

SIMULACIÓN DEL EFECTO DEL CAUDAL SOBRE LA CORRIENTE LÍMITE EN
UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR

NICOLAS CABRERA RUIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

SIMULACIÓN DEL EFECTO DEL CAUDAL SOBRE LA CORRIENTE LÍMITE EN
UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR

NICOLAS CABRERA RUIZ

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO
METALÚRGICO

DIRECTOR
JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA, DR
ING. QUÍMICO

CODIRECTOR
JEFERSON OWALDO RUIZ LIZARAZO
ING. METALÚRGICO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

El presente trabajo investigativo lo dedico principalmente a Dios, por ser el inspirador y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de los anhelos más deseados.

A mis padres, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

A mi tío por estar siempre presente, acompañándome y por el apoyo moral, que me brindo a lo largo de esta etapa de mi vida.

A todas las personas que me han apoyado y han hecho que el trabajo se realice con éxito en especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por guiarme a lo largo de mi existencia, ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad.

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella, María Inés Jaramillo Gutiérrez y Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo quienes guiaron la realización de este trabajo, sus consejos y dirección.

A la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales y a todos sus profesores por tan valioso aprendizaje recibido.

A mis padres Adriana y Diomedes, por ser los principales promotores de mis sueños, por confiar y creer en mis expectativas, por los consejos, valores y principios que me han inculcado.

A mis amigos y colegas, Edwin Rivera, José Jiménez, Harold Duarte, Andrés Quintana, Steven Duran, con los que compartí fuera y dentro de las aulas, por todos los buenos momentos vividos que recordaré siempre con una gran sonrisa.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	18
2.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA.....	18
2.2 TRANSFERENCIA DE MASA.....	19
2.3 MECANISMO DIFUSIÓN-CONVECCIÓN.....	20
3. METODOLOGÍA.....	22
3.1 MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN.....	22
3.1.1 Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2	22
3.1.2 Modelamiento de la geometría del reactor.	23
3.1.3 Hidrodinámica del sistema	23
3.1.4 Transferencia de masa	25
3.1.5 Simulación hidrodinámica y transferencia de masa en el reactor ...	27
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.2.1 Solución modelo	27

3.2.2	Estudio de microelectrólisis.....	27
3.2.3	Estudio de macroelectrólisis	27
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
4.1	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	28
4.1.1	Análisis hidrodinámico.....	28
4.1.2	Análisis transferencia de masa.....	29
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES	33
4.2.1	Estudio de microelectrólisis	33
4.2.2	Estudio de macroelectrólisis	34
4.3	COMPARACIÓN EXPERIMENTAL VS SIMULACIÓN.....	36
4.4	INFLUENCIA DEL CAUDAL SOBRE LA CORRIENTE LÍMITE	37
5.	CONCLUSIONES	39
6.	RECOMENDACIONES.....	40
	BIBLIOGRAFÍA.....	41
	ANEXOS.....	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Corriente límite simulada a distintos caudales	33
Tabla 2. Corriente límite experimental a distintos caudales.....	36
Tabla 3. Porcentaje de error entre las corrientes límites experimentales y simuladas.....	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de una reacción heterogénea	19
Figura 2. Curva i - E típica	20
Figura 3. Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2.....	22
Figura 4. Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 (plano bidimensional)....	23
Figura 5. Perfil de velocidad a 1.0 L/min.....	28
Figura 6. Perfil de concentración a 1.0 L/min.....	29
Figura 7. Perfil de concentración sobre la superficie del electrodo	30
Figura 8. Línea de corte vertical en 2D y flujo difusivo respectivo a caudal de 1.0 L/min	31
Figura 9. Variación de la corriente límite a lo largo de la cara interna superior de la superficie del electrodo de trabajo	32
Figura 10. Voltamperometría cíclica del par redox $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$	34
Figura 11. Curva i - E a tiempos de 20 s y a caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min.....	35
Figura 12. Capa difusiva de Nernst.....	44
Figura 13. Diagrama de pourbaix Cu-H ₂ O	46

Figura 14. Mallado construido en la simulación49

Figura 15. Cronoamperometrías a caudales de a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min50

Figura 16. Perfil de velocidad a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.51

Figura 17. Perfiles de concentración a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.....52

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Capa difusiva de Nernst	44
Anexo B. Diagrama de pourbaix sistema Cu-H ₂ O	46
Anexo C. Fluido incompresible	47
Anexo D. Modelos de turbulencia de la hidrodinámica	48
Anexo E. Metodos de los elementos finitos (FEM)	49
Anexo F. Cronoamperometrías a distintos caudales	50
Anexo G. Perfil de velocidad a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min..	51
Anexo H. Perfiles de concentración a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.....	52

RESUMEN

TÍTULO: SIMULACIÓN DEL EFECTO DEL CAUDAL SOBRE LA CORRIENTE LÍMITE EN UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO TUBULAR *

AUTOR: NICOLAS CABRERA RUIZ **

PALABRAS CLAVES: COMSOL Multiphysics®, CFD, electroanálisis, modelado, RANS.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se realizó un estudio simulado y experimental del efecto del caudal sobre la corriente límite en el reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 mediante la aplicación de los módulos de flujo de fluidos y electroanálisis del software COMSOL Multiphysics® versión 5.4 y de técnicas electroquímicas.

El análisis numérico de la corriente límite con el software COMSOL Multiphysics® 5.4, se construyó mediante el módulo de flujo de fluidos con un régimen de flujo turbulento a partir de las ecuaciones promediadas de Reynolds de Navier-Stokes (RANS), el cual fue correlacionado con las ecuaciones de transferencia de masa, en el módulo de electroanálisis, posteriormente, se aplicó la relación existente entre corriente y flujo de especies sobre el electrodo para establecer la ecuación de la corriente límite, según la ley de Faraday. Estos sistemas de ecuaciones se resolvieron empleando el método de elementos finitos (FEM), discretizando el volumen de control en el software computacional.

En un sistema redox de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$, para determinar experimentalmente la corriente límite se emplearon cronoamperometrías a distintos caudales (0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min) con pulsos de 30 s, entre un rango de potenciales de $-0.85 \leq E \leq 0.1$ V vs Ag/AgCl, seleccionados a partir de la técnica de voltamperometría cíclica.

Finalmente, se analizó que la corriente límite tiene una relación directa con la variación del caudal, ya que, al aumentar la velocidad del fluido, la capa difusiva de Nernst disminuye, y por consiguiente la magnitud del flujo difusivo aumenta.

*Trabajo de grado

*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Ing. Jeferson Owaldo Ruiz Lizarazo

ABSTRACT

TITLE: SIMULATION OF THE EFFECT OF THE VOLUMETRIC FLOW ON THE LIMITING CURRENT IN A PHOTOELECTROCHEMICAL TUBULAR REACTOR *

AUTHOR: NICOLAS CABRERA RUIZ **

KEYWORDS: COMSOL Multiphysics®, CFD, electroanalysis, modelling, RANS.

DESCRIPTION:

In this work a simulated and experimental study of the effect of the volumetric flow on the limiting current in the photoelectrochemical tubular reactor GIMBA 2.2 was carried out through the application of the fluid flow and electroanalysis modules of the COMSOL Multiphysics® software version 5.4 and electrochemical techniques.

The numerical analysis of the limiting current with COMSOL Multiphysics® 5.4 software was constructed by means of the fluid flow module with a turbulent flow regime from the Reynolds averaged Navier-Stokes equations (RANS), which was correlated with the mass transfer equations, in the electroanalysis module, subsequently, the existing relationship between current and flow of species on the electrode was applied to establish the limiting current equation, according to Faraday's law. These systems of equations were solved using the finite element method (FEM), discretizing the control volume in the computational software.

In a $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ redox system, to experimentally determine the limiting current, chronoamperometries were used at different flow rates (0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min and 3.0 L/min) with pulses of 30 s, between a range of potentials of $-0.85 \leq E \leq 0.1$ V vs Ag/AgCl, selected from the technique of cyclic voltammetry.

Finally, it was analyzed that the limiting current has a direct relation with the variation of the volumetric flow, since, as the fluid velocity increases, Nernst's diffusive layer decreases, and consequently the magnitude of the diffusive flow increases.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Ing. Jeferson Oswaldo Ruiz Lizarazo

INTRODUCCIÓN

En la extracción de petróleo, se estima que para producir alrededor de 80 millones de barriles de petróleo por día, se requieren cerca de 250 millones de barriles de agua por día, siendo esto una relación de aproximadamente de 3:1, por lo tanto, debido a esta gran cantidad de agua necesaria, y a la problemática actual de abastecimiento de ésta, estas aguas de producción son refinadas mediante una separación gravimétrica para su posterior reúso, pero incluso con este proceso aún hay una retención del 1% de hidrocarburos, lo que afecta la eficiencia en el proceso de extracción, por lo tanto, se han estudiado técnicas para lograr la mayor refinación posible, como son la precipitación química, oxidación química, procesos electroquímicos, tratamientos fotocatalíticos y procesos fotoelectroquímicos ¹.

