



# Universidad Nacional Autónoma de México

---

---

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Ingeniería Química

Tesis que para obtener el grado de:

***Ingeniero Químico***

Presenta:

***Eduardo Javier Reyes Ortega***

Título:

“Caracterización de un reactor electroquímico tipo filtro prensa (*FM01-LC*) nivel laboratorio mediante el depósito de Cobre”

Asesor:

**M. en I.Q. Francisco Javier Almazán Ruíz**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## ***Agradecimientos***

*Toda mi agradecimiento al equipo de electroquímica de la UAM por todo el conocimiento compartido además de las incesantes horas de trabajo y por el buen carácter de los compañeros.*

*Quiero agradecer a Nacho por haberme dado la oportunidad de integrarme al mundo de la electroquímica así como su confianza depositada en mí y por el apoyo dado durante el periodo en el que se llevó a cabo esta tesis. También quiero agradecer a Paco por el apoyo y la asesoría brindada para poder completar este trabajo además de la paciencia y comprensión en el W-003.*

*A mis sinodales (Dr. Esteban Minor, Dr. Néstor Noé, Profesor Edtson Emilio, Profesora Marina) por el tiempo que me brindaron para poder revisar este trabajo así como los comentarios que han enriquecido mi tesis.*

*A esta Universidad por haber sido mi casa de estudios y a su equipo docente por haber compartido sus conocimientos en cada una de sus asignaturas.*

### ***Dedicatorias***

*A mis padres por permitirme estudiar la universidad, a pesar de todo han estado apoyándome y brindándome su cariño y alentarme a terminar esta carrera. A mis hermanas por tolerarme en todo el tiempo que estoy con ustedes y por todo el apoyo y estímulo para continuar.*

*A mis abuelos por haberme recibido han sido un gran apoyo durante el tiempo que he estudiado, a mis tíos por haber estado ahí cuando los necesitaba, a mis primos por la amistad brindada a pesar del tiempo que había pasado.*

*A Denis por todo su apoyo, tiempo y dedicación conmigo también es a ti que ha sido posible terminar y culminar esta etapa de la vida.*

*Mi familia ha sido un apoyo incondicional, gracias a todos por su cariño y es a ustedes que logramos culminar esta carrera ha sido un trabajo de familia.*

*A mis amigos de la FES que en las buenas y malas hemos tenido ratos agradables y es por ellos que la universidad fue más llevadera.*

## *Índice*

Resumen .....	7
Introducción .....	9
1. Marco Teórico .....	10
1.2 Ingeniería Electroquímica .....	10
1.2 Factores que influyen en el diseño de los reactores electroquímicos .....	12
1.2.1 Termodinámicos .....	12
1.2.2 Cinéticos .....	13
1.2.3 Hidrodinámicos .....	13
1.2.3 Transporte de Masa .....	13
1.2.5 Distribución de Corriente y Potencial .....	13
1.2.6 Materiales .....	13
2 Fundamentos teóricos.....	14
2.1 Hidrodinámica y patrones de flujo .....	14
2.2 Estudios de transporte de momentum a través de estudio de CFD (Computational Fluid Dynamics). .....	14
2.4 Distribución de los tiempos de residencia (DTR). .....	16
2.4.1 Modelo de dispersión axial .....	18
2.4.2Modelo de intercambio de masa entre zonas dinámicas y estáticas .....	19
2.3 Transporte de masa.....	20
3 Fenómenos involucrados en los Procesos Electroquímicos .....	21
3.1 Transporte de Masa .....	22

