

**CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA DE UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS A TRAVÉS DE MEDICIONES
DE CORRIENTE LIMITE EN UN SISTEMA FERRICIANURO/FERROCIANURO**

RUGERO MIGUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

CAMILO SÁNCHEZ VELÁSQUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA, SANTANDER**

2013

**CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA DE UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS A TRAVÉS DE MEDICIONES
DE CORRIENTE LIMITE EN UN SISTEMA FERRICIANURO/FERROCIANURO**

RUGERO MIGUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

CAMILO SÁNCHEZ VELÁSQUEZ

**Trabajo de grado presentado para optar al título de
INGENIERO QUIMICO**

DIRECTOR

Dr. JULIO ANDRES PEDRAZA AVELLA

CODIRECTOR

Ing. MARIA INES JARAMILLO GUTIÉRREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA, SANTANDER**

2013

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de Ingeniería química por ser la guía en esta etapa de la vida, a los profesores, compañeros y todas las personas que de manera incondicional nos apoyaron en esta labor investigativa.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 GENERAL.....	18
2.2 ESPECÍFICOS.....	18
3. MARCO TEÓRICO	19
3.1 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN PROCESOS ELECTROQUÍMICOS	19
3.2 TIPOS DE CONTROL EN UN PROCESO ELECTROQUÍMICO.....	20
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA.....	21
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
4.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	23
4.1.1 Preparación del ánodo.....	23
4.1.2 Preparación del cátodo.....	23
4.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA CELDA.....	24
4.2.1 Descripción del reactor de placas paralelas.....	24
4.2.2 Modo de operación batch con recirculación.....	25
4.3 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZANDO EL SISTEMA $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	25
4.3.1 Estudios de microelectrólisis.....	26
4.3.1.1 Estimación del potencial de reducción	26
4.3.1.2 Medición del área electroactiva	26
4.3.2 Estudios de macroelectrólisis.....	27
4.3.2.1 Determinación del coeficiente de transporte de masa K_m	27
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA $(Sh = aRe^b Sc^{0,33})$	28
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
5.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN EL REACTOR.....	30
5.1.1 Estudio de microelectrólisis.....	30
5.1.2 Estudio de macroelectrólisis.....	32
5.1.3 Determinación de las correlaciones experimentales.....	36
6. CONCLUSIONES	40
7. RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Dimensiones del reactor.	24
Tabla 2	Valores de i_{Lim} y K_m obtenidos para el sistema ferricianuro /ferrocianuro a diferentes velocidades de flujo.....	35
Tabla 3	Correlaciones adimensionales de transporte de materia para reactores de placas.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Etapas que involucran un proceso catódico $O_{Sol} + ne^{-} \rightarrow R_{Sol}$, donde O y R son especies en solución.	19
Figura 2	Curva de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico) mostrando las diferentes regiones de control de velocidad.....	20
Figura 3	Metodología empleada para el desarrollo del proyecto.....	22
Figura 4	Esquema del reactor estudiado.....	24
Figura 5	Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre una malla de acero inoxidable a 25°C y diferentes velocidades de barrido.....	30
Figura 6	Correlación lineal de la corriente de pico vs la velocidad de barrido.	32
Figura 7	Curvas de corriente muestreada, a un tiempo de muestreo de 1s, a diferentes caudales de flujo, en una solución de en 0.005M $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.025M $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.5M $NaSO_4$	33
Figura 8	Gráfica del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad media de flujo.	35
Figura 9	Correlación experimental tipo $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$ para un reactor de placas paralelas.	37
Figura 10	log–logSh vs. Re de varios reactores de placas paralelas reportados en la literatura con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo.....	38

LISTA DE ANEXOS

Anexo A	Diseño del reactor de placas paralelas.....	46
Anexo B	Montaje para las pruebas de macroelectrólisis.	47
Anexo C	Montaje para las pruebas de microelectrólisis.....	48
Anexo D	Cinética de reacción electroquímica.....	49
Anexo E	Determinación de la corriente límite.....	53
Anexo F	Cronoamperogramas para las diferentes caudales.....	54

Nomenclatura

Símbolo	Definición	Unidades
A	Área efectiva de electrodo de trabajo	cm ²
a, b	Constantes de correlación $Sh = aRe^bSc^{0,33}$	
B	Profundidad	cm
C _∞	Concentración inicial en el seno de la solución	mol • cm ⁻³
C ₀	Concentración en la superficie del electrodo (interfase metal-solución)	
d _e	Diámetro equivalente del área transversal del reactor electroquímico $=2BS/(B+S)$	cm
E _{ocp}	Potencial de circuito abierto	V
E	Potencial de celda	V
F	Constante de Faraday 96485 mol C-1	mol • C ⁻¹
i	corriente	A
i _{Lim}	Corriente para un proceso electroquímico controlado por transporte de masa	A
K _m	Coeficiente de transferencia de masa	cm ² • s ⁻¹
L	Longitud de reactor	cm
n	Número de electrones que participan en una reacción electroquímica de oxidación / reducción	

N	Flux de materia de la especie electroactiva	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-2}$
Q	Caudal	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_{Elect}	Carga total por transformación química	C
Re	Número de Reynolds	
S	Espesor	cm
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
t	Tiempo	
U_o	Velocidad superficial	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Letras Griegas:

δ	Espesor de la capa de Nernst	cm
η	Sobrepotencial	V
ν	Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS A TRAVÉS DE MEDICIONES DE CORRIENTE LIMITE EN UN SISTEMA FERRICIANURO/FERROCIANURO *

AUTORES: HERNÁNDEZ PÉREZ, Rugero Miguel, y, SÁNCHEZ VELÁSQUEZ, Camilo. **

PALABRAS CLAVES: corriente limite, coeficiente de transferencia de masa, reactor electroquímico de placas paralelas.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se caracteriza el transporte de masa de un reactor electroquímico de placas paralelas que utiliza un ánodo de película semiconductor delgada y un cátodo metálico. Los coeficientes globales de transporte de masa fueron calculados por mediciones de corriente límite a diferentes condiciones hidrodinámicas (0.75, 1, 1.5, 2 LPM), usando el sistema Fe(III)/Fe(II). Para llevar a cabo la caracterización del reactor, se hizo un estudio de microelectrolisis dentro del cual se halló el potencial de reducción del ion ferricianuro y el área electroactiva de los electrodos mediante la técnica de voltamperometría cíclica, y un estudio de macroelectrolisis con el fin de generar números adimensionales y estimar coeficientes de transferencia de masa, K_m , por medio de la técnica de cronoamperometría.

El transporte de masa se expresa mediante la correlación $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$. Los valores de la constante a, asociados con las dimensiones y geometría del reactor, fue 7,92 en la solución modelo, indicando una fuerte dependencia de la transferencia de masa con respecto al diseño y régimen de flujo del reactor. El exponente b, asociado con la hidrodinámica, presentó un valor de 0,309, indicando que bajo estas condiciones de flujo, el reactor se encuentra operando sin influencia de los efectos de entrada / salida.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Ing. María Inés Jaramillo Gutiérrez. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF THE MASS TRANSPORT IN AN ELECTROCHEMICAL PARALLEL PLATES REACTOR THROUGH EVALUATION OF THE LIMITING CURRENT IN AN SYSTEM FERRICYANIDE/FERROCYANIDE*

AUTHORS: HERNÁNDEZ PÉREZ, Rugero Miguel, y, SÁNCHEZ VELÁSQUEZ, Camilo. **

KEYWORDS: limit current, mass transfer coefficients, parallel plate electrochemical reactor.

DESCRIPCIÓN:

In this work it is characterized the mass transport of a parallel plate electrochemical reactor which uses a thin film semiconductor anode and a metallic cathode. The global mass transfer coefficients were calculated by measuring the limit current at different hydrodynamic conditions (0.75, 1, 1.5, 2 LPM) in the Fe (III) / Fe (II) system. Two studies were carried out to characterize the reactor: a micro-electrolysis and a macro-electrolysis. In the former, it was determined the reduction potential of the ferricyanide ion and the electro active area of the electrodes by the cyclic voltamperometry technique. In the latter, there were generated dimensionless numbers and estimated the mass transfer coefficients, K_m , by the crono-amperometry technique.

The mass transport is expressed by the correlation $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$. The constant a, related to the dimensions and geometry of the reactor, was 7.92 in the model solution; it indicates a strong dependence of the mass transfer from the reactor design and flow regime. The exponent b, related to the hydrodynamics, had a value of 0.309; it indicates that on these flow conditions the reactor is operating without influence from the input / output effects.

* Degree Project

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Ing. María Inés Jaramillo Gutiérrez. Santander Industrial University.

INTRODUCCIÓN

La ingeniería electroquímica es una ciencia multi-disciplinar enfocada en el diseño, caracterización y operación de reactores electroquímicos. El desempeño y la eficiencia de dichos procesos, dependen en gran medida de los fenómenos de transporte de masa y factores hidrodinámicos al interior del reactor. La caracterización y el análisis hidrodinámico, son esenciales para determinar las condiciones adecuadas de operación que permiten garantizar una operación eficiente del reactor electroquímico.

En la última década se ha evidenciado una creciente disponibilidad de reactores electroquímicos comerciales basados en la geometría de placas paralelas [5]. El éxito de este tipo de celdas ha sido demostrado por un diverso rango de aplicaciones, que incluyen el proceso cloro-sosa, la producción de hidrogeno y síntesis del adiponitrilo. La simplicidad de construcción y la amplia disponibilidad de materiales, así como la facilidad de escalado y su alta versatilidad, permiten el uso de esta clase de reactores en diversas configuraciones adaptables a una gran variedad de procesos [22].