La fotoelectroquímica ha sido ampliamente estudiada desde su descubrimiento por Fujima y Honda en 1972 ², porque permite la producción de hidrógeno por electrolisis del agua utilizando como fuente la luz solar ³.

En el funcionamiento y diseño de reactores fotoelectroquímicos, es importante evaluar la corriente límite, ya que con esta se puede caracterizar el reactor y determinar las condiciones necesarias para que esté funcionando con un mecanismo de transferencia de masa controlado por la difusión ⁴.

¹ AHMADUN, F., et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J. Hazard. Mater. 2009, vol 170, 530-551.

² FUJISHIMA A. and HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. 1972, vol 238, 37-45.

³ CHAUBEY, R., et al. A review on development of industrial process and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. J. Renew. Sustain. Ener. 2013, vol 23, 443-462.

⁴ BROWN, C., PLETCHER, D., WALSH, F. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser. J. Appl. Electrochem. 1992, vol 22, 613-619.

Mediante la construcción de un modelo matemático que correlacione el flujo hidrodinámico y la transferencia de masa de reactivos con el software COMSOL Multiphysics®, se puede determinar la corriente límite, disminuyendo gastos económicos y de tiempo. Adicionalmente este modelo matemático permite establecer condiciones de caudal donde se favorezcan los procesos electroquímicos.

El software computacional recientemente ha sido implementado para determinar las corrientes límites o coeficientes de transferencia de masa mediante distintos enfoques; en el 2010 Vázquez et al. reportaron valores del coeficiente de transferencia de masa del reactor tipo filtro prensa FM01-LC mediante el módulo de flujo de fluido y aplicación de los números adimensionales de Sherwood y Schmidt ⁵, posteriormente en 2012 Rivero et al. evaluaron el coeficiente de transferencia de masa en el reactor FM01-LC aplicando en conjunto los módulos de flujo de fluido y reacciones químicas en ingeniería ⁶. En 2013 Ibrahim et al. reportaron coeficientes de transferencia de masa en un reactor electroquímico tubular empleando flujo de fluidos y la ecuación de Levich para reactores cilíndricos.

En este trabajo de investigación se pretende cuantificar la incidencia del flujo volumétrico en la corriente límite del reactor fotoelectroquímico tubular desarrollado por el grupo de investigación GIMBA para la degradación de aguas de producción provenientes de la industria petrolera, por medio la extrapolación de los resultados experimentales y la construcción de modelos matemáticos que correlacionen el flujo de fluidos y el electroanálisis.

⁵ Vázquez, L. et al. Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modeling. *Electrochim. Acta* 55, 3446–3453.

⁶ Rivero, E. et al. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, vol 90, 1969-1978

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la influencia del caudal sobre la corriente límite de un reactor fotoelectroquímico tubular.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular el efecto del caudal sobre la corriente límite de un reactor fotoelectroquímico tubular, mediante el módulo de electroanálisis de COMSOL Multiphysics®.
- Evaluar experimentalmente el efecto del caudal sobre la corriente límite en un reactor fotoelectroquímico tubular, mediante técnicas electroquímicas que validen la simulación.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA

Los reactores fotoelectroquímicos se basan en la unión de los principios de la electroquímica y la fotocatalisis heterogénea. La electroquímica son las reacciones químicas que involucran una transferencia de electrones, conocidas como reacciones redox (Ec. 1)



Teniendo que Ox es la especie oxidada, n, el número de electrones transferidos y Re, la especie reducida. Para estudios electroquímicos, comúnmente se usan soluciones representativas con el par redox Cu^{+2}/Cu^0 (Ec. 2), ya que es una molécula estable y reversible⁷.

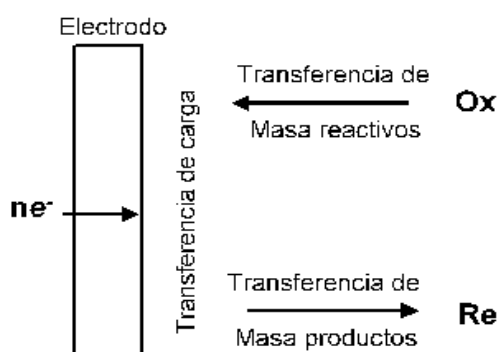


La fotocatalisis heterogénea es la aceleración de una reacción química inducida por la luz solar mediante la presencia de un catalizador, la cual consta de un sólido semiconductor (TiO_2 , ZnO , etc.) que se encuentra sumergido en una solución, ya sea líquida o gaseosa⁸.

⁷ EXPOSITO, Eduardo. Reactores electroquímicos filtro prensa a escala laboratorio: escalado y efecto entrada/salida. Valencia: Universidad de Alicante. Disponible de internet: <https://www.researchgate.net/publication/39441977>

⁸ BLANCO, Julián. Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis doctoral. Provincia de Almería: Universidad de Almería. 72-76 p.

Figura 1. Etapas de una reacción química heterogénea



Las reacciones heterogéneas se pueden dividir en tres etapas, la transferencia de masa de reactivos del seno de la solución a la superficie del electrodo de reacción, la transferencia de cargas y la transferencia de masa de los productos hacia el seno de la solución (Figura 1), donde la velocidad de reacción estará controlada por la etapa más lenta⁹.

2.2 TRANSFERENCIA DE MASA

La transferencia de masa de especies se debe a tres aportes, el primero debido a un gradiente de concentración (difusión), el segundo a un flujo de un fluido (convección) y el tercero a un gradiente de potencial (migración). La migración se desprecia debido a la adición de un electrolito de soporte en exceso¹⁰.

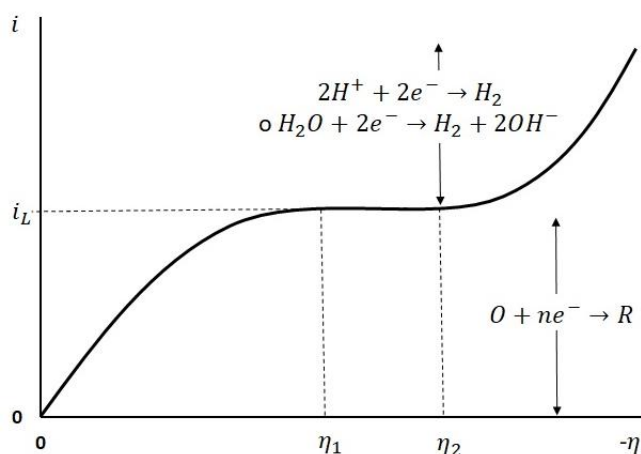
⁹ LOGAN, S.R. Fundamentals of chemical kinetics. 1 ed. Madrid. Editorial Addison Wesley. 2000, cap 3, 39-47.

¹⁰ BARD, A. and FAULKNER, L. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. 2 ed. New York. Editorial John Wiley and sons, INC. 2001.

2.3 MECANISMO DIFUSIÓN-CONVECCIÓN

En un sistema donde se presenta un flujo, la convección es el método más significativo en el transporte de masa, pero a medida que las especies se acercan a la superficie de reacción, la convección disminuye progresivamente hasta alcanzar la capa difusiva de Nernst (Anexo A), donde al interior de ésta solo es considerado que el transporte de especies es influenciado por la difusión ¹¹.

Figura 2. Curva i - E típica



Fuente: DEREK, P. and WALSH, F. Industrial Electrochemistry. 2 ed. Editorial Kluwer. Cap 2, 109-119.

Cuando la concentración en la superficie del electrodo de reacción alcanza concentraciones tan pequeñas de reactivos, que se pueden considerar cero, la corriente que fluye a través del electrodo es la máxima posible (corriente límite), la cual representa que el sistema está bajo un control de transporte de masa difusivo.

¹¹ LEVICH, V. Physicochemical Hydrodynamics. 1 ed. Englewood Cliffs, N.J. Editorial Prentice-Hills. 1962

Para estimar la corriente límite experimentalmente el método generalmente aplicado es la obtención de una curva de $i-E$ (Figura 2), donde a sobrepotenciales menores a η_1 , las reacciones ocurren por un control cinético o mixto, a sobrepotenciales entre η_1 y η_2 , hay un control difusivo (corriente límite) y a sobrepotenciales mayores a η_2 sucede la evolución del medio.

Las técnicas electroquímicas usualmente empleadas para determinar las curvas $i-E$ son las cronoamperometrías en un rango de potenciales establecidos con las voltamperometrías cíclicas.

Para determinar las corrientes límites mediante herramientas computacionales se emplea un modelo matemático, el cual dependerá del mecanismo de transferencia de masa. En un sistema estático, donde la transferencia de masa es por difusión, la matemática empleada al ser sencilla es posible utilizar un modelo transitorio, lo que permite aplicar la ecuación de Cottrell (Ec.3):

$$i = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C_{bulk}}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

Donde i es la corriente, A es el área electroactiva, D es el coeficiente de difusión de la especie en el medio, C_{bulk} es la concentración en el seno de la solución y t es el tiempo de reacción.

