenta conforme la longitud de electrodo \mathbf{l} crece (lo mismo observado para el sistema de I_3^-), pero los valores de los exponentes no son parecidos a los reportados por Pickett[24].

IV. CONCLUSIONES

En la tabla IV.1 se muestran las correlaciones experimentales obtenidas para los tres diferentes sistemas utilizados.

Tabla IV.1 Correlaciones obtenidas de las regresiones multilineales, a diferentes configuraciones de canal, con los tres sistemas empleados

Flujo	Correlación Experimental	Configuración	Coefficiente correlación	Sistema
Laminar	$Sh = 0.9297 Sc^{0.33} Re^{0.38} (de/l)^{0.59}$ $Re \leq 1515$	de = 1.7cm, $A_{canal} = 6cm^2$, $A = 9cm^2$	0.978739	I_3^-
Turbulento	$Sh = 0.3411 Sc^{0.33} Re^{0.49} (de/l)^{0.18}$ $Re \geq 2273$	de = 1.7cm, $A_{canal} = 6cm^2$, $A = 9cm^2$	0.932445	I_3^-
Laminar	$Sh = 0.3133 Sc^{0.33} Re^{0.41} (de/l)^{0.28}$ $Re \leq 2216$	de = 1.5cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.805233	I_3^-
Turbulento	$Sh = 0.0682 Sc^{0.33} Re^{0.6} (de/l)^{0.59}$ $Re \geq 3546$	de = 1.5cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.9318825	I_3^-
Laminar	$Sh = 0.7433 Sc^{0.33} Re^{0.43} (de/l)^{0.28}$ $Re \leq 2083$	de = 1.5cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.8141	$Fe(CN)_6^{3-}$
Turbulento	$Sh = 1.2256 Sc^{0.33} Re^{0.51} (de/l)^{0.043}$ $Re \geq 2916$	de = 1.5cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.96999	$Fe(CN)_6^{3-}$
Laminar	$Sh = 2.142 Re^{0.366} Sc^{0.33} (de/l)^{0.077}$ $Re \leq 2044$	de = 0.92cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 9cm^2$	0.990807	Ag(I)
Turbulento	$Sh = 0.3035 Re^{0.611} Sc^{0.33} (de/l)^{0.044}$ $Re \geq 2300$	de = 0.92cm, $A_{canal} = 3cm^2$, $A = 9cm^2$	0.979607	Ag(I)
Laminar	$Sh = 1.052 Re^{0.28} Sc^{0.33} (de/l)^{0.24}$ $Re \leq 2380$	de = 0.85cm, $A_{canal} = 1.5cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.932749	Ag(I)
Turbulento	$Sh = 0.0151 Re^{0.829} Sc^{0.33} (de/l)^{0.21}$ $Re \geq 2857$	de = 0.85cm, $A_{canal} = 1.5cm^2$, $A = 4.5 cm^2$	0.963088	Ag(I)

De manera general, en la literatura se proponen correlaciones para caracterizar la transferencia de masa en reactores de flujo canal, que involucran la variable geométrica adimensional. Sin embargo, estas correlaciones sólo se obtienen haciendo variar independientemente cada número adimensional. De este tipo de correlaciones es posible establecer comparaciones en cuanto a la variación de cada variable de manera separada.

En este trabajo se realizaron experimentos donde se hicieron variar, tanto el Re como el factor (de/l) . De esta manera puede considerarse que las correlaciones experimentales obtenidas caracterizan completamente el transporte de masa global dentro de la celda.

Comparando las correlaciones con las obtenidas con el método de regresión multilínea para el sistema de I_3^- , con las obtenidas de Heitz-Kreysa (tabla II.2), el valor del coeficiente experimental a es menor, aunque se utilizó una área más grande de electrodo ($A = 9 \text{ cm}^2$), pero el área de canal utilizado por Heitz-Kreysa fue mayor, así como el diámetro equivalente ($A_{\text{canal}} = 7.2 \text{ cm}^2$, $de = 1.85 \text{ cm}$), por lo que entonces el coeficiente experimental a va a depender también del ancho (S) y profundidad (B) del canal. Los números de Re son muy similares.

En cuanto a los exponentes del factor adimensional (de/l) resultan muy diferentes a los obtenidos por Kreysa (tabla II.2) pero la tendencia en las cuatro correlaciones es similar: el valor del exponente disminuye conforme el régimen pasa de laminar a turbulento. Sin embargo, se deben considerar porque el método de cálculo fue diferente (cabe recordar que Heitz-Kreysa obtienen los exponentes de Re y (de/l) por separado por lo tanto los valores de la variable geométrica adimensional no influyen en el cálculo del coeficiente experimental a) y por otro lado que el límite tomado para un régimen turbulento es de $Re > 2273$ y $Re > 3546$ respectivamente para las dos configuraciones de canal usadas.