3.2 Transporte de Carga .....	23
3.3 Formación de los primeros Núcleos.....	24
4 Conceptos Fundamentales en los Reactores Electroquímicos.....	24
5 Justificación del problema.....	27
5.1 Objetivos .....	27
5.2 Hipótesis del trabajo.....	28
6 Metodología .....	28
6.1 Estrategia Experimental .....	28
A) Microelectrólisis.....	29
B) Macroelectrólisis .....	31
6.2 Estrategia Teórica.....	34
A) Estudio Hidrodinámico .....	34
B) Estudio de transporte de masa .....	37
7 Resultados y Discusión .....	40
7.1 Caracterización fisicoquímica y termodinámica .....	40
7.2 Caracterización electroquímica .....	42
7.2.1 Potencial a corriente nula (OCP, por sus siglas en inglés).....	42
7.2.2 Voltamperometría cíclica .....	43
7.3 Caracterización del reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC).....	47
7.3.1 Estudio teórico- experimental de la hidrodinámica del reactor.....	47
7.3.2 Discusión de resultados de transporte de masa .....	52
8 Conclusiones .....	59

9 Perspectivas .....	61
Nomenclatura .....	62
Referencias .....	64
Libros .....	64
Artículos .....	65

## ***Resumen***

En este trabajo se establecen las variables delimitantes (termodinámicas, cinéticas, hidrodinámicas, de transporte de masa y de distribución de corriente y potencial) en el diseño de un reactor electroquímico de placas paralelas (FM01-LC) para la recuperación de cobre. Estos iones metálicos disueltos pueden ser recuperados en un metal de estado cero de oxidación, e integrarse nuevamente a los procesos, generando ahorros en materia prima y la disminución en la cantidad de agua usada durante el proceso.

Para el estudio de estas variables fue necesario conocer el efluente a tratar, para ello se realizaron estudios fisicoquímicos y termodinámicos. Inmediato a esto se encontraron las condiciones energéticas donde el depósito de cobre está limitado por difusión a través de una caracterización electroquímica del efluente.

El estudio hidrodinámico se llevó a cabo empleando estudios teóricos-experimentales del reactor electroquímico FM01-LC, mediante la simulación en estado transiente de la distribución del pulso de una sustancia que actúa como trazador y obteniendo la distribución de tiempos de residencia se validó ajustando modelos teóricos de reactores no ideales. Se obtuvieron parámetros como el coeficiente de dispersión axial a flujos volumétricos de 3, 6 y 9 litros por minuto, en estas condiciones predominan altos números de Reynolds que favorecen el transporte de masa en la electrodeposición del cobre.

Finalmente se evaluó el transporte de masa, para ello se elaboró una curva de corriente muestreada donde fue posible determinar la corriente límite (121, 139 y 148 A/m<sup>2</sup>) o las condiciones energéticas donde la recuperación selectiva de cobre es la máxima bajo condiciones estacionarias. En la zona controlada por el transporte de masa se determinó el coeficiente de transporte y se determinaron los coeficientes globales de la relación Sherwood, Reynolds y Schmidt.



Se obtuvieron condiciones energéticas y números adimensionales que permiten establecer condiciones de operación del reactor electroquímico a nivel planta piloto, estas condiciones permitirán recuperar un depósito selectivo de cobre, en los efluentes industriales es de especial interés esta selectividad debido a las aplicaciones específicas de diferentes metales a los procesos.

## ***Introducción***

Actualmente la protección al medio ambiente así como la reutilización de los recursos no renovables ha tomado un gran interés. La cantidad de agua disponible en la corteza terrestre para uso y consumo humano es limitada y la contaminación de este vital líquido ha tomado mayor importancia a través de los últimos años, por lo tanto, se ha buscado maximizar su vida útil y de igual forma reducir los contaminantes tóxicos en aguas residuales industriales. Cabe destacar la industria de la galvanoplastia, genera un gran volumen de efluentes como resultado del proceso de acabado de superficies que contienen iones metálicos en el agua como resultado de los enjuagues generados posterior a las etapas de niquelado y cobrizado. Estos efluentes contienen alta concentración de iones metálicos disueltos que pueden ser recuperados e integrados nuevamente al proceso, generando ahorros en materia prima así como la reducción en la cantidad de agua necesaria para los enjuagues, debido a la reincorporación del agua tratada a las etapas de enjuagado.