El diseño de estas celdas, puede llevarse a cabo, empleando dos estrategias: la primera hace uso de ecuaciones fenomenológicas, y la segunda hace uso de la caracterización experimental, para generar números adimensionales y estimar coeficientes de transferencia de masa, K_m . Esta última estrategia permite comparar el desempeño del reactor con reactores similares, independientemente de su tamaño y evaluar su idoneidad para un proceso electroquímico en particular [17].

En este trabajo, se aborda una estrategia experimental para la obtención de correlaciones adimensionales de transporte de masa a través del número Sherwood (Sh), en términos de condiciones de flujo mediante el número de Reynolds (Re) y las propiedades del transporte del electrolito representados por el número de Schmidt (Sc), mediante mediciones de corriente límite en un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro). En el caso particular de un reactor de placas paralelas, la correlación de grupos adimensionales toma la forma de $Sh = aRe^b Sc^{0,33}$ [22]. Donde la constante experimental a se relaciona con la geometría y tamaño de la celda, mientras que b se relaciona con el régimen hidrodinámico del fluido.

Los valores de estas constantes adimensionales y los coeficientes de transporte de masa, fueron determinados bajo condiciones de control por transporte de materia, los cuales permitirán llevar a cabo el escalamiento del reactor mediante la resolución de modelos paramétricos que correlacionan los fenómenos de transporte, con el rendimiento y eficiencia del reactor [11].

Este trabajo de investigación estuvo centrado en el estudio del transporte de masa al interior del reactor, utilizando un ánodo de película semiconductor delgada y un cátodo metálico. Los resultados obtenidos permitirán avanzar en la construcción y escalado de reactores foto-electroquímicos de placas paralelas que buscan simultáneamente degradar compuestos orgánicos y producir hidrogeno a partir del agua asociada a la recuperación del petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1 GENERAL

Caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico de placas paralelas, a través de números adimensionales obtenidos mediante mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro.

2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar el área electroactiva de los electrodos y el potencial de la celda para llevar a cabo la reducción del ferrocianuro a través de estudios de microelectrolisis.
- Determinar los coeficientes de transferencia de masa (K_m) en función de las condiciones hidrodinámicas de operación al interior del reactor electroquímico.
- Determinar los parámetros adimensionales de transporte de masa a y b .

3. MARCO TEÓRICO

3.1 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN PROCESOS ELECTROLÍTICOS

Las reacciones químicas son reacciones heterogéneas que tienen lugar en la interface electrodo/electrolito y ocurren vía transferencia de carga. El progreso de una reacción electroquímica, depende de las velocidades de llegada de reactivo y retirada del producto de la superficie del electrodo, además de la transferencia de carga en la interface [22].

El proceso global en el que la especie "O" se reduce por la ganancia de electrones a una especie "R" está definida por la reacción: $O + e^- \rightarrow R$.

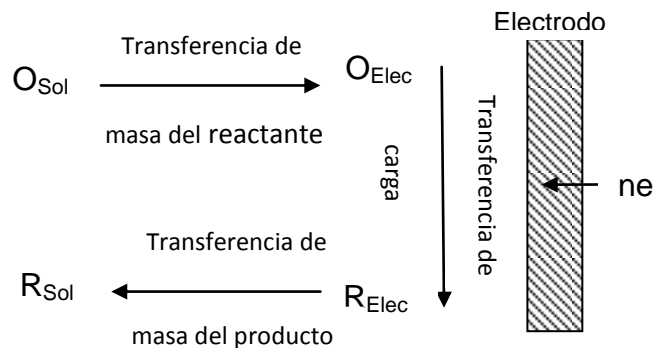
Los procesos electrolíticos involucran tres etapas:

1. El desplazamiento de las especies electroactivas del seno del electrolito a la superficie del electrodo.
2. Reacción en la superficie del electrodo vía transferencia de carga.
3. Desplazamiento de los productos de reacción al seno del electrolito, para permitir que las otras especies se desplacen del seno del electrolito a la superficie del electrodo y posteriormente su reacción.

La velocidad global del proceso dependerá de la etapa cuya velocidad sea menor.

Esta continua conversión de reactivos en productos se esquematiza en la Figura (1).

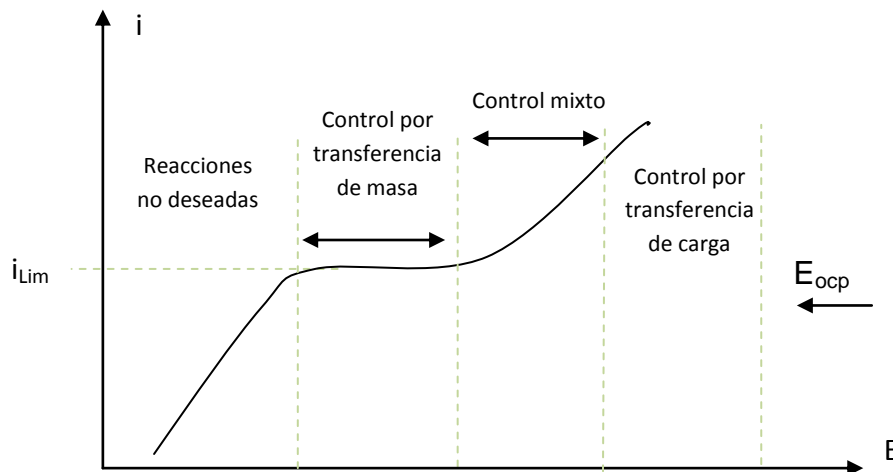
Figura 1. Etapas que involucran un proceso catódico, donde O y R son especies en solución.



3.2 TIPOS DE CONTROL EN UN PROCESO ELECTROQUÍMICO

Todo proceso electroquímico puede considerarse dos casos extremos; el control por transferencia de carga pura o el control por transporte de materia pura. En la Figura (2), se muestra el perfil general de la curva corriente (i) versus potencial (E), donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

Figura 2. Curva de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico) mostrando las diferentes regiones de control de velocidad.



Fuente: Referencia [22].

En general se busca que el proceso electroquímico esté controlado por transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza mayor conversión de reactivos bajo ciertas condiciones hidrodinámicas. Inmediatamente después al potencial de circuito abierto (E_{ocp}) la reacción está controlada por transferencia de carga, la cual es referida a veces como "control de activación" ya que la velocidad de reacción está gobernada por una energía de activación en la superficie del electrodo. A medida que el potencial aplicado se hace más negativo, la velocidad de transferencia de carga es mayor a la velocidad de aporte de reactivo, por tanto la

concentración en la superficie del electrodo cae a cero cuando la densidad de corriente está totalmente controlada por transporte de materia. La corriente correspondiente a esta condición es la corriente límite (i_{Lim}), la cual es independiente al potencial aplicado en la zona de control por transporte de masa, pero es fuertemente dependiente de las condiciones de transporte de materia (y por lo tanto del flujo) [3].

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA

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

El conocimiento de las relaciones existentes entre los mecanismos de transporte de masa y la hidrodinámica es un instrumento muy importante, ya que es posible fijar qué factor es más fácil variar para mejorar el funcionamiento de un reactor electroquímico cuando éste opera bajo condiciones de control por transporte de materia [3].

En el caso de un flujo bien establecido en un reactor de placas paralelas, la correlación para el transporte de masa toma la forma de:

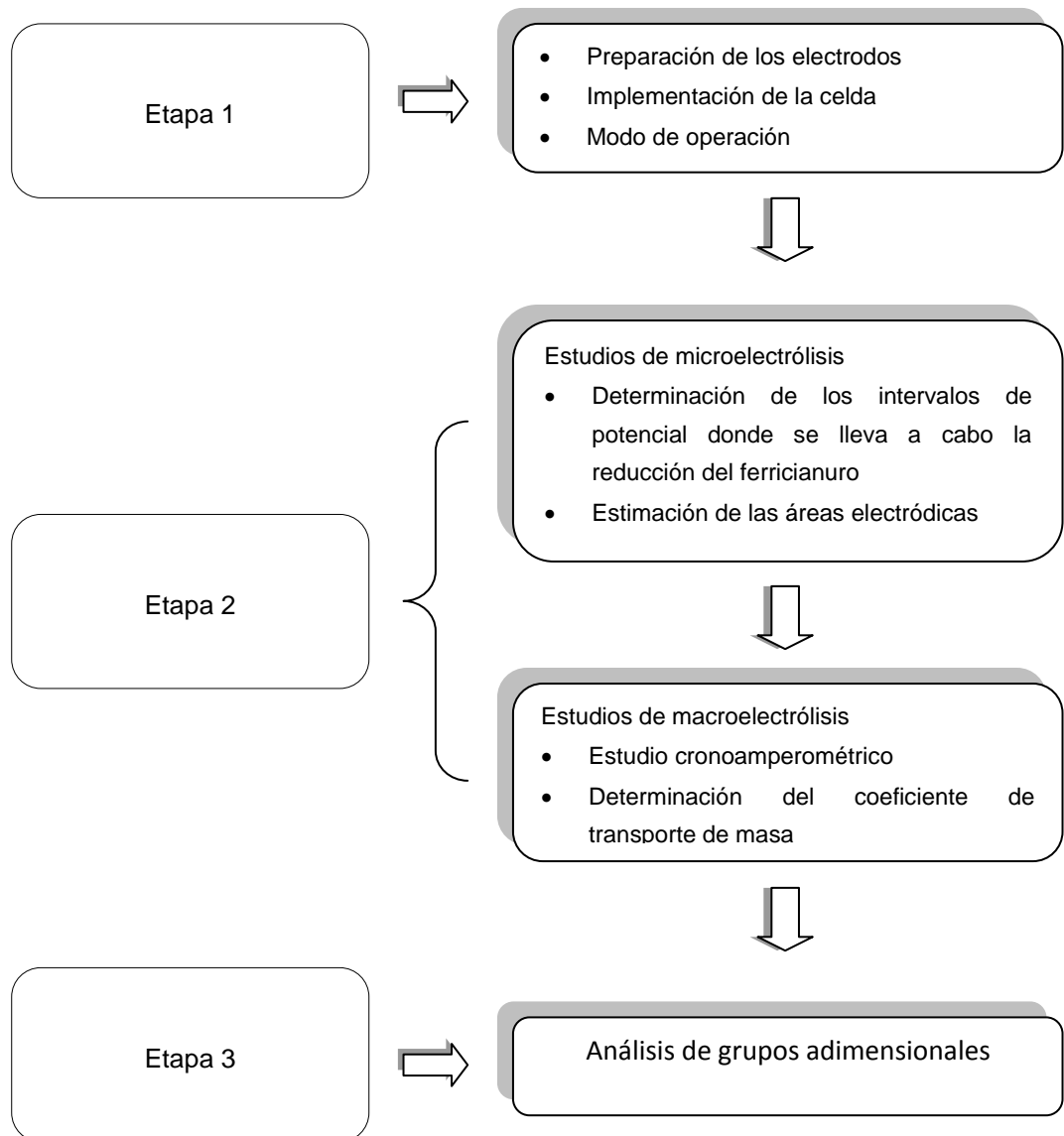
$$Sh = aRe^b Sc^{0,33}$$

Donde la constante experimental a se relaciona con la geometría y tamaño de la celda, mientras que b se relaciona con el régimen hidrodinámico del fluido. El número de Sherwood, Sh , describe la relación que existe entre el transporte convectivo y transporte difusivo de masa. El número de Reynolds, Re , que relaciona la intensidad de convección forzada, con respecto a los esfuerzos viscosos y por último, el número de Schmidt, Sc , que relaciona las propiedades de transporte del electrolito [22].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento planteado en este trabajo de investigación, consta de tres etapas principales, dentro de las cuales se desarrollan los pasos necesarios para llegar a la caracterización del transporte de masa.

Figura 3. Metodología empleada para el desarrollo del proyecto.



4.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

La selección del tipo de materiales electródicos, y la metodología para su preparación, se hicieron con base en trabajos de investigación previos [12].

4.1.1 Preparación del Ánodo

Se utilizaron como ánodo películas semiconductoras de TiO_2 soportadas sobre mallas de acero inoxidable AISI 304 con un área geométrica de 70 cm^2 .

Los recubrimientos de TiO_2 sobre los sustratos metálicos se obtuvieron por la técnica dip-coating, es decir por inmersión-extracción de éstos en el sol precursor. La inmersión del sustrato en el sol se realizó a una velocidad de $3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, posteriormente se sometió a un tratamiento térmico, donde fue llevado a una mufla aumentando la temperatura a una velocidad de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta llegar a 110°C con un sostenimiento de 1 hora, luego con la misma velocidad se llevó a 400°C y se sostuvo por 1 hora, posteriormente se dejó enfriar con la mufla apagada.

Para obtener los recubrimientos se preparó una suspensión de óxido de titanio (sol), donde se utilizaron los siguientes reactivos: butóxido de titanio (precursor del TiO_2), agua destilada, acetyl acetona (AcAc) y butanol. La preparación del sol inicia con una pre mezcla de 1,5 ml AcAc, 15 ml Butanol y una agitación de 15 minutos, posteriormente se agrega 3,288 ml de Butóxido y 0,497 ml de agua destilada y se agita durante 60 minutos a 600 rpm y temperatura ambiente [2].

4.1.2 Preparación del cátodo

Como cátodo se utilizaron mallas de acero inoxidable AISI 304 con un área geométrica igual a la del ánodo, las cuales fueron lavadas previamente con etanol y acetona antes de cada prueba.

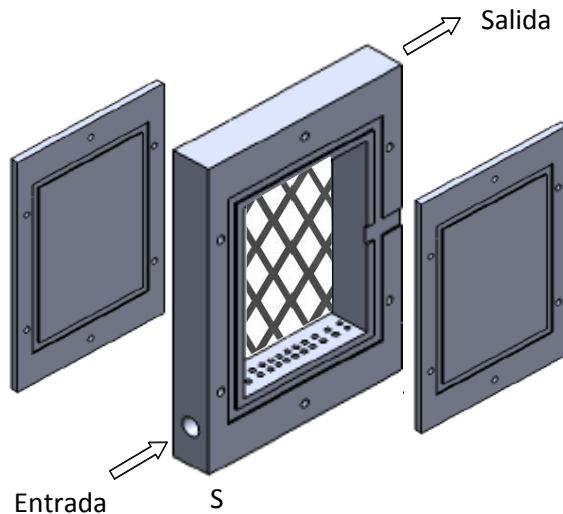
4.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA CELDA

4.2.1 Descripción del reactor de placas paralelas

Se empleó un reactor electroquímico de placas paralelas, el cual es un canal rectangular de espesor S , profundidad B y longitud L , en el cual el electrolito se distribuye de forma uniforme. Las juntas de sellado eran de neopreno, mientras que los compartimientos fueron realizados en Polimetilmetacrilato. Ver anexo (A)

La celda emplea canales de distribución de fluido en los compartimientos, caracterizados por presentar un ranurado tanto en la entrada como a la salida de la celda electrolítica, los cuales evitan desviaciones en la idealidad del fluido, como formación de caminos preferenciales, zonas muertas, o bien recirculaciones.

Figura 4. Esquema del reactor estudiado



Fuente: Autor

Tabla 1. Dimensiones del reactor

Profundidad, B (m)	Longitud, L (m)	Espesor, S (m)
7×10^{-2}	10×10^{-2}	2×10^{-2}

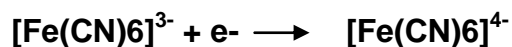
El reactor se encuentra conectado a un sistema hidráulico. En el anexo (B) se muestra la configuración del sistema hidráulico, al igual que cada uno de los componentes usados. Éste sistema consta de dos bombas marca Little GIANT modelo 2-MD, dos contenedores para el almacenamiento y recirculación de la solución de trabajo, dos rotámetros marca Dywermod 144^a, tubería marca Pavco, válvulas y conexiones (1/2") de PVC.

4.2.2 Modo de operación en batch con recirculación.

Una manera ventajosa de llevar a cabo la operación de un reactor electroquímico tipo placas paralelas, es en un modo de operación batch con recirculación [12].

Éste modo de operación es usado por varios procesos electroquímicos como electrolisis, remoción de metales, y el almacenamiento de energía en celdas de flujo tipo redox [22]. Ésta configuración tiene entre otras ventajas, la de aminorar las caídas de potencial a través de éste tipo de reactores, ya que las variaciones de concentración de la especie electroactiva se lleva a cabo de manera gradual en el reactor electroquímico, por lo que los cambios importantes de concentración se tienen lugar en los tanques de almacenamiento. El tanque también puede actuar como desgasificador del electrolito [10] [8].

4.3 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZANDO EL SISTEMA



En esta sección se describe brevemente la manera en que se realizaron los experimentos de microelectrólisis y macroelectrólisis por medio de las técnicas electroquímicas.

4.3.1 Estudios de microelectrólisis

Los estudios de microelectrólisis se realizaron con el fin de estimar el área electroactiva de los electrodos y determinar los valores de potencial a los que se lleva a cabo la reducción del ión ferricianuro. Para éste tipo de estudios se utilizó una celda de vidrio Pyrex de tres electrodos, con entrada y salida de nitrógeno durante 30 minutos para minimizar el efecto que el oxígeno disuelto tiene sobre las respuestas voltamperométricas. Como electrodo auxiliar o contra electrodo se usó una barra de grafito, un electrodo estándar de Ag/AgCl como electrodo de referencia y acero inoxidable AISI 304 como electrodo de trabajo. Montaje de la celda .Ver anexo (C).

4.3.1.1 Estimación del potencial de reducción

La técnica electroquímica que se utilizó fue la voltamperometría cíclica, cuyo objetivo es perturbar el potencial y monitorear la corriente producida durante el estudio de las especies electroactivas [1]. Durante el estudio voltamperométrico se realizaron barridos de potencial en sentido negativo, iniciando en el potencial de circuito abierto (E_{ocp}), con el fin de determinar los valores de potencial a los cuales se produce la reducción del ión ferricianuro a ferrocianuro.

Las soluciones utilizadas para los estudios voltamperométricos y los posteriores estudios en el reactor, se llevaron a cabo empleando una solución modelo de ferricianuro de potasio 0.005 M, ferrocianuro de potasio 0.025 M, en NaSO_4 0.500 M como electrolito soporte.

4.3.1.2 Medición del área electróactiva

Para la determinación del área electroactiva de los electrodos, se efectúan una serie de voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, en una solución desairada de ferricianuro/ferrocianuro. Una vez los resultados son obtenidos, se ajustan a la ecuación característica de la técnica seleccionada.

A partir de la pendiente de la correlación usada, se puede calcular el valor del área electroactiva de los electrodos.

4.3.2 Estudios de macroelectrólisis

Los estudios de macroelectrólisis al interior del reactor electroquímico se realizaron con el fin de obtener correlaciones adimensionales de transporte de masa utilizando mediciones de corriente límite en un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro). Como electrodo de trabajo se usaron mallas de acero inoxidable AISI 304 y como contraelectrodo, películas de TiO_2 . El electrodo de referencia usado fue un electrodo de Ag/AgCl .