Como se observa en todas las correlaciones, el exponente para el número de Re en flujo

turbulento no alcanza el valor de 0.8, que es el que se reporta para flujos con $Re > 4000$ [4,21,24]. Lo anterior se puede atribuir a caídas de presión a lo largo del circuito de la solución, y a la cercanía que existe entre la entrada del electrolito y los segmentos de electrodo a lo largo del canal.

El coeficiente experimental a para los experimentos de ferricianuro para el régimen laminar es el doble al obtenido con el sistema de I_3^- de la tabla III.11 ($de=1.5$ cm, $A_{canal} = 3$ cm², $A = 4.5$ cm²). Los números de Re para los dos sistemas son muy parecidos ($Re_{(I_3^-)}=0.41$ y $Re_{(Fe(CN)_6^{3-})}=0.43$) y los exponentes para la variable geométrica adimensional en los dos casos son iguales (-0.28).

Para el régimen turbulento las correlaciones son totalmente diferentes. Entonces con configuraciones iguales el comportamiento es el mismo aún cambiando la especie electroactiva. Pero no hay una tendencia cuando se cambia a régimen turbulento (el exponente de (de/d) es 0.043). En lo reportado por Carlsson[25] que utiliza este sistema no se puede comparar ya que no reporta para este régimen.

Los coeficientes experimentales en el baño de depósito a ($a_{laminar} = 2.142$, $a_{turbulento} = 0.3035$) para la primera configuración de canal ($de= 0.92$ cm, $A_{canal} = 3$ cm², $A = 9$ cm²), son mayores que para la segunda configuración de canal ($de= 0.85$ cm, $A_{canal} = 1.5$ cm², $A = 4.5$ cm²), tanto en régimen laminar como en turbulento respectivamente ($a_{laminar} = 1.052$, $a_{turbulento} = 0.0151$). Esto es debido a que en la primera configuración se tiene una mayor área superficial de electrodo a utilizar.

Los exponentes del número de Re para régimen laminar están acordes a los propuestos por Picket[24], para el turbulento en la primera configuración de canal no se alcanza el valor de 0.8, pero en la segunda configuración el exponente alcanza el valor esperado,

probablemente, porque aquí se tienen valores del número de Re más grandes (hasta 8571).

Los exponentes de las variables geométricas adimensionales para la primera configuración de canal son positivos porque la tendencia de la densidad de corriente i_{lim} es disminuir conforme aumenta la longitud del electrodo l (tabla III.20). El valor del exponente de (de/l) para el régimen laminar es menor al obtenido por Pickett[24], probablemente porque como el ancho del canal (0.5 cm) es muy pequeño provoca que los perfiles hidrodinámicos no adopten una forma parabólica y la variable geométrica adimensional ya no es requerida[21].

Para el baño de depósito, este tipo de reactor con electrodos segmentados presenta una buena alternativa, no sólo por el resultado de las correlaciones obtenidas y su coeficiente de correlación, sino también por el hecho de que al efectuar las cronoamperometrías con más de un segmento conectado, el comportamiento de las curvas siguen el tipo de ser una placa plana y de longitud continua.

La importancia de haber realizado este trabajo de caracterización, está en el hecho de que la celda simula un par de placas paralelas, al interconectar placas pequeñas colocadas en forma consecutiva y que están separadas por una distancia de 3 mm. Comparando estas correlaciones con las de la literatura, podemos pensar que el reactor construido para este trabajo presenta un comportamiento particular dependiendo de la relación que existe entre la longitud del electrodo y la profundidad del canal, hecho que no se menciona en los trabajos reportados. Además que la caracterización para flujos turbulentos podría depender de la especie electroactiva a utilizar (caso $I_3^- - Fe(CN)_6^{3-}$)

Pero este tipo de reactores pueden ser alternativos a usarse en procesos donde se requieran reactores de placas paralelas, pero teniendo la ventaja de controlar la longitud y el área a utilizar.

Como se observa en la mayoría de las correlaciones obtenidas, el exponente del Re no alcanza el valor de 0.8, que es el que se reporta para flujos turbulentos (a excepción del obtenido para el baño de depósito). Esto puede ser debido a que como se mencionó existen caídas de presión y a la cercanía que existe entre la entrada de la solución y los segmentos de electrodo (ya que probablemente las capas límites al momento de superponerse, no forman el perfil hidrodinámico deseado).

Es importante hacer énfasis que, en este trabajo, se utilizó un electrodo de pseudoreferencia, del que se asume no se polariza. Al analizar las curvas corriente-potencial para el sistema de I_3^- , se observa que la longitud de electrodo juega un papel muy importante en la medición de las corrientes límites. Cuando se tienen longitudes de electrodo de áreas muy parecidas al electrodo de pseudoreferencia, no es posible asegurar que éste no es polarizable. A medida que aumenta la longitud del electrodo, el régimen de difusión estacionaria se establece. Cuando disminuye la profundidad del canal S , este efecto se vé disminuido, esto debido a que se tiene una menor área electroactiva y las líneas de corriente interaccionan menos con el electrodo de pseudoreferencia. Además debe considerarse que en realidad el acero inoxidable no está en equilibrio dinámico con la solución. Este efecto, es también dependiente del tipo de especie electroactiva.