En este sentido, han surgido numerosos métodos que permiten eliminar compuestos metálicos; (a) precipitación química; (b) floculación – coagulación; y (c) intercambio iónico con la finalidad de minimizar la cantidad de contaminantes generados en las diferentes etapas de los procesos industriales.

Una alternativa para la recuperación y/o purificación de este tipo de efluentes, son las tecnologías electroquímicas, debido a que permiten la recuperación de los iones metálicos en su más valiosa forma que es el estado cero de oxidación y además no generan sub-productos que requieran tratamientos adicionales y/o almacenamiento.

El reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC) ha mostrado ser un diseño eficiente para utilizarse en varios procesos electroquímicos, tales como la electro-síntesis, la recuperación de metales y tratamiento de agua residuales. Sin embargo, para lograr un óptimo desempeño en un reactor electroquímico es necesario entender la fenomenología que toma lugar dentro del reactor, por tal motivo es necesario llevar a cabo una caracterización del reactor electroquímico.

El funcionamiento del reactor FM01-LC está determinado por: (a) las características electrocatalíticas del electrodo, (b) la distribución del potencial y corriente y (c) las características hidrodinámicas de la fase líquida (patrón de flujo y fracción de volumen de retención de líquido) y (d) el área electro-activa son particularmente importantes para la transferencia de masa de especies electro-activas del líquido a la superficie del electrodo, donde la reacción electroquímica se lleva a cabo. Una inadecuada selección del flujo de alimentación del líquido y área electro-activa en el reactor FM01-LC, con frecuencia lleva a un proceso ineficiente y poco rentable.

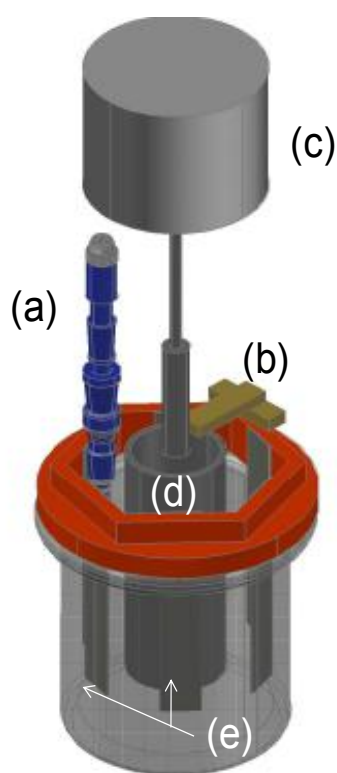
Por lo antes descrito, el contenido de este trabajo de investigación involucra; (a) el estudio de las propiedades físicas, químicas y termodinámicas de interés, cabe señalar, para facilitar el estudio y diseño del reactor en el presente trabajo se trabajó con una solución modelo emulando un efluente proveniente de la industria de la galvanoplastia (18.8mM CuSO<sub>4</sub>, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (b) una caracterización electroquímica del efluente emulado y (c) la caracterización del reactor mediante el depósito de Cu<sup>2+</sup> el cual está fuertemente vinculado con el patrón de flujo del reactor, el transporte de masa así como la distribución de corriente y potencial.