Para sistemas donde se presenta un flujo, la ecuación de Cottrell no es aplicable, por lo tanto, deben considerarse modelos transitorios y estables para describir la corriente límite a partir de la geometría del reactor y del electrodo de trabajo. Los modelos en estado estable determinan la corriente de estabilización (corriente límite) de la cronoamperometría ¹².

¹²BARD, A. and FAULKNER, L. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. 2 ed. New York. Editorial John Wiley and sons, INC. 2001.

3. METODOLOGÍA

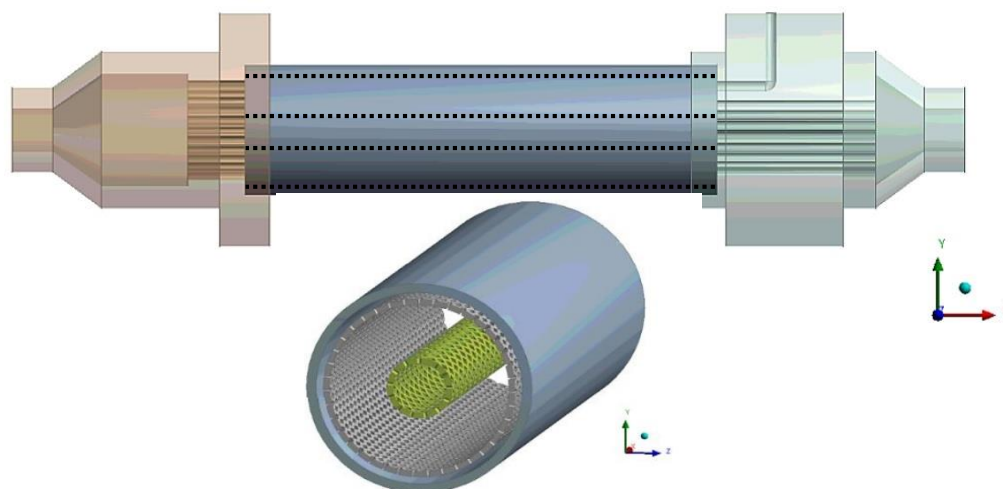
La metodología realizada se dividió en 2 etapas, una etapa de modelamiento y simulación, y una etapa experimental.

3.1 MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

Debido a que en el reactor fotoelectroquímico estudiado estará circulando un fluido, y este flujo tiene una influencia significativa en el transporte de masa, es necesario modelar la hidrodinámica del sistema en conjunto con la transferencia de masa.

3.1.1 Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2. El reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 desarrollado por estudios hidrodinámicos y cinéticos es presentado en la siguiente figura.

Figura 3. Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2



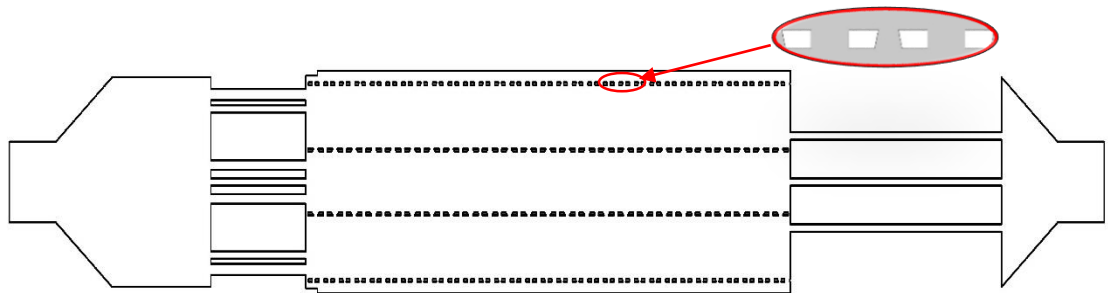
Fuente: GARCÍA, Tania y GÓMEZ, Jordan. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2018. 28 p.

El reactor consta de un electrodo concéntrico cercano a la pared de titanio recubierto con una película semiconductora de TiO_2 con un área geométrica de $41174,4 \text{ mm}^2$ y un electrodo concéntrico lejos de la pared de acero inoxidable AISI 304 recubierto de níquel con un área geométrica de 18812 mm^2 .

Debido a la geometría del reactor y a la ubicación de sus electrodos, el electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M pudo ser acoplado de forma adyacente al electrodo concéntrico cercano a la pared, por lo tanto, para estudios electroquímicos del reactor, el electrodo de titanio recubierto con una película semiconductora de TiO_2 se comportará como el electrodo de trabajo y el electrodo de acero inoxidable AISI 304 recubierto de níquel será el electrodo auxiliar.

3.1.2 Modelamiento de la geometría del reactor. El reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 fue modelado en un plano bidimensional (2D) en un corte central perpendicular a la base (Figura 4).

Figura 4. Reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 (plano bidimensional)



3.1.3 Hidrodinámica del sistema. La solución de sulfato de cobre es un fluido incompresible (Anexo C) con una densidad de 1096 kg/m^3 y una viscosidad dinámica de $1.19 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Los caudales usados son de 0.5 L/min , 1.0 L/min , 2.0 L/min y 3.0 L/min .

3.1.3.1 Ecuaciones de conservación. El modelo de turbulencia establecido para las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento fue el de Navier-Stokes promediadas de Reynolds (RANS, *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*) (Anexo D), del cual se conoce que en la geometría tubular del reactor permite una mayor precisión ¹³. El modelo RANS está expresado por:

$$(\nabla \cdot \rho u)u = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T) + \rho g \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \rho u = 0 \quad (5)$$

Donde ρ es la densidad, u es la velocidad promedio, P es la presión, μ es la viscosidad dinámica, μ_T es la viscosidad turbulenta, $(\nabla u)^T$ es la transpuesta del gradiente de la velocidad y g es la gravedad

Ruiz et al.¹³, incluye el modelo k - ε en el sistema de ecuaciones, planteando el modelo hidrodinámico para el reactor UIS GIMBA 2.2 de la siguiente manera:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

$$(\nabla \cdot \rho u)k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (7)$$

$$(\nabla \cdot \rho u)\varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} \rho k - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (8)$$

$$P_k = \mu_T [\nabla u : (\nabla u + (\nabla u)^T)] \quad (9)$$

Donde $C_\mu, \sigma_k, \sigma_\varepsilon, C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}$ son constantes del modelo de turbulencia, k es la energía cinética turbulenta, ε es la disipación de energía cinética turbulenta y P_k es el término de fuente de energía cinética turbulenta.

¹³ RUIZ, Jeferson y SANABRIA, Lineth. Estudio hidrodinámico de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencias de materiales, 2016. 21-32 p.

3.1.3.2 Consideraciones y condiciones límites. Se consideró un fluido en estado estacionario, newtoniano, sin variación en la temperatura, flujo turbulento, coordenadas cartesianas y con condición de no deslizamiento.

- Un caudal de entrada de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min.
- En la salida del reactor la variación de la presión se considera nula, porque no hay un cambio de área en la entrada y la salida del reactor.
- En las paredes del reactor y en la superficie de los electrodos se fijó la condición de no deslizamiento.

3.1.4 Transferencia de masa. Basando el estudio en las concentraciones usadas para la preparación de la solución modelo, el coeficiente de difusión establecido para la especie iónica Cu^{+2} es de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹⁴.

3.1.4.1 Ecuaciones de conservación. Partiendo de la ley de difusión de especies descrita por Fick, el modelo de transferencia de masa es considerado bajo el conjunto de la hidrodinámica del sistema con el modelo de turbulencia RANS y la ecuación de difusión-convección expresada de forma análoga al modelo RANS, mediante:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + u \cdot \nabla C_i = 0 \quad (10)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión, C_i es el campo de concentración y u es el campo de velocidad determinado de la solución del estudio de la hidrodinámica del sistema (Ec. 4).

Para determinar la corriente límite sobre el electrodo de trabajo, se aplica la relación existente entre corriente y el flujo de especies sobre la superficie del electrodo, descrita por la ley de Faraday (Ec. 11):

¹⁴ BROWN, C., PLETCHER, D., WALSH, F. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser. J. Appl. Electrochem. 1992, vol 22, 613-619.

$$J = \frac{i}{nFA} \quad (11)$$

Donde J es el flujo de especies, i es la corriente, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday y A es el área electroactiva del electrodo.

Como sobre la superficie del electrodo la convección es mínima a causa de la existencia de la capa difusiva de Nernst, la ecuación de corriente límite sería:

$$I_L = nFAD_i \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \right] \quad (12)$$

Donde I_L es la corriente límite, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, A es el área electroactiva del electrodo de trabajo, D_i es el coeficiente de difusión y C_i es el campo de concentración.