De esta forma, se puede establecer que existe un límite para la relación profundidad de canal S /longitud de electrodo l , del cual se propone ahondar en el análisis de resultados para el establecimiento de una nueva variable adimensional.

Asimismo, es posible inferir que una distribución de potencial y corriente dentro del canal de flujo es fuertemente dependiente de las dimensiones de los electrodos, la geometría del canal y el sistema de estudio.

ANEXOS

A.1 DESARROLLOS MATEMATICOS

A.1.1 Ecuación general de transporte

La transferencia de masa en solución ocurre de acuerdo a un gradiente de potencial electroquímico $\tilde{\mu}$ (difusión y migración) y por uno de convección [14].

Consideremos una sección de solución para ciertas especies j en dos puntos diferentes de la solución r y s (a una infinitesimal distancia una de otra), donde $\tilde{\mu}_j(r) \neq \tilde{\mu}_j(s)$ (figura A.1). Esta diferencia de $\tilde{\mu}_j$ sobre una distancia (gradiente de potencial electroquímico) puede originar diferencias de concentración (o actividad) de especies j del punto r al s (un gradiente de concentración) o causar diferencias de potencial ϕ del punto r al s (un campo eléctrico o un gradiente de potencial) [14].

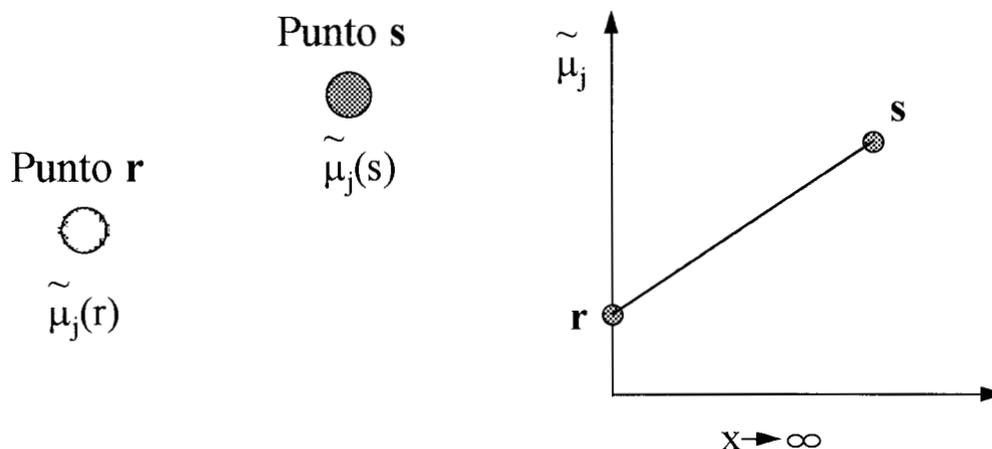


Figura A.1 Gradiente de potencial electroquímico entre dos puntos diferentes separados infinitesimalmente para un especie j en solución

El flujo N_j ($\text{mol seg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) es proporcional a un gradiente (grad ó ∇) de $\tilde{\mu}_j$

$$N_j \propto \text{grad } \tilde{\mu}_j \text{ ó } \nabla \tilde{\mu}_j \quad (\text{A.1})$$

donde ∇ es un vector operador.

Para una transferencia lineal $\nabla = i \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$ donde i es un vector unitario a lo largo de x , y x es la distancia. Entonces para una transferencia de masa en tres dimensiones, se tiene

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{A.2})$$

cuando se agrega una constante de proporcionalidad

$$N_j = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \tilde{\mu}_j \quad (\text{A.3})$$

para una transferencia lineal

$$N_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial x} \quad (\text{A.4})$$

si la solución se mueve a una velocidad v (con j a la concentración $C_j(s)$).

$$N_j = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \tilde{\mu}_j + C_j v \quad (\text{A.5})$$

para una transferencia lineal

$$N_j(x) = -\left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial x} + C_j v(x) \quad (\text{A.6})$$

donde:

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + Z_j F \phi$$

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j + Z_j F \phi$$

para soluciones diluidas $a_j \cong C_j$

$$N_j(x) = -\left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left[\frac{\partial}{\partial x} (\mu_j^\circ + RT \ln C_j + Z_j F \phi) \right] + C_j v(x) \quad (\text{A.7})$$

$$N_j(x) = -\left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left(\frac{\partial \mu_j^\circ}{\partial x} \right) - \left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x} RT \ln C_j \right) - \left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x} Z_j F \phi \right) + C_j v(x)$$

$$N_j(x) = -\left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left(RT \frac{\partial}{\partial x} \ln C_j \right) - \left(\frac{C_j D_j}{RT}\right) \left(Z_j F \frac{\partial}{\partial x} \phi \right) + C_j v(x) \quad (\text{A.8})$$

$$N_j(x) = -D_j \frac{\partial}{\partial x} C_j(x) - \frac{Z_j F}{RT} C_j D_j \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) + C_j v(x) \quad (\text{A.9})$$

$$N_j = -D_j \nabla C_j - \frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (\text{A.10})$$

A.1.2 Ecuaciones fundamentales

El flujo de especies en soluciones electrolíticas, como se mencionó es debido a la migración, difusión y convección [2,14,15]

$$N_j = -Z_j u_j F C_j \nabla \phi - D_j \nabla C_j + v C_j \quad (\text{A.11})$$

N_j es un vector cantidad que indica la dirección en la cual las especies se están moviendo y el número de moles que van por unidad de tiempo a través de un plano de 1 cm^2 , orientado perpendicularmente al flujo de especies [15].