La técnica electroquímica que se utilizó fue la cronoamperometría la cual consiste en medir en función del tiempo, la intensidad de corriente que fluye por un electrodo cuando se somete a un escalón de potencial [1].

Para la realización de los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos se utilizó un Potenciostato-Galvanostato Autolab 302N.

4.3.2.1 Determinación del coeficiente de transporte de masa K_m

La obtención de los coeficientes de transferencia de masa (K_m) se hizo mediante mediciones de corriente límite, utilizando la técnica de cronoamperometría. Para ello, una serie de pulsos de potencial son aplicados en el compartimiento estudiado, cada pulso de potencial empleado fue elegido a partir de los experimentos de voltamperometría cíclica durante los estudios de microelectrólisis. Éste programa de pulsos es aplicado para cada uno de los flujos de electrolito considerados: 0.75, 1.00, 1.50 y 2.00 LPM, con el fin de obtener la repuesta a la perturbación causada por cada potencial impuesto al electrodo.

A partir de las cronoamperometrías anteriormente realizadas se construyeron curvas de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico) obteniendo el valor de la corriente y la condición hidrodinámica apropiada para la reducción ión ferricianuro a ferrocianuro.

Con base en la corriente límite (i_{Lim}) leída a diferentes velocidades de flujo, se estima el valor del coeficiente de transferencia de masa (K_m), por medio de la siguiente expresión:

$$K_m = \frac{i_{Lim}}{A \cdot n \cdot F \cdot C_\infty}$$

donde, i_{Lim} es la corriente límite, A es el área del electrodo, n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday, C_∞ es la concentración de la especie electroactiva. Ver Anexo (D)

En el anexo (E) se muestran algunos de las soluciones modelos utilizadas para determinar la corriente límite, operando bajo condiciones por control de transporte de masa en un reactor electroquímico.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA ($Sh = aRe^b Sc^{0,33}$)

La caracterización del transporte de masa se puede hacer mediante el uso de grupos adimensionales que permitan interrelacionar las variables involucradas en el valor de K_m y la obtención de correlaciones adimensionales [22]. Con el propósito de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con otros en la bibliografía, se calculan correlaciones de materia para el reactor estudiado, que relacionan el número de Sherwood con el número de Reynolds y el número de Schmidt.

Cuando los coeficientes de transporte de masa (K_m) son obtenidos a partir de las corrientes límites leídas de las curvas de corriente muestreada, es posible caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico de placas paralelas utilizando el siguiente tipo de correlación:

$$Sh = \alpha Re^b Sc^{0.33}$$

El número de Sherwood, Sh, se define como:

$$Sh = \frac{K_m \cdot d_e}{D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}}$$

donde d_e es el diámetro hidráulico y $D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}$ es el coeficiente de difusión para el ión ferricianuro con un valor de $8.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [14]. El diámetro hidráulico (d_e) se define como la relación de cuatro veces el área seccional de cruce del canal perpendicular al flujo respecto del perímetro húmedo.

$$d_e = \frac{4BS}{2B + 2S} = \frac{2BS}{B + S}$$

Donde B y S son la profundidad y el espesor del canal respectivamente.

Por otro lado el número de Schmidt, Sc, se define como:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}}$$

Donde ν es la viscosidad cinemática correspondiente a la solución utilizada con un valor de $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [14].

Por último, el número de Reynolds se define como:

$$Re = \frac{u \cdot d_e}{\nu}$$

Donde u es la velocidad superficial del electrolito y ν es la viscosidad cinemática.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

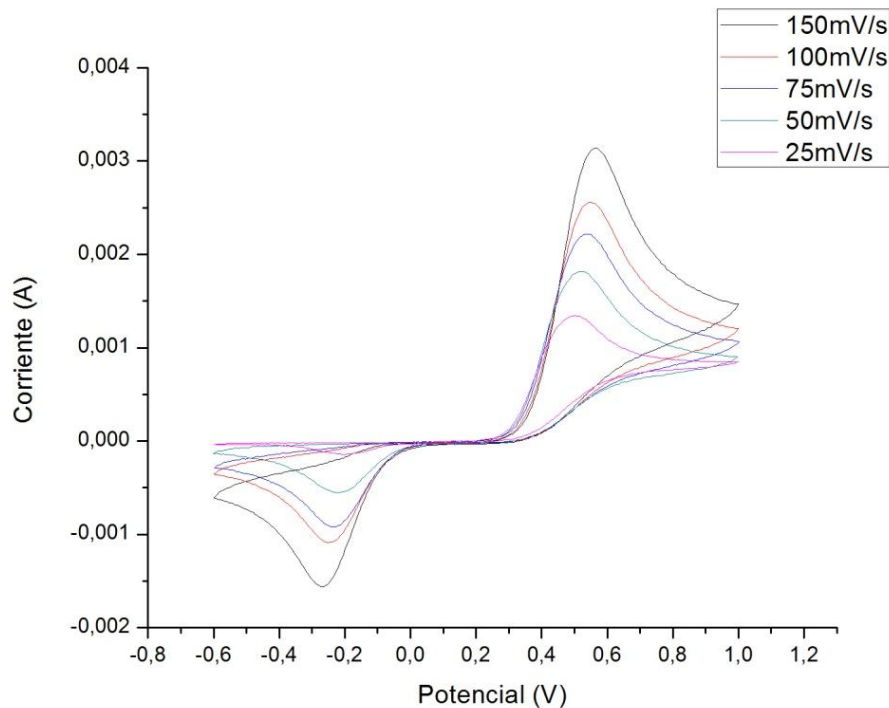
5.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN EL REACTOR

5.1.1 Estudios de microelectrólisis

Con el fin de estimar el área electroactiva de los electrodos y el potencial de celda para llevar a cabo la reducción del ferricianuro, se realizó un estudio voltamperométrico sobre un rombo de malla de acero inoxidable AISI 304 en una solución de ferricianuro de potasio 0,005 M, ferrocianuro 0,025 M, en NaSO₄ 0,5 M como electrolito soporte. Se seleccionó un intervalo de potencial entre -0.6 V y 1.0 V vs. Ag/AgCl y se inició a partir del potencial de circuito abierto (E_{ocp}) en dirección negativa a diferentes velocidades barrido.

La Figura (5) muestra una serie de voltamperogramas obtenidos sobre un rombo de malla de acero inoxidable AISI 304 a diferentes velocidades de barrido.

Figura 5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos diferentes velocidades de barrido.



En la Figura (5), para el voltamperograma obtenido a una velocidad de barrido de 25 mV/s se puede observar un pico en -0.2 V asociado a la reducción del ferricianuro a ferrocianuro, posteriormente el ferrocianuro se oxida a un potencial de 0,53 V contra el electrodo de referencia. Una situación análoga se observa a las demás velocidades de barrido.

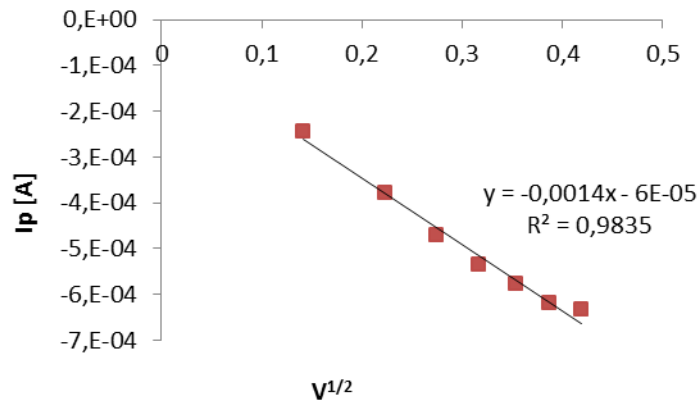
A partir de estos voltamperogramas es posible obtener la corriente máxima en la dirección de oxidación y/o reducción (corriente de pico). La ecuación de Randles-Sevick, relaciona la corriente de pico con el área efectiva del electrodo y la velocidad de barrido [20].

$$i_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_\infty \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

donde i_p , es la corriente de pico en (A), A es el área efectiva del electrodo en cm^2 , v es la velocidad de barrido a la que se lleva a cabo los voltamperogramas, $D_0^{1/2}$ es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y C_∞ corresponde a la concentración de la especie electroactiva en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de la correlación lineal de la corriente de pico vs la velocidad de barrido (Figura 6) obtenida a partir de los experimentos de voltamperometría cíclica mostrados en la Figura (5), se determinó el área efectiva para un rombo malla de acero inoxidable AISI 304 pues el único parámetro desconocido de la ecuación de Randles-Sevick.

Figura 6. Correlación lineal de la corriente de pico vs la velocidad de barrido.



El área efectiva estimada de un rombo de malla es de $0,472 \text{ cm}^2$. Por lo tanto el área efectiva total calculada para una malla de 70 cm^2 de área geométrica que cuenta con 112 rombos, será de 52.89 cm^2 .

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y las interacciones en la superficie del electrodo, el rango de potencial escogido para que la reducción del ferricianuro tenga lugar fue de $-1 \text{ V} \leq E \leq -0.2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl .

5.1.2 Estudios de macroelectrólisis

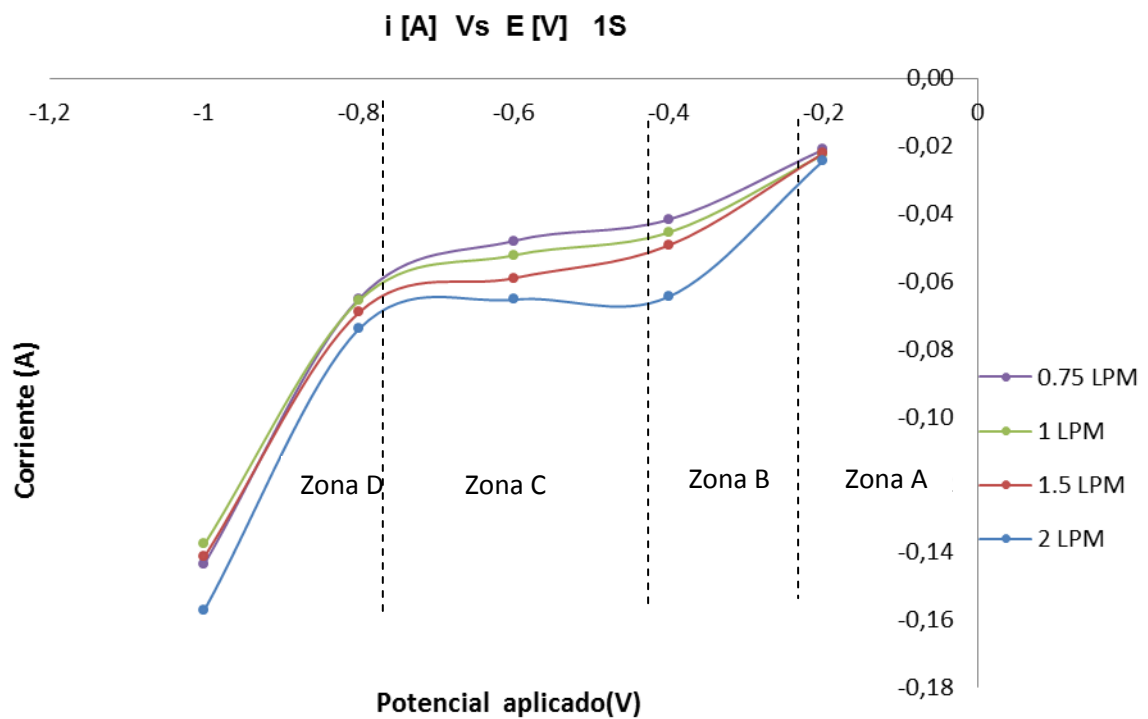
Para determinar los intervalos de potencial donde el proceso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se encuentra limitado por la transferencia de masa, se construyeron las curvas corriente muestreada, mediante la técnica de cronoamperometría a diferentes pulsos catódicos comprendidos entre $-1 \text{ V} \leq E \leq -0.2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . Este intervalo de potencial fue obtenido a partir de experimentos de voltamperometría cíclica durante los estudio de microelectrólisis. Cuyo programa de pulsos es aplicado para cada uno de los flujos de electrolito considerados: 0.75, 1.00, 1.50 y 2.00 LPM.

En el Anexo (F) se observan los cronoamperogramas obtenidos para los caudales de flujo mencionados.

A partir de las respuestas corriente-tiempo de las cronoamperometrías anteriormente realizadas se construyeron curvas de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico). Las cronoamperometrías son efectuadas desde un potencial de -0.2 V, potencial donde tiene lugar la reducción de ión ferricianuro cambiando instantáneamente el potencial a (-0.4, -0.6, -0.8 y 1 V). Las mediciones se detienen cerca de -1 V después del desarrollo de la región de corriente límite.

La Figura (7) muestra el comportamiento de las curvas de corriente muestreada a distintas condiciones hidrodinámicas.

Figura 7. Curvas de corriente muestreada, a un tiempo de muestreo de 1s, a diferentes caudales de flujo, en una solución de en 0.005M $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.025M $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.5M $NaSO_4$



Como se observa en la Figura (7), en el intervalo $-0,2 \text{ V} \leq E \leq -0,1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, las corrientes registradas permanecieron invariantes con la velocidad del fluido, esto es debido a que en éste intervalo las corrientes son tan pequeñas, que la concentración en la interfase es muy cercana a la concentración del seno del líquido y cualquier cambio en la hidrodinámica no tienen un efecto significativo sobre la concentración interfacial ni en la corriente, indicando que en dicho intervalo se tiene un control por transferencia de carga (Zona A). En el intervalo $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl se modifican las pendientes en función de la velocidad lineal del electrolito, indicando que velocidad de reacción está controlada parcialmente por el aporte de reactivo y parcialmente por la transferencia de carga. Bajo éstas condiciones de operación se tiene un control mixto (Zona B). Por otro lado, en el intervalo $-0,7 \text{ V} \leq E \leq -0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, se observa una meseta, característica de un proceso que se está llevando a cabo en la zona de corriente límite, donde el valor de la corriente es independiente al potencial aplicado, pero es fuertemente dependiente de las condiciones de flujo, ésta región es conocida como limitada por transporte de masa (Zona C). Por otro lado, a potenciales $E < -1 \text{ V}$ (no mostrados), la evolución de hidrógeno toma lugar (Zona D).

Del análisis de la Figura (7), se seleccionó un intervalo de potencial $-0,7 \leq E \leq -0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl donde el proceso de reducción del ferricianuro se encuentra limitado por transferencia de masa. A partir de la corriente límite leída en la Zona C, se estimó el valor del coeficiente de transferencia de masa a diferentes velocidades de flujo. El cual es determinado por la siguiente ecuación:

$$K_m = \frac{i_{Lim}}{A \cdot n \cdot F \cdot C_\infty}$$

donde, i_{Lim} es la corriente límite, A es el área del electrodo, n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday, y C_∞ es la concentración de la especie electroactiva.

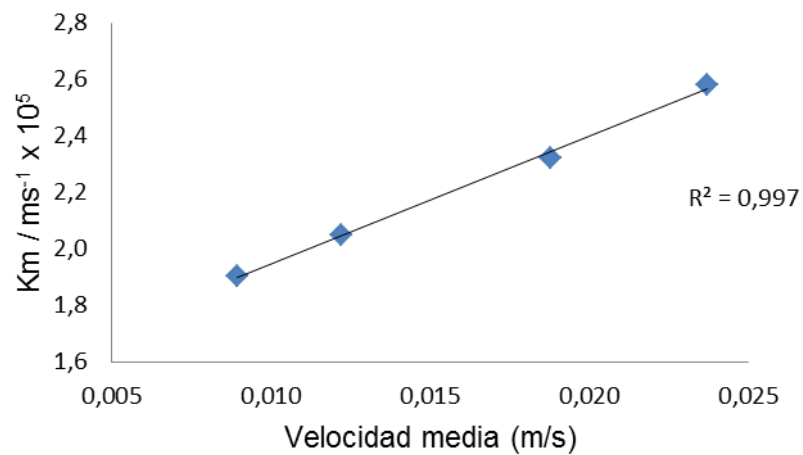
Tabla 2. Valores de I_{Lim} y K_m obtenidos a diferentes velocidades de flujo.

Flujo (LPM)	I_L (A)	K_m (cm/s)
2	0,066	2,58E-03
1,5	0,059	2,32E-03
1	0,052	2,05E-03
0,75	0,048	1,88E-03

El orden de magnitud de los K_m (de 10^{-3} cm·s⁻¹) presentados en la tabla (2) comparado con el reportados en otros reactores de placas paralelas con electrodos tridimensionales, son por lo menos de un orden de magnitud menor que los reportados en la literatura [18]. Dichas diferencias se pueden atribuir a diferentes factores. Entre ellos, se encuentran el material utilizado como cátodo y las concentraciones empleadas en las soluciones experimentales. Un factor más, puede atribuirse al método experimental utilizado para la determinación de dichos parámetros.

La Figura (8) muestra la tendencia de los valores de K_m con respecto a la velocidad lineal de flujo.

Figura 8. Gráfica del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad media de flujo.



En la Figura (8) no se evidencia un cambio aparente en la pendiente con forme la velocidad media de flujo se incrementa, indicando que el proceso se encuentra limitado totalmente por transporte de masa y en un solo régimen de flujo [16].

Durante la estimación del coeficiente de transferencia de masa, el valor de éste fue obtenido únicamente por medición de densidad de corriente, ya que el sistema utilizado se considera un sistema de concentración constante. Al no estar dividido el reactor por una membrana, la pérdida de ferricianuro (en el cátodo) es también restablecida por su producción anódica, por lo que la concentración inicial de especie electroactiva C_{∞} involucrada en el cálculo de K_m , no cambia durante la realización del experimento, asegurando que la respuesta en corriente se debe únicamente a cambios de concentración interfacial y no a variaciones en el seno de la disolución.

5.1.3 Determinación de las correlaciones experimentales

A partir de los valores de K_m , Tabla (2), es posible caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico utilizando el siguiente tipo de correlación.

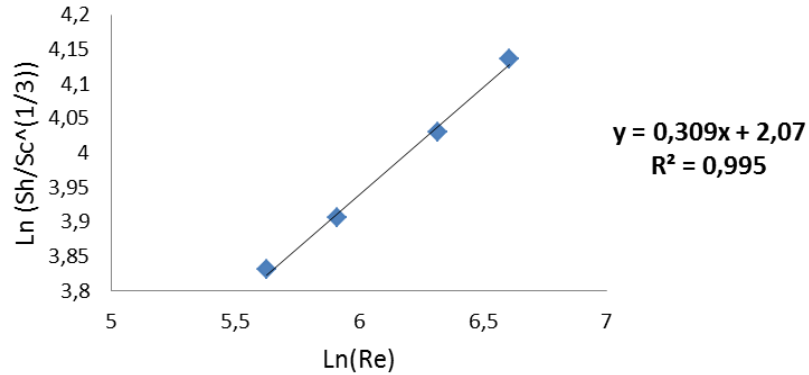
$$Sh = aRe^b Sc^{0.33}$$

Una vez evaluados los números adimensionales Sh , Re y Sc , para cada velocidad de flujo, son representados en la Figura (9). El comportamiento experimental se ajusta a una línea recta que se encuentra definida por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{Sh}{Sc^{0.33}} = b \ln Re + \ln a$$

En la Figura (9) se representa la gráfica $\ln(Sh/Sc^{0.33})$ vs $\ln(Re)$.