## ***1. Marco Teórico***

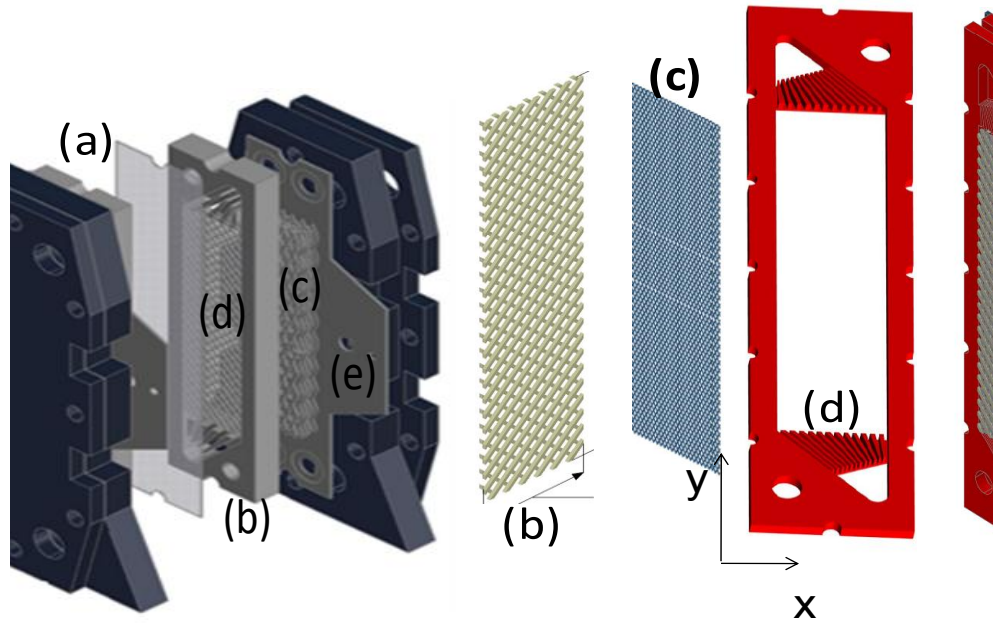
### ***1.2 Ingeniería Electroquímica***

La industria existe para eficientar el uso de los recursos y ofrecer un producto de alta calidad a bajo costo, es por ello que en general se deseará el uso de materia prima y energía a bajo costo así como tecnología que permita convertirla en el producto deseado. Ya sea en procesos de manufactura o tratamiento de efluentes, puede ser necesario un paso electrolítico el cual debe ser evaluado desde el punto de vista de ingeniería y de igual forma económicamente. En general para el diseño de un proceso electrolítico a nivel laboratorio, piloto o industrial es necesario el empleo de la ***Ingeniería Electroquímica***.

Es una materia multi-disciplinaria puesto que se deberán considerar aspectos de electroquímica fundamental, escalamiento industrial referido a la parte electroquímica y el vínculo entre ellos, “*la tecnología electroquímica*”. Un correcto entendimiento de estos factores permite diseñar, caracterizar y operar los procesos electroquímicos. El corazón de los procesos electrolíticos generalmente es el reactor electroquímico, la configuración del reactor depende principalmente de la aplicación, entre las más comunes se encuentran el reactor de cilindro rotante (**Figura 1**) y el reactor de placas paralelas (**Figura 2**).



**Figura1.** Reactor de electrodo de cilindro rotante (RCE, rotating cylindre electrode), a) Electrodo de Referencia, b) Scraper o recuperador de depósitos, c) rotor del cilindro, d) cilindro rotante, e) contraelectrodos (Eligio P. Rivero et al., 2015).



**Figura 2.** Reactor de placas paralelas, a) Contraelectrodo, b) distribuidor de flujo de neopreno, separador entre cátodo y ánodo, c) elementos para aumento de área catódica, d) promotor de turbulencia, e) electrodo de trabajo (Eligio P. Rivero et al., 2015).

## 1.2 Factores que influyen en el diseño de los reactores electroquímicos

Como se señaló en el apartado anterior, un correcto diseño y/o optimización de un proceso electroquímico requiere de conocimientos variados, y a continuación se esbozan brevemente algunos de las áreas involucradas en la parte de la ingeniería electroquímica:

### 1.2.1 Termodinámicos

Es necesario comprender los diferentes tipos de interacciones que se puedan llevar a cabo entre las especies disueltas en un líquido esto se puede llevar a cabo mediante el empleo de los *Diagramas de Zonas de Predominio* de tipo *Pourbaix* (el diagrama del sistema  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  se muestra en el capítulo 7), estos diagramas se construyen a partir de datos de equilibrio obtenidos mediante la *ecuación de Nernst* así como datos de solubilidad a diferentes potenciales de hidrogeno (pH) de las diferentes especies, estos diagramas muestran zonas donde una especie en particular es predominante y por lo tanto encontrar condiciones adecuadas para poder depositar el ion metálico.