La corriente en una solución electrolítica es por lo tanto debida al movimiento de especies cargadas y puede ser fácilmente expresada cuantitativamente como [2,15]

$$I = F \sum_j Z_j N_j \quad (\text{A.12})$$

Haciendo un balance de material para un componente menor [15]

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla N_j + R_j \quad (\text{A.13})$$

R_j es la producción por unidad de volumen, que involucra reacciones químicas homogéneas en el seno de la solución, pero no reacciones de electrodo, ya que estas ocurren en los límites de la solución, por lo que este término es frecuentemente cero para sistemas electroquímicos [2,15].

Una buena aproximación para una solución eléctricamente neutra es [2,15]

$$\sum_j Z_j C_j = 0 \quad (\text{A.14})$$

esto es cierto excepto en una delgada doble capa cargada cerca de los electrodos y en otros límites [15].

Las ecuaciones A.12 y A.13 pueden ser vistas como expresiones de leyes físicas básicas, afirmando que la corriente es debida al movimiento de partículas cargadas y que cada especie individual son conservadas o toman parte en reacciones químicas homogéneas [15].

A.1.3 Difusión pura

El flujo de especies cruzando una unidad de área en una unidad de tiempo es definido por la ecuación como,

$$N = \frac{i}{nF} \quad (\text{A.15})$$

Con un simple modelo físico, se puede asumir la existencia de una capa de líquido inmóvil (hipotética) de grosor δ , adyacente a la superficie del electrodo, ésta es llamada capa de difusión de Nernst; la concentración de la especie considerada cae de C_∞ hasta $(C)_{x=0}$. De acuerdo a la primera ley de Fick, el coeficiente de proporcionalidad entre el flujo de masa y el gradiente de concentración es el coeficiente de difusión D de la especie considerada[11].

Considerando una difusión lineal, el flujo de la especie **O** en un punto dado x se puede escribir como $N_O(x)$, y es la velocidad de transferencia neta de **O** en unidades de flujo por unidad de tiempo por unidad de área ($\text{mol seg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), de la primera ley de Fick,

$$-N_O(x) = D_O \frac{\partial C_O(x)}{\partial x} \quad (\text{A.16})$$

sustituyendo en ecuación A.13

$$\frac{i}{nF} = -D_O \frac{dC_O}{dx} \quad (\text{A.17})$$

Esta expresión es válida para difusión lineal hacia un electrodo plano y que la concentración varía solo en dirección perpendicular a la superficie del electrodo [3].

Para la reacción del tipo $O + ne^- \leftrightarrow R$, la figura A.2 muestra el flujo de electrones así como el flujo de las especies electroactivas. El balance de masa puede expresarse como

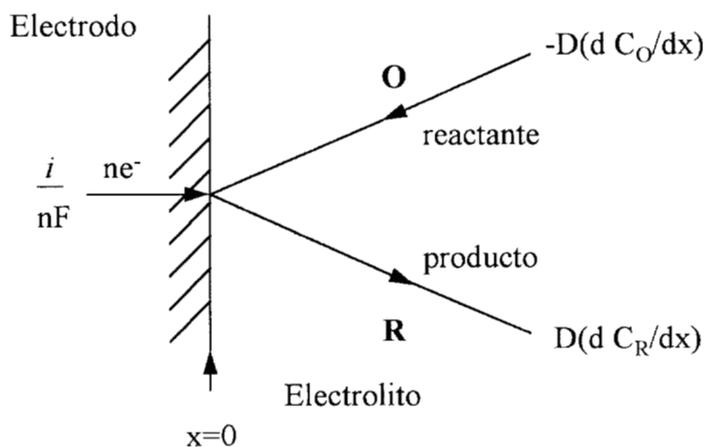


Figura A.2 Balance para el flux para la reacción $O + ne^- \rightarrow R$, perpendicular a la superficie del electrodo

$$D_o \left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} = \frac{i}{nF} = D_R \left(\frac{dC_R}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{A.18})$$

Siendo para la reacción de reducción

$$i = -nFD_o \left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{A.19})$$

A.2 TEOREMA DE π

Para el caso de una transferencia de masa se sigue el siguiente procedimiento:

Unidades fundamentales: 3 (M, l, t)

donde M es la masa, l es longitud y t es tiempo.