Figura 9. Correlación experimental tipo $Sh = aRe^b Sc^{0,33}$ para un reactor de placas paralelas.



En el intervalo del Re utilizado, los valores de $\text{Ln}(Sh/Sc^{0,33})$, se incrementan conforme aumenta $\text{Ln}(Re)$ en una tendencia lineal sin cambio de pendiente, lo cual indica un régimen de flujo único, ver Figura (9). Éste hecho se confirma con la tendencia de los valores de K_m con respecto a la velocidad de flujo u en la gráfica de la Figura (8).

A partir de la ecuación de la línea recta del $\text{Ln}(Sh/Sc^{0,33})$ vs. $\text{Ln}(Re)$ Figura (9), es posible establecer los valores de las constantes a y b , definida por la siguiente ecuación:

$$y = 0,309x + 2,07$$

$$\text{Ln} \frac{Sh}{Sc^{0,33}} = b \text{Ln} Re + \text{Ln} a$$

dónde $b \text{Ln} Re$ es igual a $0,309x$ y $\text{Ln} a$ es igual a $2,07$.

La correlación obtenida para el reactor electroquímico de placas paralelas estudiado en este trabajo fue de:

$$Sh = 7.92Re^{0,309} Sc^{0,33}$$

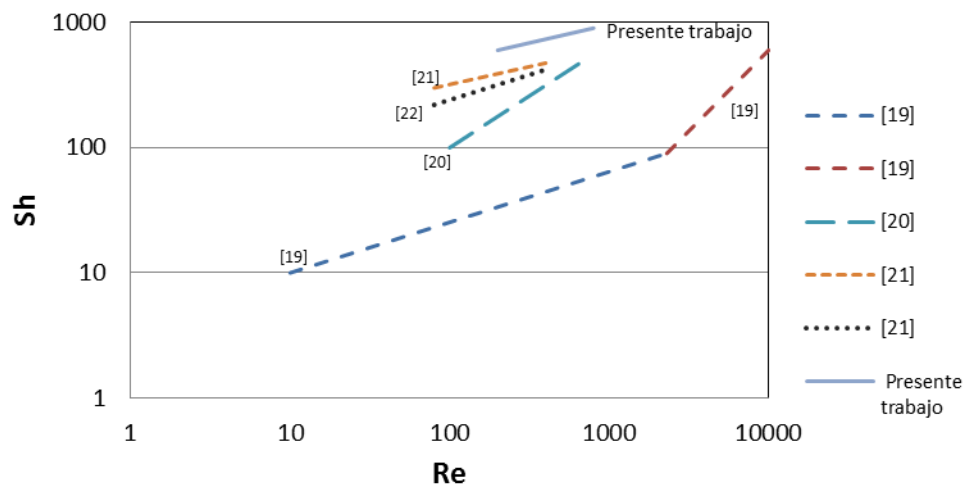
Estos valores se comparan con los reportados en la literatura para algunos tipos de reactores de placas paralelas Tabla (3).

Tabla 3. Correlaciones adimensionales de transporte de materia para reactores de placas

Referencia	Electrodos	Condiciones	$Sh = aRe^b Sc^{0.33}$	
			a	b
Presente trabajo	Laminar, electrodos mallas TiO ₂ y acero inoxidable	200 < Re < 800	7.92	0.31
[15]	Flujo laminar totalmente desarrollado, (valor teórico)	58 < Re < 2000	2.54	0.3
[15]	Flujo turbulento totalmente desarrollado, (valor teórico)	2000 < Re < 20000	0.023	0.8
[9]	UA.200.08 electrodos placas planas	94 < Re < 804	0.35	0.70
[5]	Placas de níquel	80 < Re < 600	5.74	0.38
[19]	Placas de acero inoxidable	80 < Re < 600	2.14	0.36

En la Figura (10) se muestra la representación de las correlaciones adimensionales de transporte de materia para las distintas referencias encontradas en la bibliografía de la Tabla (3). En la leyenda se muestra la referencia a partir de la cual ha sido calculada cada representación.

Figura 10. log–logSh vs. Re de varios reactores de placas paralelas reportados en la literatura con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo.



En la Figura (10) se ha representado las correlaciones de la Tabla (3) junto con las ecuaciones teóricas para flujos laminar y turbulento totalmente desarrollados. Se puede observar que la pendiente de la correlación para la celda aquí estudiada, muestra un comportamiento similar a la pendiente de la expresión teórica para flujo laminar [15], acorde con las condiciones de Reynolds estudiadas dentro del reactor $200 < Re < 800$.

Con base en las correlaciones experimentales obtenidas en este trabajo $Sh = 7.92Re^{0.309}Sc^{0.33}$ se observa que el valor del exponente del Re $b = 0.309$ se ajusta bien para los valores teóricos propuestos por Picket, igual a 0.3 para un flujo laminar plenamente desarrollado [15]. Indicando que bajo estas condiciones de flujo el reactor se encuentra operando sin influencia de los efectos de entrada / salida. Éste flujo bien establecido se logró mediante una deliberada sección calmante durante el diseño del reactor, es decir, una sección longitudinal de canal aislado previa a la superficie electrodo. La ausencia de esta sección calmante implicaría una disminución en el coeficiente b , que reflejaría una menor influencia del flujo en el transporte de masa y una mayor relevancia del diseño de los distribuidores del fluido.

El coeficiente experimental a del presente trabajo igual 7.92 es más grande que el valor teórico reportado, igual a 2.54 en régimen laminar [15]. Esto puede ser debido a que influye de manera importante la geometría del reactor (profundidad del canal y área de los electrodos). Comparando estas correlaciones con las de la literatura, se puede inferir que el reactor aquí construido para esta investigación presenta un comportamiento particular dependiendo de la relación de aspecto del canal de flujo. Además la caracterización para los flujos estudiados depende de la especie electroactiva a utilizar, en el caso de la reducción del ión triyoduro, los valores de a son mayores que para la reducción del ión ferricianuro; este hecho puede estar asociado con el valor del coeficiente de difusión, ($D_{I_3^-} = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, y $D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [6], el cual es 1.3 veces mayor para el triyoduro, dando valores de Schmitdt (Sc) mucho más pequeños.

6. COCLUSIONES

- El intervalo de potencial en el cual se produce la reducción de ferricianuro en la solución modelo utilizado el reactor de placas paralelas estudiado en este trabajo es de -0,2 a -1,0 V.
- El área electroactiva del cátodo de malla de acero donde ocurre la reducción de ferricianuro es de 52,89 cm, un 24% menor que su área geométrica.
- Los coeficientes de transferencia de masa calculados para diferentes caudales de operación, fueron del orden de 10^{-3} cm/s. Menores a los esperados debido a la diferencia entre su área geométrica y electroactiva.
- Los coeficientes de transferencia de masa mostraron una dependencia lineal directa con respecto a la velocidad de flujo, indicando un régimen único controlado por transferencia de masa.
- El valor obtenido para los coeficientes a y b de la correlación $sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^{0,33}$, fueron 7,92 y 0,309 respectivamente, evidenciando una fuerte dependencia de la transferencia de masa con respecto al diseño y régimen de flujo del reactor.

7. RECOMENDACIONES

- Analizar el efecto que puede tener un cambio de fase (formación de burbujas) en el diseño de los distribuidores de flujo.
- Complementar la caracterización del reactor electroquímico de placas paralelas utilizando otras soluciones modelos que aseguren el control por transferencia de masa, tales como la reducción del ión triioduro en medio de yoduro potásico ó la reducción de iones cúprico a cobre metálico en un medio de sulfato ácido.
- Estudiar el efecto que tiene la implementación de aglomeraciones de electrodos tridimensionales porosos, sobre la constante de transferencia de masa.
- Determinar el área fotoelectroactiva de los electrodos de mallas de acero, con el fin de una posterior adaptación del reactor aquí estudiado a aplicaciones fotoelectroquímicas.