3.1.4.2 Consideraciones y condiciones límites. Se consideró la variación de la concentración en estado estacionario, sin variación en la temperatura, coordenadas cartesianas, una difusión de especies isotrópica, las reacciones de oxidación no afectan la transferencia de masa del Cu¹⁵ y la reducción de los iones de Cu⁺² ocurre en un solo paso (Anexo B).

- Concentración de especies de Cu⁺² en el flujo de entrada de 10 mol/m³
- Concentración de Cu⁺² en la superficie del electrodo de trabajo igual a cero
- Transferencia de masa de cero a la salida del reactor
- Flujo de especies sobre las paredes y el electrodo concéntrico lejos de la pared del reactor igual a cero.

¹⁵ Rivero, E. et al. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. Chem. Eng. Res. Des. 2012, vol 90, 1969-1978

3.1.5 Simulación hidrodinámica y transferencia de masa en el reactor. Para solucionar los sistemas de ecuaciones se implementó el simulador COMSOL Multiphysics® 5.4, mediante el módulo de flujo de fluido para resolver la hidrodinámica del sistema y el módulo de electroanálisis para solucionar la transferencia de masa.

La solución del sistema de ecuaciones se realizó por el método de elementos finitos (FEM), mediante el mallado de la geometría utilizada (Anexo E).

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Solución modelo. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo con una solución de agua destilada con 0.01 M de Cu_2SO_4 , que aportara los iones de Cu^{+2} , 0.5 M de Na_2SO_4 , como electrolito de soporte y H_2SO_4 para lograr un pH de 2 y así asegurar una reducción directa del ion Cu^{+2} a Cu^0 (Anexo B).

3.2.2 Estudio de microelectrólisis. En una celda de vidrio Pyrex de tres electrodos, en el cual el electrodo de trabajo consistía en una malla plana de titanio recubierto con una película semiconductora de TiO_2 , un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M, que contenía un volumen de 50 ml de solución modelo que fue purgado por 30 min con nitrógeno gaseoso, se llevó a cabo la voltamperometría cíclica mediante un potenciostato-galvanostato Autolab 302N, empezando desde el potencial de circuito abierto (OCP) y a una velocidad de barrido de 50 mV/s con sentido catódico.

La voltamperometría cíclica se empleó con el fin de conocer las reacciones de oxidación y reducción de la especie iónica Cu^{+2} y así seleccionar el rango de potenciales a utilizar en el estudio de macroelectrólisis.

3.2.3 Estudio de macroelectrólisis. El estudio de macroelectrólisis se realizó en el reactor tubular fotoelectroquímico GIMBA 2.2 en el cual recirculaba un volumen de 4 L de solución modelo, en el que mediante un potenciostato-galvanostato

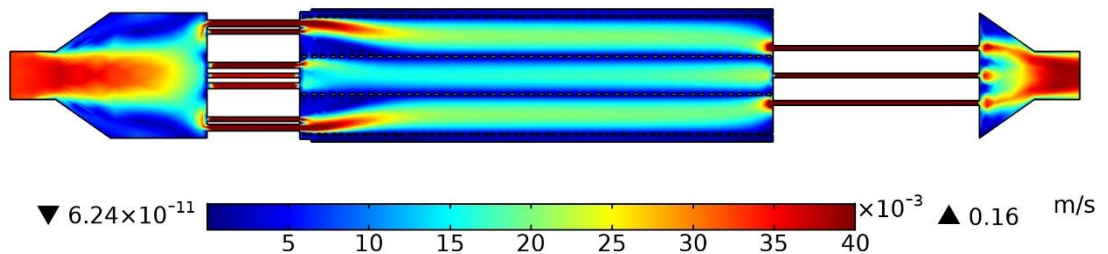
Autolab 302N se llevaron a cabo las cronoamperometrías entre los rangos de potenciales establecidos en la voltamperometría cíclica con pulsos de 30 s, a caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min con el fin de estudiar la influencia del caudal sobre la corriente límite.

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

4.1.1 Análisis hidrodinámico. Los perfiles de velocidad a 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min simulados dentro del reactor GIMBA 2.2 se presentan en el Anexo G, debido a que presentan comportamientos similares. Se escogió el perfil de velocidad a un caudal de 1.0 L/min como se presenta en la Figura 5.

Figura 5. Perfil de velocidad a 1.0 L/min.

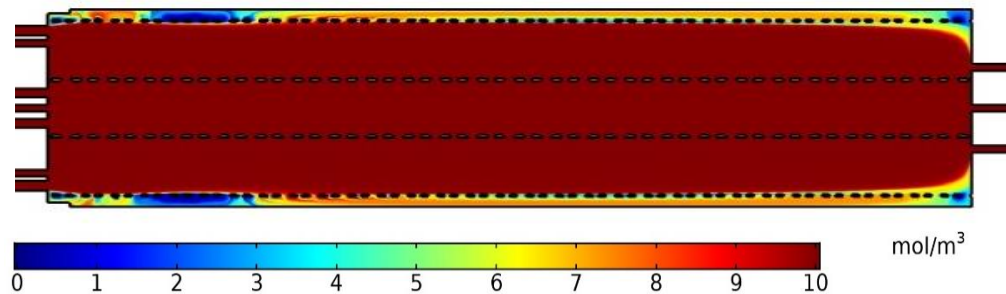


En la Figura 5 se puede observar que, debido a la distribución de canales de entrada, se garantiza una distribución homogénea del fluido, sin embargo, debido a la presencia de los electrodos y a la condición de no deslizamiento en las paredes, la velocidad del fluido es baja en la zona inicial entre los electrodos concéntricos y en las zonas entre el electrodo concéntrico cercano a la pared y la pared.

En el Anexo G, Se observó que a medida que aumenta el caudal, la velocidad del fluido en la zona central del reactor se homogeniza a distancias mayores, teniendo que a 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min se desarrollan aproximadamente a 45 mm, 50 mm, 60 mm y 65 mm, respectivamente (usando como referencia el punto final de los canales de entrada).

4.1.2 Análisis transferencia de masa. Los perfiles de concentración a sus respectivos caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min se presentan en el Anexo H, debido a que presentan comportamientos similares. El perfil de concentración a un caudal de 1.0 L/min obtenido se presenta en la Figura 6.

Figura 6. Perfil de concentración a 1.0 L/min.



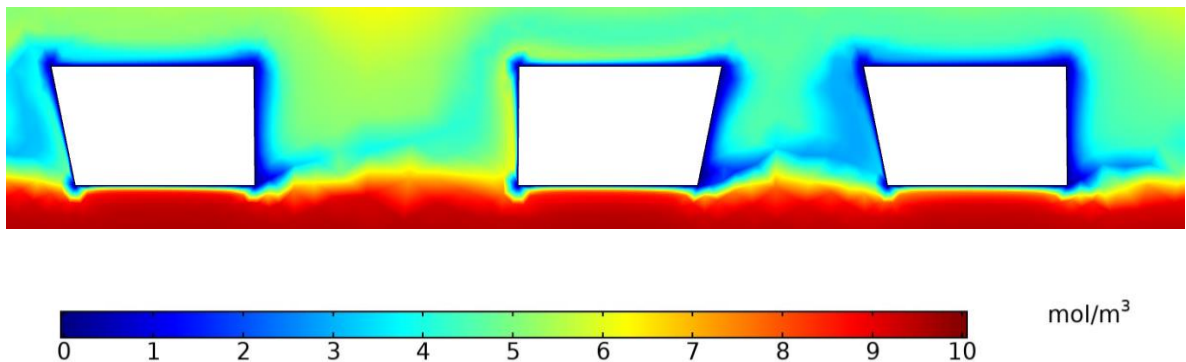
A tiempos de residencia normalizados de las especies dentro del reactor, la diferencia entre la concentración de entrada y salida del reactor de especies de iones Cu^{+2} a caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min son de 0.1538 mol/m³, 0.2532 mol/m³, 3920 mol/m³ y 0.5132 mol/m³, respectivamente.

En la zona interna del electrodo concéntrico cercano a la pared se observa una distribución homogénea de la concentración de especies, en cambio en la zona entre el electrodo concéntrico cercano a la pared y la pared se tiene variaciones y bajas concentraciones de iones de Cu^{+2} debido a las bajas velocidades observadas

en los perfiles hidrodinámicos, que no garantizan una mezcla y recambio de reactivo en esta región.

En la Figura 6, se puede apreciar que en la zona central entre las caras internas del electrodo concéntrico cercano a la pared, la distancia entre el seno de la solución y la superficie de reacción son muy bajas, dado que no se observa una disminución de la concentración de iones de Cu^{+2} , ocasionado por las altas velocidades encontradas, sin embargo, en las zonas entre la cara externa del electrodo de trabajo y las paredes del reactor se divisan cambios en las concentraciones, debido a las bajas velocidades en estas zonas y las zonas muertas ocasionadas por los efectos de borde del reactor.