Parámetros del sistema: 7 ($k_m, v, D, l, de, \rho, \mu$)

Grupos adimensionales posibles: $7-3=4$

$$\text{a) } \pi_1 = de^\alpha \mu^\beta \rho^\chi v = (L)^\alpha \left(\frac{M}{lt} \right)^\beta \left(\frac{M}{l^3} \right)^\chi \left(\frac{l}{t} \right) \quad (\text{A.20})$$

$$\Sigma M: 0:0 = \beta + \chi \quad \beta = -1$$

$$\Sigma l: 0:0 = \alpha - \beta - 3 + 1 \quad \chi = 1$$

$$\pi_1 = \frac{dev\rho}{\mu}$$

$$\Sigma t: 0:0 = -\beta - 1 \quad \alpha = 1$$

$$\text{b) } \pi_2 = de^\alpha \mu^\beta \rho^\chi D = (L)^\alpha \left(\frac{M}{lt} \right)^\beta \left(\frac{M}{l^3} \right)^\chi \left(\frac{l^2}{t} \right) \quad (\text{A.21})$$

$$\Sigma M: 0:0 = \beta + \chi \quad \beta = -1$$

$$\begin{aligned} \Sigma l: 0:0 &= \alpha - \beta - 3 + 2 & \chi &= 1 & \pi_2 &= \frac{D\rho}{\mu} \\ \Sigma t: 0:0 &= -\beta - 1 & \alpha &= 0 \\ c) \pi_3 &= de^\alpha \mu^\beta \rho^\chi k_m = (L)^\alpha \left(\frac{M}{h}\right)^\beta \left(\frac{M}{l^3}\right)^\chi \left(\frac{l}{t}\right) \end{aligned} \quad (A.22)$$

$$\begin{aligned} \Sigma M: 0:0 &= \beta + \chi & \beta &= -1 \\ \Sigma l: 0:0 &= \alpha - \beta - 3 + 1 & \chi &= 1 & \pi_3 &= \frac{dek_m \rho}{\mu} \\ \Sigma t: 0:0 &= -\beta - 1 & \alpha &= 0 \\ c) \pi_4 &= de^\alpha \mu^\beta \rho^\chi L = (L)^\alpha \left(\frac{M}{h}\right)^\beta \left(\frac{M}{l^3}\right)^\chi l \end{aligned} \quad (A.23)$$

$$\begin{aligned} \Sigma M: 0:0 &= \beta + \chi & \beta &= 0 \\ \Sigma l: 0:0 &= \alpha - \beta - 3 + 1 & \chi &= 0 & \pi_4 &= \frac{l}{de} \\ \Sigma t: 0:0 &= -\beta & \alpha &= -1 \end{aligned}$$

De esta manera, se puede proponer la siguiente función

$$\Phi \left(\frac{dev\rho}{\mu}, \frac{D\rho}{\mu}, \frac{dek_m \rho}{\mu}, \frac{l}{de} \right) \quad (A.24)$$

y finalmente llegamos a la correlación buscada que corresponde a la que se presenta en la ecuación II.3

$$\frac{k_m de}{D} = cte \left(\frac{dev\rho}{\mu} \right)^\alpha \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{de}{l} \right)^\beta \quad (A.25)$$

reordenando

$$cte = \mathbf{a}$$

$$\alpha = \mathbf{b}$$

$\beta = \mathbf{d}$, por lo tanto la correlación queda,

$l = \text{longitud} = \text{longitud del electrodo}$

$$\frac{k_m \mathbf{de}}{\mathbf{D}} = \mathbf{a} \left(\frac{\mathbf{dev}\rho}{\mu} \right)^{\mathbf{b}} \left(\frac{\mu}{\rho \mathbf{D}} \right)^{1/3} \left(\frac{\mathbf{de}}{l} \right)^{\mathbf{d}} \text{ y si } v = \mu/\rho \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{k_m \mathbf{de}}{\mathbf{D}} = \mathbf{a} \left(\frac{\mathbf{dev}}{v} \right)^{\mathbf{b}} \left(\frac{v}{\mathbf{D}} \right)^{1/3} \left(\frac{\mathbf{de}}{l} \right)^{\mathbf{d}} \quad (\text{A.27})$$

que es la correlación que se emplea en la caracterización del transporte de masa.

A.3 TÉCNICA DE DISCO ROTATORIO (RDE)

La geometría del RDE simplifica el análisis del flujo y el transporte de masa. La velocidad perpendicular al disco v_x es independiente al radio del disco por lo que,

$$v_x = -0.51 v^{-1/2} \omega^{3/2} x^2 \quad (\text{A.28})$$

En la superficie del disco ($x=0$), $v_x=0$, en términos de un modelo simple de difusión, para la capa de difusión de Nerst δ_N es

$$\delta_N = 1.61 v^{1/6} \mathbf{D}^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (\text{A.29})$$

Como el transporte de masa puede ser escrito como $k_m = \mathbf{D}/\delta_N$, la ecuación queda:

$$k_m = 0.62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (\text{A.30})$$

la cual demuestra que el coeficiente depende solamente de las propiedades de transporte de masa del electrolito (v , D) y la velocidad de rotación ω . Por definición el coeficiente de transporte de masa es

$$k_m = I_{\text{lim}}/nFCA \quad (\text{A.31})$$

y la ecuación puede quedar en función de la corriente límite I_{lim}

$$I_{\text{lim}} = 0.62 A n F C D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{A.32})$$

de la serie anterior de ecuaciones: v es la viscosidad cinemática, ω es la velocidad angular de rotación, D es el coeficiente de difusión, k_m es el coeficiente de transferencia de masa, n es número intercambiado de e^- para la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, C es la concentración del electrolito y A es el área del electrodo.