### **1.2.2 Cinéticos**

La facilidad de recuperación del metal está limitada por los procesos que se llevan a cabo en las superficies de los electrodos y es necesario tomar en cuenta los mecanismos de depósito de las reacciones catalíticas heterogéneas debido a que la superficie que es cargada eléctricamente actúa como un catalizador.

### **1.2.3 Hidrodinámicos**

En muchos procesos a nivel laboratorio o industrial donde se llevan a cabo el movimiento de algún fluido de un punto, cuando sea de interés una homogenización adecuada de las especies y en reactores en general se debe tomar en cuenta las características del flujo. La teoría en reactores hace hincapié en los modelos ideales y no ideales y es necesaria la caracterización de flujo a través de la unidad, debido a que afecta directamente a la transferencia de masa y como consecuencia en la selectividad, rendimiento de la unidad y particularmente en los reactores electroquímicos la distribución de corriente y potencial.

### **1.2.3 Transporte de Masa**

Es de interés conocer la facilidad con la cual se lleva la especie activa del seno de la solución a la interface donde sufrirá un cambio, en electroquímica esto se lleva a cabo tomando la contribución de transporte de masa por 1) difusión, 2) convección y 3) migración.

### **1.2.5 Distribución de Corriente y Potencial**

El potencial es fuerza motriz en una reacción electroquímica determina la selectividad de la reacción y la velocidad, es necesario establecer las condiciones que favorezcan el proceso de interés y usualmente determinan las condiciones adecuadas en los reactores.

### **1.2.6 Materiales**

Usualmente los requerimientos de energía se encuentran asociados al tipo de reacción que se lleva a cabo en los electrodos del reactor electroquímico, sin embargo diferentes autores (L. Yanqing et al.,

2015; R. R: Moskalyk et al., 1999; F. F, Rivera et al., 2015) han mostrado que el uso de diversos materiales conlleva a ahorros en el costo de operación de la unidad. Es por ello que la correcta selección de materiales es parte importante en la etapa de diseño de un reactor electroquímico. Han de tomarse en cuenta factores del tipo económico y de ingeniería, esto es que el material trabajo de manera adecuada bajo las condiciones expuestas.

## ***2 Fundamentos teóricos***

Para poder describir de forma adecuada una unidad electroquímica es necesario tomar en cuenta modelos de las diferentes áreas antes mencionadas de modo que se pueda esbozar los fenómenos que se llevan a cabo durante la electrólisis.

### ***2.1 Hidrodinámica y patrones de flujo***

La descripción del patrón de flujo es esencial en el diseño de reactores, es una herramienta que permite detectar las *fallas* en la hidrodinámica o patrón de mezclado, debido a la dependencia del transporte de masa en sistemas de agitación mecánica es preciso llevar a cabo un correcto diseño de la configuración del ambiente del reactor para mejorar la conversión de productos.

### ***2.2 Estudios de transporte de momentum a través de estudio de CFD (Computational Fluid Dynamics)***

Para poder evaluar el comportamiento hidrodinámico del reactor se modelo el flujo a través de las ecuaciones de Navier – Stokes promediadas en Reynolds (Ec. 1) que toman en cuenta las fluctuaciones de velocidad promedio en el régimen turbulento.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F} \quad \text{Ec. 1}$$