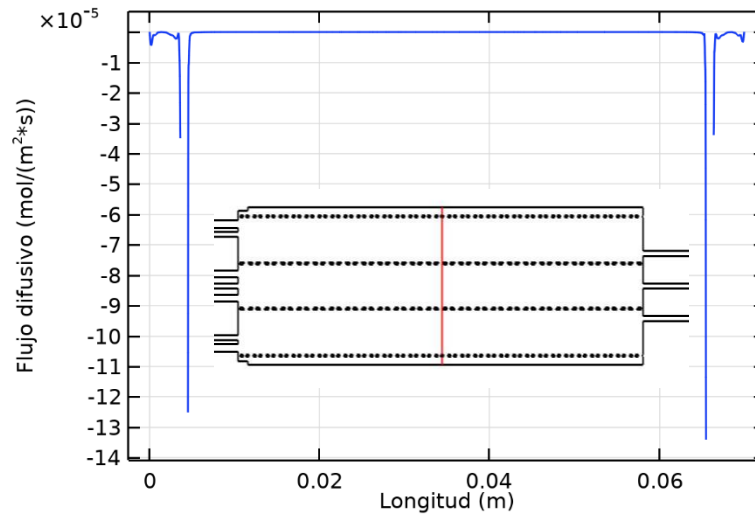
Figura 7. Perfil de concentración sobre la superficie del electrodo



Con un acercamiento a una zona en específica del electrodo de trabajo (Figura 7), se puede establecer que las variaciones de concentración representan el gradiente de concentración existente dentro de la capa difusiva de Nernst, teniendo un mayor gradiente en la cara interna del electrodo y las caras perpendiculares al movimiento del fluido, y un menor gradiente en las zonas entre la cara externa del electrodo y las paredes. Notándose que sobre la superficie la concentración de Cu^{+2} es cero, y

a causa de los efectos de borde, la capa difusiva en las puntas del electrodo tiene un mayor espesor.

Figura 8. Línea de corte vertical en 2D y flujo difusivo respectivo a caudal de 1.0 L/min.



Como el flujo difusivo se puede determinar con el gradiente de concentración (Ec.12), en el perfil de concentración a un caudal de 1.0 L/min se estableció una línea de corte vertical en 2D sobre una sección del electrodo, en el cual, se puede apreciar la magnitud del flujo difusivo a lo largo de esta línea (Figura 8), observándose una diferencia notable entre los flujos difusivos, teniendo que en la cara externa del electrodo, el flujo es de $-3,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s y en la cara interna del electrodo, el flujo es de $-12,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s, debiéndose esto a que en la cara interna del electrodo las velocidades del fluido son altas, en cambio en la cara externa son bajas, como se observó anteriormente en el perfil hidrodinámico.

A partir de la posibilidad de poder determinar el flujo difusivo en cualquier sección del reactor, se puede calcular la corriente límite en cualquier superficie del electrodo. Para ilustrar este caso, se dibujó una línea de corte horizontal en 2D sobre la cara

Evaluando la corriente límite en cada punto de la superficie del electrodo, se encontró que las corrientes límites más altas se encuentran en las caras del electrodo perpendiculares a la dirección de movimiento del fluido (visto en 3D son las caras pertenecientes a los espacios del electrodo tipo malla tubular), siendo estas corrientes de -2.23 A, - 4.51 A, - 4.91 A, y -5.74 A a los caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min, respectivamente. Debiéndose esto a que el fluido al venir en dirección axial choca directamente contra la pared del espacio del electrodo lo que causa una drástica disminución de la capa difusiva y por lo tanto se incrementan las corrientes límites.

A causa de que los resultados de la simulación serán validados por medio de pruebas experimentales, es necesario establecer un promedio de las corrientes límites sobre todo la superficie del electrodo de trabajo, por lo tanto, los valores de corrientes límites a los distintos caudales son presentados en la tabla 1.

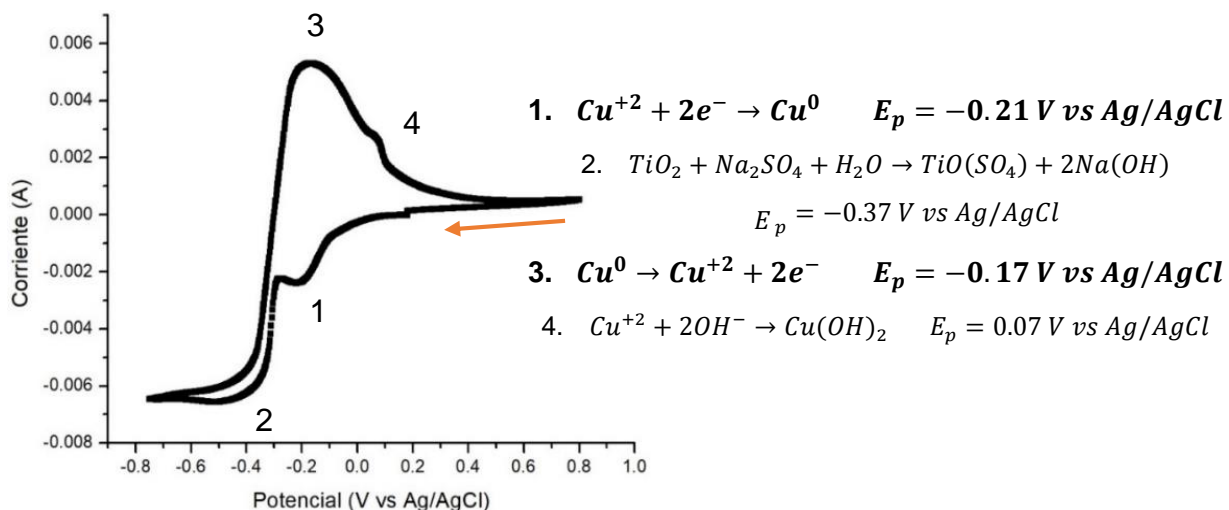
Tabla 1. Corriente límite simulada a distintos caudales

Caudal (LPM)	Corriente límite (A)
0.5	-0.35697
1	-0,52301
2	-0,71791
3	-0,82894

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Estudio de microelectrólisis. La voltamperometría cíclica del par redox $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ con un OCP de 0.17 V vs Ag/AgCl obtenida, se presenta en la Figura 10.

Figura 10. Voltamperometría cíclica del par redox $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$



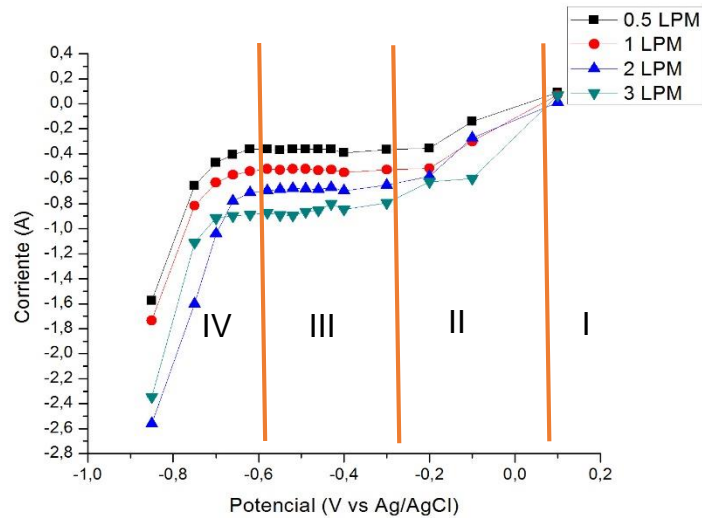
La voltamperometría cíclica muestra un pico de reducción del cobre a (1) -0.21 V con su respectivo pico de oxidación a (3) -0.17 V, por lo tanto, el par redox $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ presenta un sistema irreversible de un paso, con una transferencia de dos electrones en cada etapa ¹⁶.

A partir de la Figura 10 el rango de potenciales seleccionado para realizar las cronoamperometrías fue entre $-0.85 \leq E \leq 0.1 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

4.2.2 Estudio de macroelectrólisis. Se realizaron cronoamperometrías a los diferentes caudales de operación de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min (Anexo F), con los cuales se construyó una curva de $i-E$ (Figura 11) a tiempos de 20 s.

¹⁶ Martínez, V. et al. Celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en TiO_2 modificado con CuO . Rev. Soc. Quím. Perú. 2016, vol 83, 324-338

Figura 11. Curva i - E a tiempos de 20 s y a caudales de 0.5 L/min, 1.0 L/min, 2.0 L/min y 3.0 L/min.



En la curva i - E (Figura 11) se pueden identificar cuatro zonas en las cuales se distinguen por su control cinético. En la zona I ($E \geq 0.1V$ vs Ag/AgCl), la etapa controlante es la velocidad de reacción, ya que la corriente no varía al modificar el caudal del fluido, en la zona II ($-0.30 < E < 0.1$ V vs Ag/AgCl), se tiene un control mixto, porque la corriente varía al cambiar la velocidad del fluido y el potencial, en la zona III ($-0.58 \leq E \leq -0.30$ V vs Ag/AgCl), el paso lento es la transferencia de masa, ya que la corriente solo varía al modificar el caudal del fluido y en la zona IV (-0.58 V vs Ag/AgCl $< E$) sucede la evolución del medio.