Como se observa, la corriente límite depende del área del electrodo A , de la concentración de la especie electroactiva C , de la velocidad de rotación ω , así como también de las propiedades del electrolito (D y v), a esta ecuación se le conoce como la ecuación de **Levich**.

Transformando la ecuación de Levich, a la forma de la ecuación de una recta $y = mx + b$, donde: $y = I_{\text{lim}}$, $x = \omega^{1/2}$, $m = 0.62nFAD\omega^{2/3}v^{-1/6}C$ y despejando, el coeficiente de difusión queda:

$$D\omega = \sqrt{\left(\frac{m}{0.62nFAv^{-1/6}C}\right)^3} \quad (\text{A.33})$$

Los valores de la pendiente se obtienen efectuando regresiones lineales con los valores de I_{lim} vs $\omega^{1/2}$.

Para un electrolito de composición y temperatura dada, se predice una dependencia lineal de la corriente límite (I_{lim}) con la velocidad de rotación elevada a la un medio ($\omega^{1/2}$). Si la tendencia es lineal y pasa a través del origen de la gráfica, el proceso está totalmente controlado por transporte de masa (figura II.5)

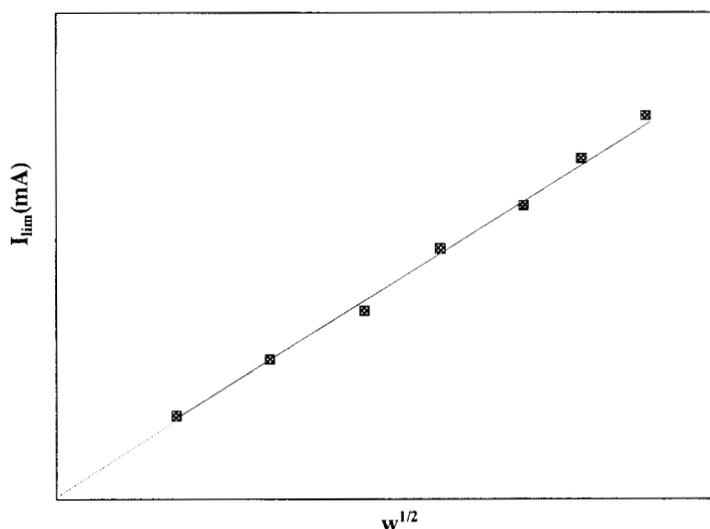


Figura A.3 Gráfico para un control por transporte de masa, vía convección-difusión

Tal gráfico es conocido como el control de transporte de masa vía convección-difusión de especies.

A.4 PARTE EXPERIMENTAL

A.4.1 Construcción del disco rotatorio

Se construyó un electrodo rotatorio colocando un disco de acero inoxidable 304 en la base de un cilindro de teflón con un área de 0.0314 cm^2 como se muestra en la figura A.4, además se empleó una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturado como referencia (SSE).

Los electrodos fueron pulidos hasta alcanzar brillo a espejo antes de cada experimento con alúmina (Buehler) de tamaño de partícula de 1, 0.3 y $0.05 \mu\text{m}$ sucesivamente sobre un paño (Buehler), con el fin de eliminar impurezas de la superficie del electrodo de trabajo procediendo después a una limpieza por ultrasonido en agua desionizada para remover la alúmina remanente.

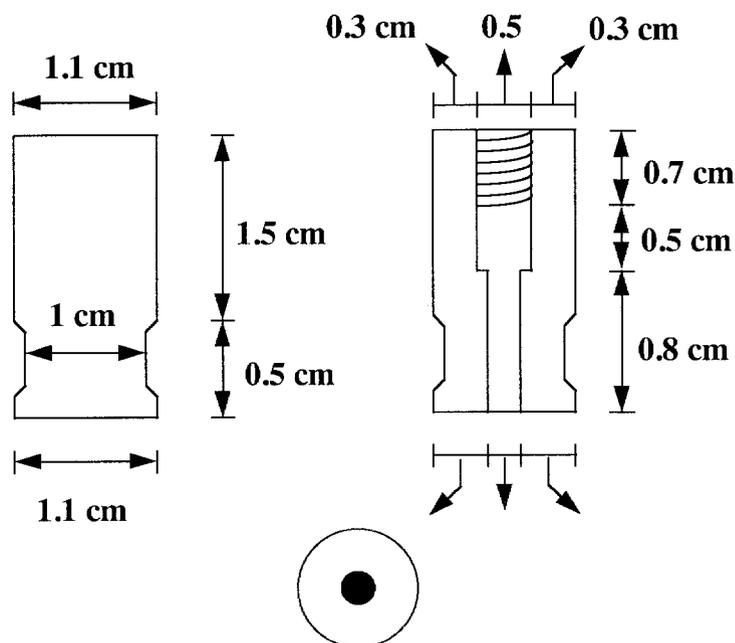


Figura A.4 Construcción del electrodo de disco rotatorio, para los estudios del cálculo del coeficiente de difusión