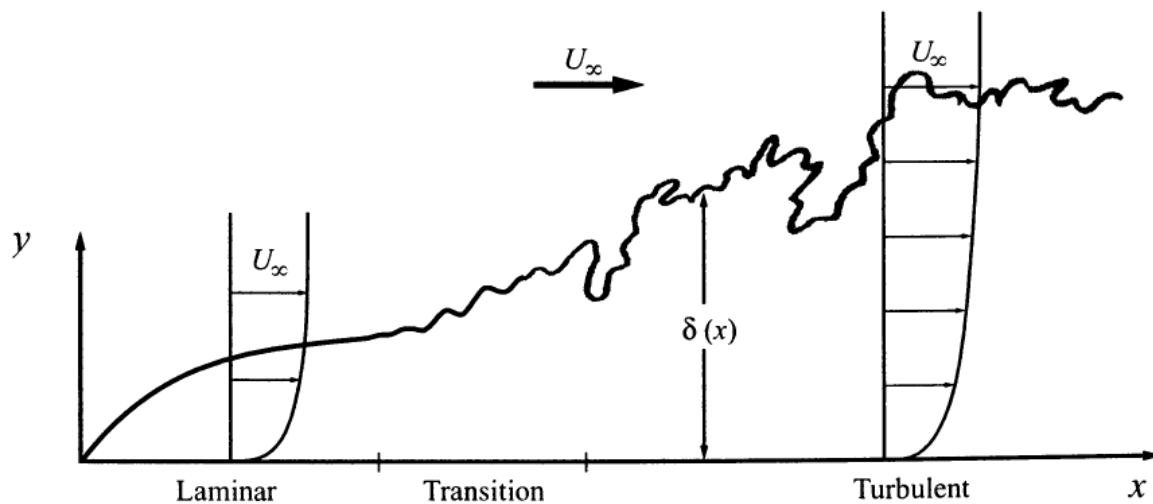
Donde  $\mathbf{u}$  es la velocidad promedio, P es la presión,  $\mu$  es la viscosidad y  $\mathbf{F}$  es una fuerza externa para el caso de estudio actual representa la gravedad debido que la disposición del flujo al reactor es descendente, los esfuerzos de Reynolds se agrupan en la viscosidad turbulenta ( $\mu_T$ ), para poder

resolver la ecuación para ello es necesario acoplar el modelo de turbulencia  $k-\varepsilon$  estándar (Ec. 2), dicho modelo toma en cuenta la energía del fluido ( $k$ ), y la velocidad con la que se disipa ( $\varepsilon$ ) debido a la interacción del fluido con las paredes del fluido y de la viscosidad del fluido.

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $C_\mu$  es la constante del modelo de turbulencia 0.09 adimensional,  $k$  la energía cinética turbulenta y  $\varepsilon$  la disipación de la energía cinética turbulenta.

El dominio donde se lleva a cabo la resolución de las ecuaciones de Navier – Stokes se encuentra delimitado por una distancia  $\delta$  de la pared, en esta región la distribución de velocidad cambia debido al como consecuencia de un cambio del régimen turbulento al de transición y finalmente viscoso, la figura 3 muestra un esquema del perfil de velocidad en la región cercana a la pared y su transición al Reynolds.



**Figura 3.** Descripción representativa de la distribución de velocidad en la región cercana a la pared (Peter S. Bernard, 2002).

Existen diferentes métodos para la resolución de la región cercana a la pared, su utilización en CFD implica una gran cantidad de tiempo de resolución así como el amplio uso de recursos



computacionales, es por esto que la descripción en este subdominio se lleva a cabo tomando en cuenta la ley de distribución universal de velocidad (R. B. Bird, 1987; Peter S. Bernard, 2002) en la región viscosa y de transición.