De acuerdo con la Figura 11, la corriente límite fue determinada mediante el promedio de corrientes del rango de potenciales entre $-0.58 \leq E \leq -0.30$ V vs Ag/AgCl. Los valores de corriente límite son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Corriente límite experimental a distintos caudales

Caudal (LPM)	Corriente límite (A)
0.5	-0.36261
1	-0,52935
2	-0,68403
3	-0,85999

4.3 COMPARACIÓN EXPERIMENTAL VS SIMULACIÓN

En general, el modelo matemático desarrollado para el reactor fotoelectroquímico tubular GIMBA 2.2 presenta un buen grado de ajuste y los porcentajes de error entre las corrientes límites obtenidas por la simulación y experimentalmente están en un rango considerablemente aceptado. Los datos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de error entre las corrientes límites experimentales y simuladas.

Caudal (LPM)	Corriente límite (A) Experimental	Corriente límite (A) Simulación	% Error
0.5	-0.36261	-0.35697	1.58
1	-0,52935	-0,52301	1.20
2	-0,68403	-0,71791	4.95
3	-0,85999	-0,82894	3.61

El porcentaje de error se pueden atribuir principalmente a:

- El reactor fue modelado en un plano bidimensional, por lo que los efectos de las velocidades transversales fueron despreciadas, teniendo que, a medida que aumenta el caudal estos efectos se vuelven apreciables a causa de las altas turbulencias.
- En el modelo de simulación el área electroactiva corresponde al área geométrica del electrodo de trabajo, despreciando el efecto de la rugosidad del material, que

de contemplarse causaría un aumento en el área electroactiva, provocando un incremento de las corrientes antes de estabilizarse.

A mayores caudales los efectos en la corriente provocadas por la rugosidad son más notables, dado que, al aumentar la turbulencia, a causa de las discontinuidades en la malla, las reacciones se incrementan, por lo tanto, el cobre se deposita sobre la superficie de reacción en mayor proporción, lo que provoca un aumento en el área electroactiva.

En la Figura 11 se puede observar que a un caudal de 3.0 L/min en el rango de potenciales de $-0.58 \leq E \leq -0.30$ V vs Ag/AgCl (zona III), las mediciones de corriente límite presentan una variación notable entre medidas, debido a una difícil estabilización de la corriente en el sistema, a causa de un aumento de la rugosidad de la superficie por la deposición de cobre sólido sobre el electrodo.

4.4 INFLUENCIA DEL CAUDAL SOBRE LA CORRIENTE LÍMITE

Con los resultados obtenidos, se deduce que a medida que aumenta el caudal, las velocidades cercanas a la superficie de electrodo incrementan, causando que el grosor de la capa difusiva disminuya, como se contempla en la Figura 7, donde se tiene bajos espesores de la capa difusiva en las caras internas del electrodo de trabajo, debido a las altas velocidades y una capa difusiva gruesa en las zonas de la cara externa del electrodo, por las bajas velocidades.

Al disminuir el espesor de la capa difusiva de Nernst, la distancia entre el seno de la solución y la superficie del electrodo se reduce, causando que la distancia recorrida por las especies de Cu^{+2} desde el seno de la solución hasta la superficie de reacción sean menores, por lo cual la magnitud del flujo difusivo se incrementa, como se puede observar en la Figura 10, que se tiene un flujo de $-3,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s en la zona de baja velocidad y un flujo de $-12,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s en las zonas de alta de velocidad.

Al aumentar la magnitud del flujo difusivo, según el modelo matemático de electroanálisis, la corriente límite incrementa, teniendo que la corriente límite a un

flujo difusivo de $-3,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s es de -0.27809 A y a un flujo de $-12,5 \times 10^{-5}$ mol/m²·s es de -0.99318 A.

Por lo tanto, al aumentar el caudal la corriente límite se incrementa en el rango de caudales estudiados.

Adicionalmente, con la simulación obtenida, para obtener la mayor reducción de iones Cu⁺², los caudales establecidos deben ser altos, ya que, a partir de los flujos estudiados, se presenta que a una caudal de 3.0 L/min la diferencia de concentración, a tiempos de residencia normalizados, es de 0.5132 mol/m³.

5. CONCLUSIONES

La corriente límite matemáticamente, es inversamente proporcional al espesor de la capa difusiva y directamente proporcional al flujo difusivo sobre la superficie de reacción, por consiguiente, al aumentar el caudal la capa difusa disminuye el espesor y la corriente límite aumenta, Consiguiendo mantener una relación proporcional entre el caudal y la corriente límite.

Mediante el estudio de los fenómenos interfaciales y volumétricos en el reactor tubular, se obtuvo un modelo matemático que permite predecir la corriente límite, con errores relativos porcentuales menores del 5% en relación con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Sin embargo, el modelo de simulación nos permitió caracterizar el reactor de manera detallada, en cuanto a zonas muertas, gradientes de concentración y magnitudes de corriente en cualquier coordenada de la superficie del electrodo.

A partir de los resultados de corriente límite en el rango de caudales estudiados, se logró establecer que, para favorecer los procesos electroquímicos, la mejor condición de operación de caudal, debe ser de 3.0 L/min, debido a que este presenta la mayor reducción de iones Cu^{+2} en el electrodo de trabajo. Donde se obtuvo un diferencial de concentración de 0.5132 mol/m^3 , siendo superior en relación de 3:1 respecto al del menor caudal (0.5 L/min). Esto evaluado a tiempos de residencia normalizados.

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar la corriente límite a caudales mayores de 3.0 L/min, para así establecer una tendencia fenomenológica. En un rango de caudal donde el flujo será altamente turbulento.
- Considerar los efectos de rugosidad sobre el material en estudios electroquímicos posteriores, evaluando el área superficial del electrodo de trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

AHMADUN, F., et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.* 2009, vol 170, 530-551.

BARD, A. and FAULKNER, L. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. 2 ed. New York. Editorial John Wiley and sons, INC. 2001.

BIRD, R. Byron, et al. *Fenómenos de transporte*. 2 ed. México. Editorial Limusa, S.A. 2006.

BLANCO, Julián. Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis doctoral. Provincia de Almería: Universidad de Almería. 72-76 p.

BROWN, C., PLETCHER, D., WALSH, F. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser. *J. Appl. Electrochem.* 1992, vol 22, 613-619.

CHAUBEY, R., et al. A review on development of industrial process and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *J. Renew. Sustain. Ener.* 2013, vol 23, 443-462.

DEREK, P. and WALSH, F. *Industrial Electrochemistry*. 2 ed. Editorial Kluwer. Cap 2, 109-119.

ELGRISHI, N. et al. Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of chemical education*. 2018, vol 95, 197-206

EXPOSITO, Eduardo. Reactores electroquímicos filtro prensa a escala laboratorio: escalado y efecto entrada/salida. Valencia: Universidad de Alicante. Disponible de internet: <https://www.researchgate.net/publication/39441977>

FREI, W. Which turbulence model should I choose for my CFD application? Disponible en: <https://www.comsol.com/blogs/which-turbulence-model-should-choose-cfd-application/>

FUJISHIMA A. and HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, vol 238, 37-45.

GARCÍA, Tania y GÓMEZ, Jordan. Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2018. 28 p.

IBRAHIM, D. et al. Flow dynamics and mass transfer studies in a tubular electrochemical reactor with a mesh electrode. *Comput. Fluids*. 2013, vol 73, 97-103.

LEVICH, V. *Physicochemical Hydrodynamics*. 1 ed. Englewood Cliffs, N.J. Editorial Prentice-Hills. 1962

LOGAN, S.R. *Fundamentals of chemical kinetics*. 1 ed. Madrid. Editorial Addison Wesley. 2000, cap 3, 39-47.

MARTÍNEZ, V. et al. Celdas solares sensibilizadas por colorante basadas en TiO_2 modificado con CuO . *Rev. Soc. Quím. Perú*. 2016, vol 83, 324-338.

RIVERO, E. et al. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, vol 90, 1969-1978

RUIZ, Jeferson y SANABRIA, Lineth. Estudio hidrodinámico de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional. Trabajo de grado ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencias de materiales, 2016. 21-32 p.

SELMAN, J. and TOBIAS, C. Mass transfer measurements by the limiting current technique

VÁZQUEZ, L. et al. Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modeling. *Electrochim. Acta* 55, 3446–3453.