BIBLIOGRAFÍA

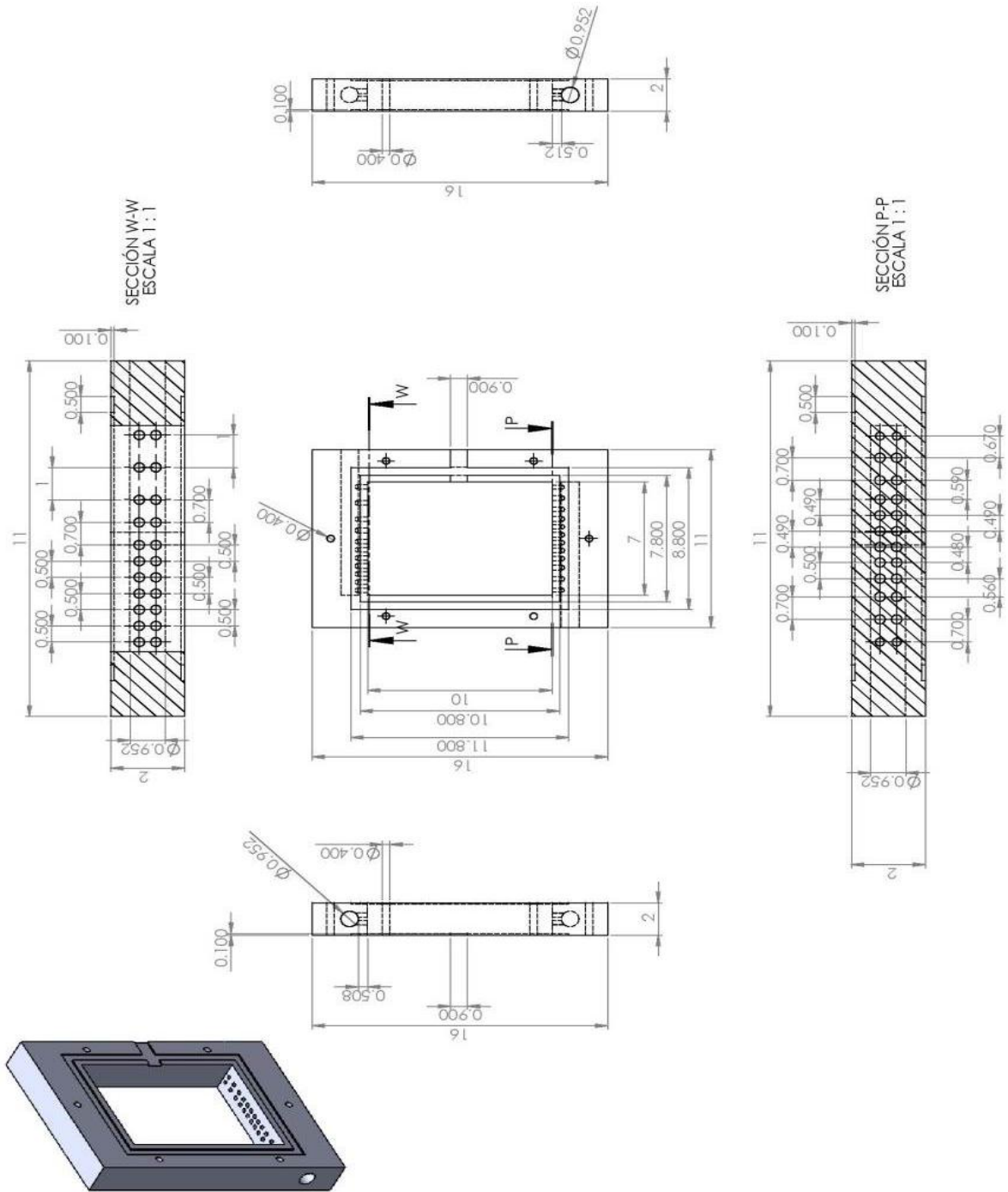
1. Alonso, N. Electroquímica Y Electrocatalisis: Materiales, Aspectos Fundamentales Y Aplicaciones. Buenos Aires: El Cid Editor, 2003, 182-255
2. Barati, N; Sani, F. Coating of titania nanoparticles on stainless steel using an alkoxide precursor. PROGRESS In Color Colorants Coatings, 2009, Vol. 2. 71-78.
3. Bockris, J; Reddy, A. Modern Electrochemistry. Barcelona: Reverté, 1975. 299-323.
4. Brown, J; Pletcher, D; Walsh, C; Hammond, K; Robinson, D. Studies of three-dimensional electrodes in the FMO1-LC laboratory electrolyser. Journal of applied electrochemistry, 1994, Vol. 24. 95-106.
5. Carlsson, L., et al. Design And Performance Of A Modular, Multi-Purpose Electrochemical Reactor. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, Vol. 130. 342-346.
6. Coeuret, F. Introducción a la ingeniería electroquímica. Barcelona: Reverté, 1992. 77-123
7. Damaskin, Boris; Petri, O. A. Fundamentos de la electroquímica teórica. Moscú: Mir, 1980. 237-292.
8. Fogler, H. Elements of chemical reaction engineering. New Jersey: Prentice Hall. 1999.
9. Frías Ferrer, A. Optimización de la hidrodinámica de reactores electroquímicos: empleo de métodos experimentales y numéricos. Alicante: Universidad de Alicante, 2011.
10. Goodridge, F; Scott, K. Electrolytic Reactor Design, Selection and Scale-up en Electrochemical Process Engineering: a guide to the design of electrolytic plant. Plenum Press: New York. 1995.
11. Heitz, E; Kreysa , G. Principles of Electrochemical Engineering. Frankfurt: VCH. 1986.

12. Jiménez, S; Lizarazo, L. Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción utilizando fotoánodos de TiO₂/Acero inoxidable para la generación de hidrógeno. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2013.
13. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering. New York: Wiley, 1972.
14. Perry, H; Chilton, H. Manual del Ingeniero Químico. Mexico: Mc-Graw Hill, 1987.
15. Pickett, J. Electrochemical reactor design. Michigan: Elsevier, 1979.
16. Ponce De León, C; Reade, G; Whyte, I; Male, S; Walsh, F. Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor. *Electrochimica Acta*, 2007, Vol 52. 5815–5823
17. Rivera, F; Cruz Díaz, M; González, I. Elementos de análisis de reactores electroquímicos para su diseño y caracterización, Iztapalapa. Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.
18. Recio, F; Gonzalez, P; Vazquez, L; Leon, C; Walsh, F. Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel. *Electrochimica Acta*, 2013, Vol 90. 507–513.
19. Rodríguez, I. Caracterización del transporte de masa para un reactor de flujo canal con electrodos bidimensionales. Iztapalapa: Universidad Autónoma Metropolitana, 1996.
20. Trasatti, S; Petrii, A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, Vol 327. 353-376.
21. Vázquez, L; Alvarez Gallegos, A; Sierra, F; Ponce De León, C; Walsh, F. Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modelling. *Electrochimica Acta*, 2009, Vol 55. 3446–3453

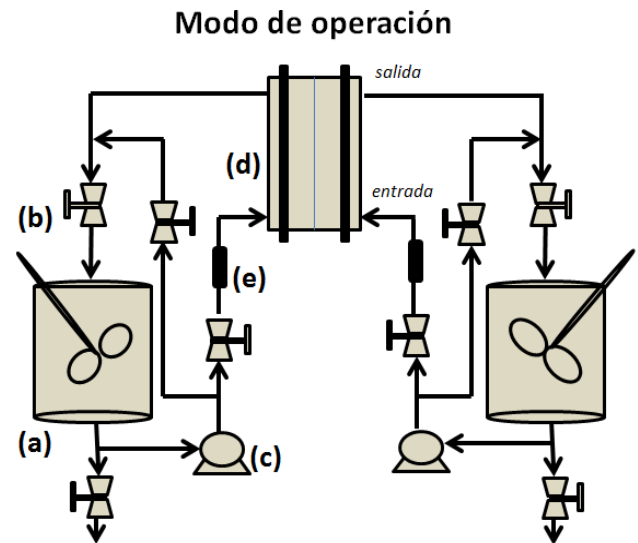
22. Walsh, F. Un primer curso de ingeniería electroquímica. España: Club universitario, 2000. 120-178.

ANEXOS

Anexo A. Diseño del reactor de placas paralelas.



Anexo B. Montaje para las pruebas de macroelectrólisis.



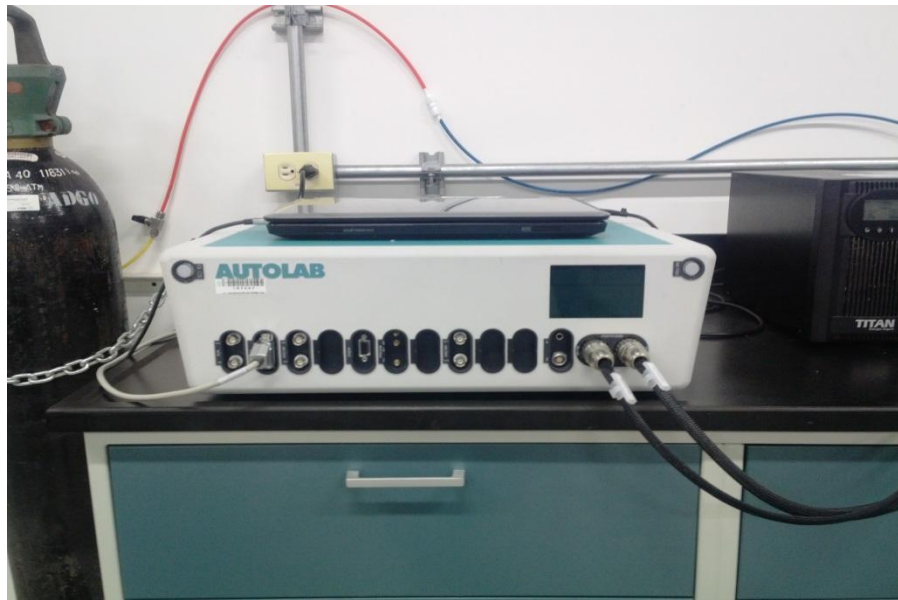
Montaje del sistema hidráulico del reactor de placas planas



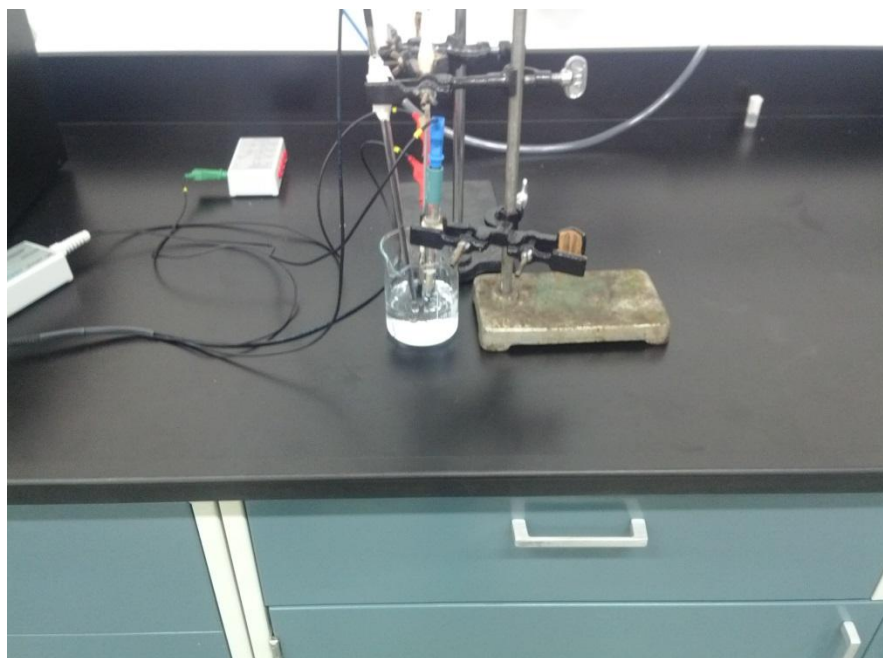
Accesorios utilizados en el montaje hidráulico del reactor de placas planas

Anexo C. Montaje para las pruebas de microelectrólisis.