A.4.2 Soluciones utilizadas

Los reactivos empleados fueron los mismos para efectuar los estudios de disco rotatorio, así como para la caracterización de la transferencia de masa en el Reactor Electroquímico de Flujo canal.

Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada a 18.3 MΩ (la cual se obtuvo a partir de agua bidestilada en un desionizador Millipore Water System) y desoxigenadas con nitrógeno prepurificado durante 30 minutos.

En la tabla A.1 se muestra la composición de las soluciones utilizadas, así como sus propiedades físicas.

Tabla A.1 Reactivos empleados para la preparación de las soluciones utilizadas en los estudios de coeficiente de difusión y transferencia de masa en el reactor electroquímico de flujo canal

Reactivo	Marca	Grado de pureza
Yodo resublimado	Merck	99.5
KI	Merck	99.5
KNO ₃	Aldrich	99.5
K ₃ Fe(CN) ₆	Baker	99.8
K ₄ Fe(CN) ₆	Merck	99
NaNO ₃	Baker	99.4
Ag(NO) ₃	Merck	99.8
NH ₄ OH	Baker	28.4
NH ₄ Ac	Baker	

En la tabla A.2 se muestra la composición de las soluciones utilizadas, así como sus propiedades físicas.

Tabla A.2 Composición y propiedades físicas de las soluciones empleadas

Composición	T	ρ (gr/cm ³)	μ (cm ² /s)
I ₂ 5x10 ⁻³ M, KI 0.05 M, KNO ₃ 0.05 M	25 °C	0.996	0.01
K ₃ Fe(CN) ₆ 5x10 ⁻³ M, K ₄ Fe(CN) ₆ 0.025 M, NaNO ₃ 0.5 M	25 °C	0.996	0.01
AgNO ₃ 1x10 ⁻² M, pH=11, pNH ₃ =-0.2, NaNO ₃ 1 M	25 °C	0.996	0.01

A.4.3 Desarrollo experimental para el disco rotatorio

Se agregan aproximadamente 100 ml de electrolito a la celda de trabajo, se coloca la cubierta y se introduce el burbujeador de nitrógeno, se hace pasar un flujo de gas sobre la solución para eliminar el oxígeno disuelto dentro de la solución.

A continuación se acoplan los electrodos a la celda y se conectan al potenciostato, se fijan las condiciones del experimento (velocidad, límites y dirección del barrido) y se inicia el barrido de potencial junto con la velocidad de rotación del electrodo.

Durante el barrido, el burbujeador de nitrógeno se coloca, de tal forma, que esté sobre la solución para mantener una atmósfera inerte durante el transcurso del experimento. Una vez terminado el experimento se vuelve a pulir el electrodo de trabajo.

Los barridos de potencial efectuados son de desde 0 hasta -1600 mV/SSE a una velocidad de 5 mV s⁻¹.

V. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Simmonsson, *Industrial Electrochemical Processes*, European School on Electrochemical Engineering, September, Toulouse, Francia. 1995.
2. J. Newman, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 60, No. 4, 12, 1968.
3. F. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Hanst, Inglaterra. 1993.
4. F. Coeuret, *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*, Edit. Reverté, Barcelona, España. 1992.
5. H. Fumio, *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press. Nueva York, EEUUA. 1985.
6. M.I. Ismail (Editor), *Electrochemical Reactors, Their Science and Technology*, Part A: Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holanda. 1989.
7. D. Pletcher y F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2a. Edición, Blackie Academic & Professional, Londres, Gran Bretaña. 1990.
8. M.T. Oropeza, C. Ponce de León e I. González, *Ingeniería Electroquímica: Principios y Aplicaciones*, UAM-Iztapalapa, México D.F., México. 1995.
9. J. M. Costa, *Fundamentos de Electrónica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones*, Edit. Alhambra, Barcelona, España. 1982.