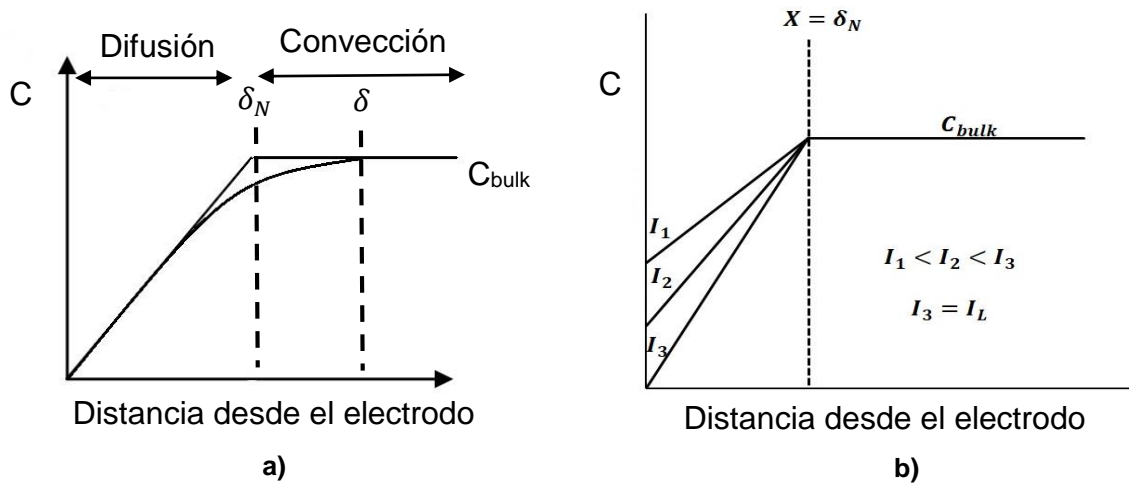
ANEXOS

Anexo A. Capa difusiva de Nernst

El modelo más simple para estudiar las reacciones superficiales sobre un electrodo es el modelo de Nernst, el cual establece una delgada capa sobre la superficie del electrodo, denominada capa difusiva de Nernst, donde el movimiento de iones o moléculas está influenciado únicamente por el gradiente de concentración (difusión) y por migración, si se aplica un campo eléctrico al electrodo, por fuera de esta capa en el transporte de especies predominara la convección, en el caso de que se encontrara un fluido en movimiento, en caso contrario, en el transporte de especies predominara la difusión.

El modelo de Nernst asume que dentro de la capa difusiva el gradiente de concentración de los reactivos es lineal (δ_N) y constante en el tiempo, pero en realidad este gradiente de concentración varía con respecto al tiempo y no presenta un gradiente lineal (δ) (Figura 12,a). A pesar de esto, el modelo difusivo de Nernst es usado por su conveniencia para cálculos prácticos.

Figura 12. Capa difusiva de Nernst. a) Perfil de concentración y mecanismos de transporte, b) Perfiles de concentración en función de la corriente.



Fuente: SELMAN, J. and TOBIAS, C. Mass transfer measurements by the limiting current technique

La determinación de la corriente en el electrodo, teniendo en cuenta el modelo de Nernst, dependerá significativamente de la concentración de reactivos sobre la superficie del electrodo, donde se tendrá mayores corrientes a medida que la concentración sobre la superficie disminuye, considerando que a concentraciones cercanas a cero la corriente que se alcanza es la máxima del sistema, conocida comúnmente como corriente límite (Figura 12,b) ¹⁷.

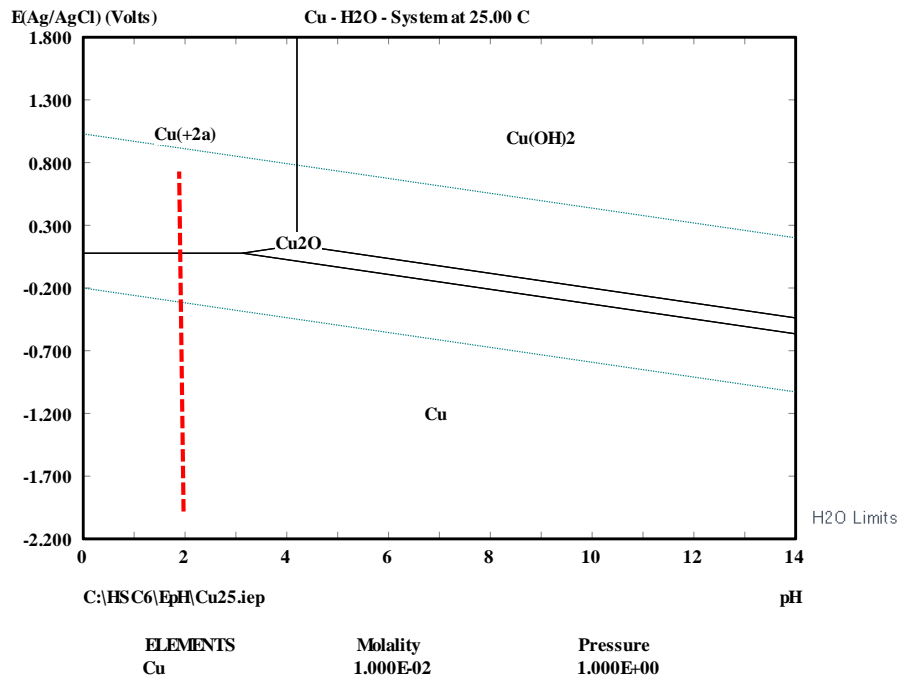
¹⁷ SELMAN, J. and TOBIAS, C. Mass transfer measurements by the limiting current technique

Anexo B. Diagrama de Pourbaix sistema Cu-H₂O

Como el par redox seleccionado para el estudio del reactor fue el de Cu⁺²/Cu⁰, es indispensable conocer las condiciones en el cual los iones de Cu⁺² se reducen satisfactoriamente, por lo tanto, por medio de un diagrama de pourbaix del sistema Cu-H₂O (Figura 13), construido por el programa HSC Chemistry 6.0, se logra saber estas condiciones.

Para lograr una reducción completa del ion Cu⁺² a Cu⁰ se requiere que la solución sea igual o menor a un pH de 3, en el cual se observa que la reducción del ion de interés ocurre en solo una etapa y a potenciales aproximadamente de 0.17 V vs Ag/AgCl.

Figura 13. Diagrama de pourbaix Cu-H₂O



Anexo C. Fluido incompresible

Según la ley de viscosidad de Newton, un fluido incompresible es aquel fluido el cual su viscosidad permanece constante sin importar la cantidad de deformación aplicada. La ecuación generalizada de la ley de viscosidad de Newton es:

$$\tau_{ij} = -\mu(\nabla v_i + (\nabla v_i)^T) + \left(\frac{2}{3}\mu - k\right)(\nabla \cdot v_k)$$

$$\text{con } i = x, y, z \quad j = x, y, z$$

Donde τ_{ij} es el esfuerzo cortante, μ es la viscosidad del fluido, ∇v_i es el gradiente de velocidad, $(\nabla v_i)^T$ es la transpuesta del gradiente de velocidad, k es la viscosidad dilatacional y $\nabla \cdot v_k$ es la divergencia del vector velocidad.

Para fluidos donde la densidad es constante el término $\nabla \cdot v_k$ se omite y para gases monoatómicos a baja densidad el término k es igual a cero, mientras que para gases densos y líquidos este término no presenta importancia en la ecuación ¹⁸, por lo tanto:

$$\tau_{ij} = -\mu(\nabla v_i + (\nabla v_i)^T) + \left(\frac{2}{3}\mu\right)$$

$$\text{con } i = x, y, z \quad j = x, y, z$$

¹⁸ BIRD, R. Byron, et al. Fenómenos de transporte. 2 ed. México. Editorial Limusa, S.A. 2006.

Anexo D. Modelos de turbulencia de la hidrodinámica

COMSOL Multiphysics® versión 5.4 en el módulo flujo de fluido, implementa dos modelos de turbulencia denominados, Navier-Stokes promediadas de Reynolds (RANS, *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*) y simulación de remolinos grandes (LES, *Large Eddy Simulation*)

RANS, *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*: el modelo se basa en la observación de que en el campo de velocidad hay pequeñas turbulencias. Para resolver este modelo, COMSOL adiciona ecuaciones de transporte para introducir las variables de turbulencia, tales como la energía cinética de turbulencia, k .

LES, *Large Eddy Simulation*: el modelo es utilizado para la simulación de turbulencias complejas no estacionarias y en una geometría tridimensional, por lo tanto, a pesar de ser factible en aplicaciones de modelado académico e industriales, la memoria computacional requerida es muy alta ¹⁹.