Montaje de la celda electrolytica y equipos usados para el estudio de la microelectrólisis



PotenciostatoAutolab 302N



Montaje de la microelectrólisis

Anexo D. Cinética de reacción electroquímica.

La velocidad total para una reacción electroquímica se puede expresar a través de la ley de Faraday. Donde la cantidad de especie electro activa transformada en moles, es equivalente a la cantidad de carga eléctrica usada durante la electrolisis en Coulombs, Q_{elec}

$$m = \frac{Q_{elec}}{nF} \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) y n es equivalente al número de electrones intercambiados.

La carga eléctrica se puede determinar como el producto de la corriente por el tiempo, para el caso particular de corriente constante. Donde I es la corriente total en Amperes (A).

$$Q = It \quad (2)$$

Remplazando (2) en (1) queda

$$m = \frac{It}{nF} \quad (3)$$

Al derivar la ecuación (3) con respecto al tiempo; se encuentra una expresión para la velocidad de reacción en función de la corriente. Las reacciones electroquímicas son reacciones superficiales, por lo cual es conveniente escribir la velocidad de reacción en términos de área.

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{AnF} It \quad (4)$$

La densidad de corriente se define como

$$j = \frac{I}{A} \quad (5)$$

La ecuación (4) representa un balance en la interface electrodo-electrolito entre el flujo de materia y el flujo del electrón.

$$N = \frac{j}{nF} \quad (6)$$

Donde N es el flujo de materia [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

Si la difusión es el único modo de transporte de materia, el flujo de materia N se puede relacionar con el gradiente de concentración de reactivo dc/dx por la primera ley de Fick.

$$-D \frac{dc}{dx} = \frac{j}{nF} \quad (7)$$

$$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] = [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \frac{[\text{mol m}^{-3}]}{[\text{m}]}$$

Reordenando se tiene

$$j = -nDF \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (8)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie que tiene una concentración, c . Esta expresión supone que la concentración varia solo en dirección perpendicular al electrodo. La primera ley de Fick trata la velocidad de difusión a través de un plano paralelo al electrodo a una distancia x de su superficie.

La densidad de corriente durante la difusión-convección se puede obtener a partir de la ecuación (8).

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_o - (c_o)_{x=0}}{\delta_N}$$

$$j = -nDF \left(\frac{c_o - (c_o)_{x=0}}{\delta_N} \right)_{x=0} \quad (9)$$

Donde $dx=\delta_N$ (*espesor de la capa de difusión de Nernst*); $(c_o)_{x=0}$ es la concentración de reactivo en la superficie del electrodo y c_o es la concentración en el seno del electrolito.

En la densidad de corriente limite, la concentración en la superficie del electrodo es cero $(c_o)_{x=0} = 0$ y la ecuación (9) llegar a ser.

$$j_L = \frac{-nDFc_o}{\delta_N} \quad (10)$$

La corriente limite es igual al producto de la densidad de corriente limite y el área electródica.

$$i_{Lim} = j_L A$$

La expresión para corriente límite es:

$$i_{Lim} = \frac{-AnDFc_o}{\delta_N} \quad (11)$$

Debido a la dificultad en medir directamente el espesor de la capar de Nernst (δ_N), la ecuación (11) puede reescribirse como:

$$k_m = \frac{D}{\delta_N}$$

$$K_m = \frac{i_{Lim}}{A \cdot n \cdot F \cdot C_\infty} \quad (12)$$

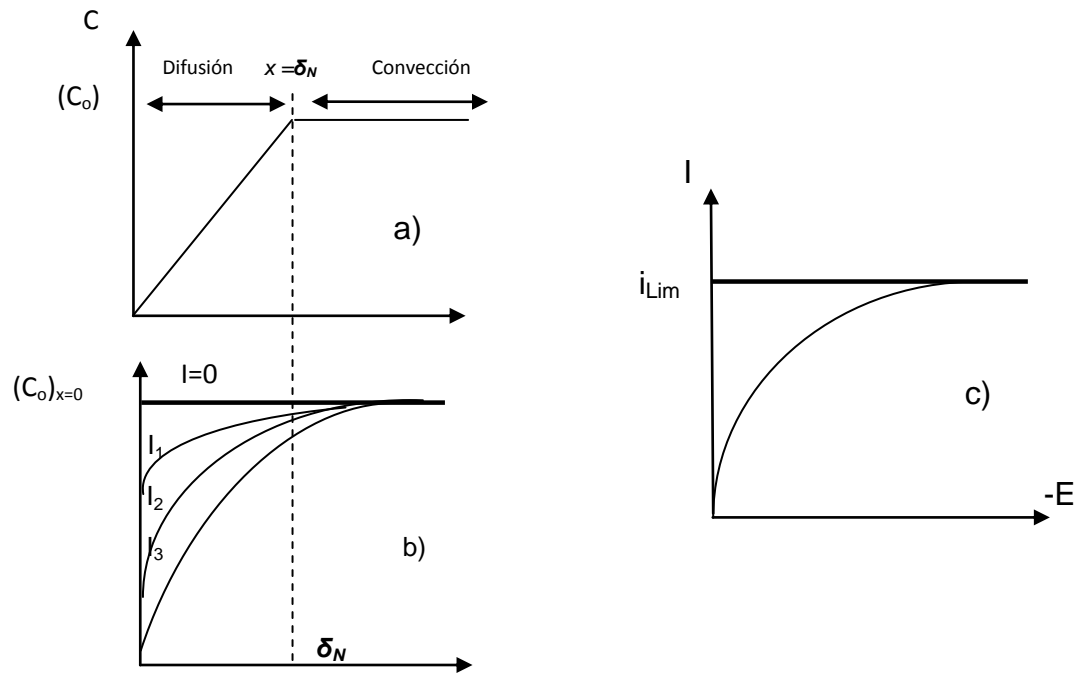
Donde K_m es el coeficiente de transferencia de masa (unidades $m \cdot s^{-1}$).

Bajo condiciones de corriente limite ($i = i_{Lim}$), el proceso electroquímico está controlado por transferencia de masa [12]:

CAPA DIFUSIÓN- CONVECCIÓN (CAPA DE DIFUSIÓN DE NERNST)

Con el fin de describir de manera cuantitativa cada una de las propiedades en la interfase electrodo-electrolito, se han establecido diferentes modelos físicos. Uno de ellos presupone la formación de capas de electrolito cerca a la superficie del electrodo (Capa de difusión de Nernst). *Cerca del electrodo, se supone que existe una capa estática (de espesor δ_N) en donde predomina el transporte de materia por difusión. Fuera de esta capa es, es decir, $x \geq \delta_N$ predomina el transporte por convección.* No existe en realidad dicha de masa puro, donde los valores de corriente van de cero ($I=0$) hasta un valor máximo de velocidad de reacción ($i=i_{Lim}$) como se ve en la figura:

Figura (2). 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.



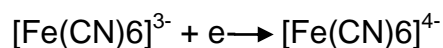
Fuente: Referencia [22].

Anexo E. Determinación de la corriente límite

La velocidad de transferencia de masa se puede medir mediante la técnica de corriente límite, al registrar una curva de corriente en estado estacionario frente al potencial catódico y observar la meseta de control por transferencia de masa.

Algunos de los sistemas utilizados para determinar la corriente, operando bajo condiciones por control de transporte de masa en un reactor electroquímico.

- i. Reducción del ión ferricianuro o la oxidación del ión ferrocianuro en un medio neutro o alcalino [2].



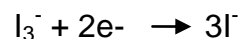
La reducción de ferricianuro generalmente da mejores resultados que la oxidación de ferrocianuro, aunque este sistema tiene algunos problemas como la sensibilidad a la luz.

- ii. La reducción de iones cúprico a cobre metálico en un medio sulfato ácido [2].



La reacción de reducción del Cu^{+2} presenta problemas para estudios de larga duración o velocidades de transporte de materia alta, debido al desarrollo de depósitos en la superficie del electrodo que cambian tanto el área superficial, como el grado de microturbulencia cerca de la superficie.

- iii. Reducción del ion triioduro a ioduro en un medio ioduro potásico [2].



La reducción de los iones triioduro es una reacción de transferencia electrónica particularmente rápida, aunque presenta problemas de inestabilidad química y sensibilidad a la luz.

Anexo F. Cronoamperogramas para las diferentes caudales.