-
10. K. Scott, *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press Inc., 1991.
11. J.S. Newman y W. Tedeman, *Electrochemical Engineering*, **11**, , 353, 1978.
12. K. Jüttner, *Electrochemical Techniques for a Cleaner Environment*, European School on Electrochemical Engineering, Toulouse, Francia. 1995.
13. K. Rajeshwar, J.G. Ibañez y G.M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, **Reviews of Electrochemistry**, 1075, 1994.
14. F. Bernard, "Reactor Systems for Metal Recovery and Pollution Control", Cap. 38, *Evolution of Electrochemical Reactor Systems for Metal Recovery and Pollution Control*, 555.
15. B. Fleet, *In Electrochemical Technologies for Profit and Progress*, Canadian Electrotechnologies Association, Toronto, Canadá. 1988.
16. I. Rousar, K. Micka y A. Kimla, *Electrochemical Engineering I*, Parts A-C, Chemical Engineering Monographs 21A, Elsevier Science Publishers, Praga, República Checa. 1986.
17. P.T. Kissinger y W. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, EEUUA. 1984.
18. J.T. Maloy, *J. Chem. Educ.*, **Vol. 60**, No. 4, 285, 1984.
19. A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, USA. 1980.

-
20. J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall ,2a. Edición, Nueva Jersey, EEUUA. 1991.
21. E. Heitz y G. Kreysa, *Principles of Electrochemical Engineering*, Extended version of a DECHEMA Experimental Course, VCH, Frankfurt, RFA. 1986.
22. M. Vizcarra, Tesis de Maestría, Facultad de Química (UNAM), México D.F., México.
23. H.R. Perry y H.I. Chilton, *Manual del Ingeniero Químico*, Edit. Mc-Graw Hill, 2a. Edición en español, Vol. I, Cap. 5, México D.F., México. 1987.
24. D.J. Pickett, *Electrochemical Reaction Engineering*, Wiley, 2a. Edición, Nueva York, EEUUA. 1972.
25. L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson y M. Rihovsky, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 130, No.2, 342, 1983.
26. C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond y D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.*, 23, 38, 1993.
27. C.S. Lin, E.B. Denton, H.S. Gaskill y G.L. Putnam, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 43, No.9, September, 1951.
28. I. Rodríguez, G. Carreño, M.T. Oropeza, C. Ponce de León e I. González, *Memorias del X Congreso Nacional de Electroquímica*, S.L.P., México. 138, 1995.
29. I. Rodríguez, G. Carreño, M.T. Oropeza, C. Ponce de León, *Libro de Resúmenes del XII Congreso Iberoamericano de Electroquímica*, Mérida, Venezuela. 629, 1996.

-
30. M.T. Oropeza, I. Gonzalez y M. Palomar, *Patente Mexicana*, archivo 9101212. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. México, D.F. México. 1995.
31. Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, West Sussex, Gran Bretaña. 1993.
32. M.T. Ramirez, *Tesis de Doctorado*, UAM-Iztapalapa, México D.F., México. 1996.
33. L.M. Torres, A.F. Gil, L. Galicia e I. Gonzalez. *J. Chem. Educ.*, en prensa.
34. I. Zouari, F. Lopicque, M. Calvo, M. Cabrera, *J. Electrochem. Soc.*, **Vol. 139**, No.8, 2163, 1995.
35. D. Jahn y W. Vielstien, *J. Electrochem. Soc.*, **Vol 109**, No. 9, 849, 1992.
36. D.H. Angell y T. Dickson. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **35**, 55, 1972.
37. F. Leroux y F. Coeuret, *Electrochim. Acta*, **28**, 1857, 1983.
38. K.H. Lanouette, "Heavy metals removal", *Industrial Pollution Control*, Inc. Chemical Engineering Deskbook ISSCE, Octubre, 17, 1977.
39. Water Quality Criteria, *California State Resources Control Board*, 3a. reimpression Dic., EEUUA. 1971.
40. Eastman Kodak Co, *Recovering Silver from Photographic Materials*,. Book No. 0-87985-011-8, Rochester, N.Y. EEUUA.

-
41. J. Farkas, *En Proceedings of the 8th International Precious Metals Institute Conference 1984*, (1985), 245.
42. J. Van Zee y J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **Vol.124**, No. 5, 706, 1977.
43. E. Avci, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 288, 1988.
44. D. Simmonsson, *J. App. Electrochem.*, **14**, 595., 1984.
45. W. Samhaber, *Electrochemical cell design*, R. E. White, ed. Plenum Press, Nueva York, EEUUA. 1984.
46. D. Schmal, J. Van Erkel y P.J. Van Duin, *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 422, 1986.
47. M. Enríquez-Granados, G. Valentin y A. Storck, *Electrochim. Acta*, **28**, 1407, 1983.
48. V. Tricoli, N. Vatistas y P.F. Marconi, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, Short Communication, 390, 1993.
- 49 M. Palomar. *Tesis de Maestría en Química*. UAM-Iztapalapa, México D.F., México, 1995.
50. M.T. Oropeza. *Tesis de Maestría en Química*, UAM-Iztapalapa, México D.F., México, 1991.
51. K.N. Han y M. Xinghui, *U.S. Patent No. 5*, 114,687, Dept. of Commerce, Washington D.C. EEUUA. 1992.
52. M. Palomar. *Tesis de Licenciatura en Química*, UAM-Iztapalapa, México D.F., México. 1992.