¹⁹ FREI, W. Which turbulence model should I choose for my CFD application? Disponible en: <https://www.comsol.com/blogs/which-turbulence-model-should-choose-cfd-application/>

Anexo E. Método de los elementos finitos (FEM)

Método de los elementos finitos (FEM)

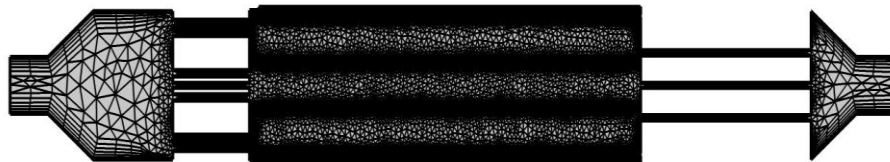
COMSOL Multiphysics® resuelve los sistemas de ecuaciones mediante el método de elementos finitos, el cual consiste en subdividir una geometría dada en pequeñas partes (elementos) interconectadas entre sí por nodos (mallado). Los elementos pueden ser de diferentes formas como tetraédricos (4 nodos), prismáticos o hexaédricos (6 nodos) y los tetraédricos libres y de barrido, en los cuales cada nodo representará una ecuación, correspondiente al módulo usado, por lo tanto, entre mayor sea el número de nodos utilizado, la precisión aumentará, no obstante, la carga computacional incrementará ¹³.

Mallado

El mallado implementado en el presente trabajo presenta forma tetraédrica libre y de barrido, en el cual sobre las paredes del reactor se tiene tetraedros (4 nodos) y conforme se realiza el barrido hacia el resto del reactor se tiene una forma triangular (3 nodos).

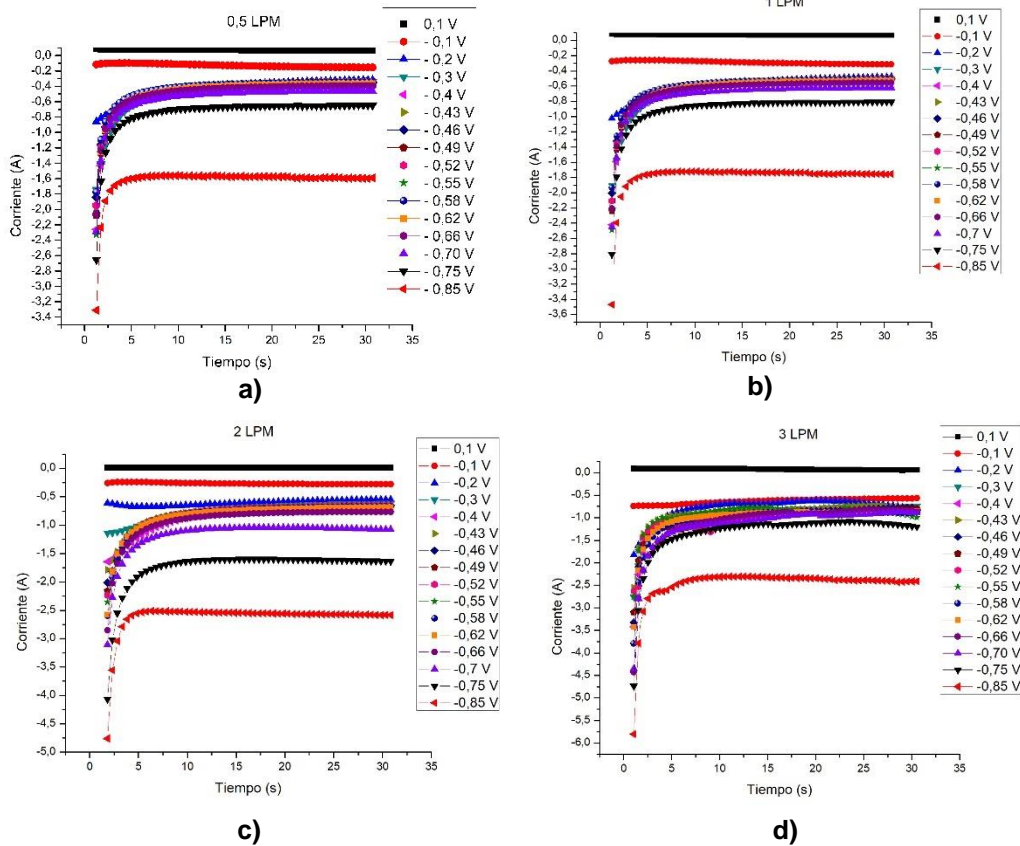
El mallado implementado en la simulación es extremadamente fino con un tamaño de elemento de 1.4×10^{-6} m hasta 4.69×10^{-4} m sobre las superficies del electrodo y extremadamente grueso con un tamaño de elemento 4.94×10^{-4} m hasta 0.0154 m de en el seno de la solución del reactor (Figura 14).

Figura 14. Mallado construido en la simulación



Anexo F. Cronoamperometrías a distintos caudales

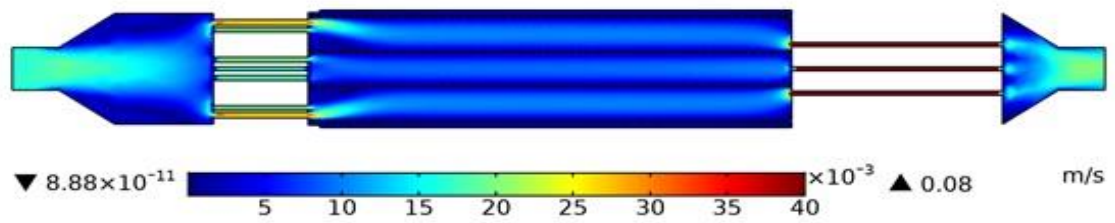
Figura 15. Cronoamperometrías a caudales de a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2 L/min y c) 3.0 L/min.



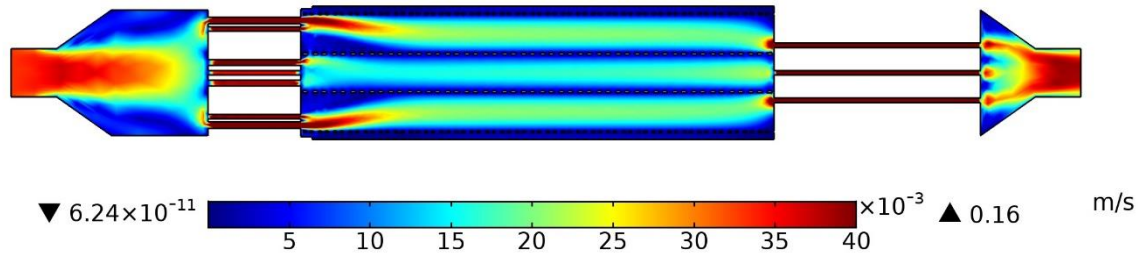
De acuerdo con la Figura 15, se puede observar que el sistema, en los distintos caudales, logra estabilizarse a tiempos superiores de 15 s, observándose que entre los potenciales de -0.2 V y -0.7 V las corrientes no presentan grandes diferencias. En la Figura 15,d se aprecia que las cronoamperometrías presentan una difícil estabilización de corriente, ocasionado por la rugosidad en la superficie del electrodo proveniente de los depósitos de cobre.

Anexo G. Perfil de velocidad a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.

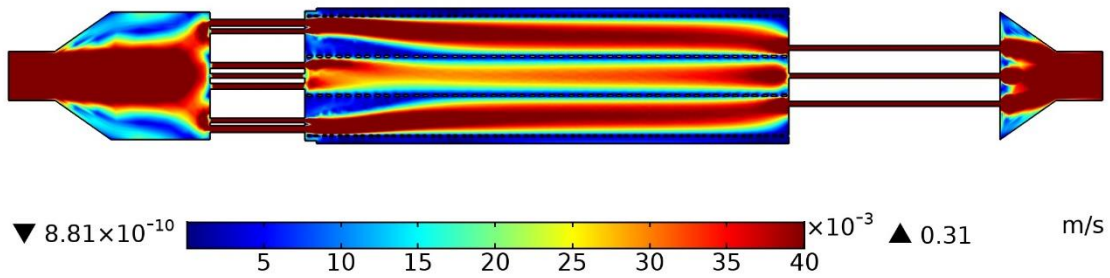
Figura 16. Perfil de velocidad a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.



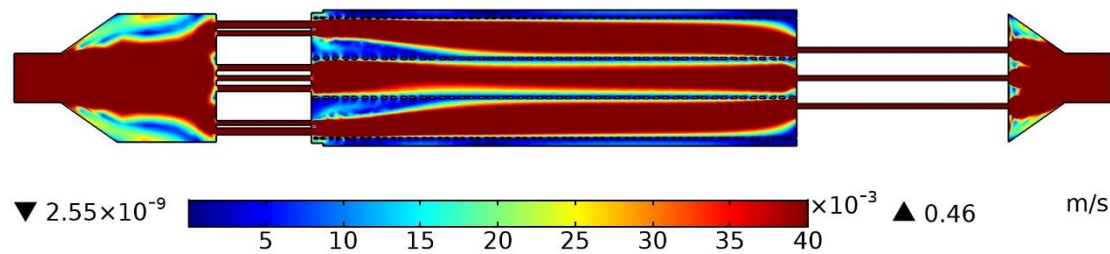
a)



b)



c)



d)

Anexo H. Perfiles de concentración a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y d) 3.0 L/min.

Figura 17. Perfiles de concentración a a) 0.5 L/min, b) 1.0 L/min, c) 2.0 L/min y c) 3.0 L/min.