Esta función a la pared define la velocidad paralela a la pared y guarda relación con la distancia a la pared en unidades viscosas o adimensionales

$$u^+ = y^+ \quad \text{Ec. 3}$$

La ecuación 3 define la relación entre la distancia a la pared y la velocidad en la capa viscosa, donde:  $u^+$  es la velocidad adimensional ( $u/(\tau_{\text{wall}}/\rho)^{1/2}$ ),  $u$  es la velocidad,  $\tau_{\text{wall}}$  son los esfuerzos de corte en la pared y  $y^+$  es la distancia adimensional ( $u\rho(\tau_{\text{wall}}/\rho)^{1/2}/\mu$ ). Además se incorporan los modelos para describir la velocidad en la zona de transición (Ec. 4) y de flujo turbulento (Ec. 5).

$$u^+ = -3.05 + 5 \ln y^+ \quad \text{Ec. 4}$$

$$u^+ = 5.5 + \frac{1}{\kappa} \ln y^+ \quad \text{Ec. 5}$$

Donde las constantes son resultados obtenidos de ajustes con datos experimentales y  $\kappa$  es la constante de Von Karman. La descripción en conjunto de estos modelos ha mostrado bastante relación con resultados experimentales en una gran variedad de flujos turbulentos.

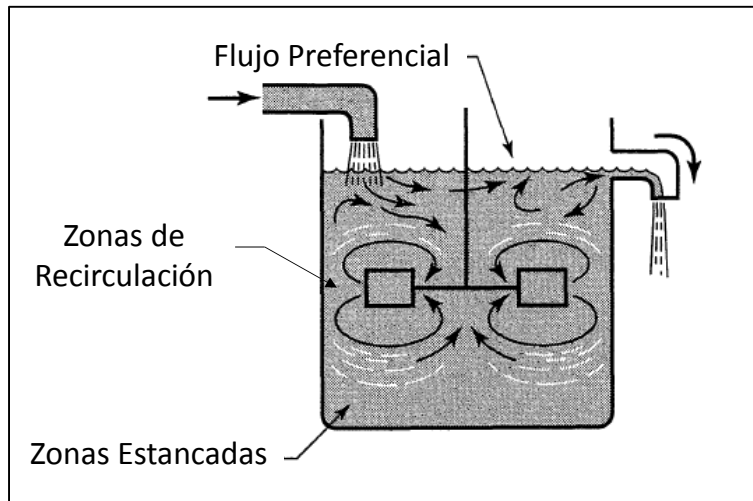
#### ***2.4 Distribución de los tiempos de residencia (DTR)***

El estudio aproximado del comportamiento del flujo dentro de un volumen de control se puede llevar a cabo mediante ajuste a modelos no ideales, estos modelos se basan tomando en cuenta los reactores ideales: a) el reactor de tanque agitado (CSTR por sus siglas en inglés, *Continuous stirred tank reactor*) y b) el reactor de flujo pistón (PFR por sus siglas en inglés, *Plug flow reactor*), sin embargo en la mayoría de las aplicaciones existen desviaciones en el patrón de mezclado de los elementos de fluido dentro del reactor, con el fin de evaluar acertadamente el efecto del patrón de flujo en el transporte

de masa es necesario evaluar factores para poder dar una aproximación certera. Los tipos de defectos más comunes encontrados en el patrón de mezclado son:

- a) Zonas de flujo preferencial
- b) Zonas de estancamiento
- c) Zonas de recirculación

Se muestran en la figura 4 una representación esquemática de dichos defectos.



**Figura 4.** Esquema general de los defectos en el patrón de flujo en una unidad de mezcla (Octave Levenspiel, 1999).

Para identificar los patrones de flujo dentro de la unidad de proceso de interés, es necesario identificar el **tiempo** que un elemento de fluido reside dentro de la unidad y dependerá de las diferentes rutas que tomen. La distribución del tiempo que reside cada elemento de fluido es monitoreado a la salida y es conocido como la “*Distribución de edades de residencia, E*” ó “*Distribución de tiempos de residencia (DTR)*”.

La distribución de edades de residencia se obtiene al medir la concentración de un trazador a la salida de la unidad cuando el flujo es constante y esta descrita por la ecuación 6:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad \text{Ec. 6}$$

Con el fin de poder comparar la distribución de tiempos de residencia de diferentes unidades de proceso, se hace una homogeneización de la distribución de edades de residencia esto se logra adimensionalizando con el tiempo de residencia promedio, obteniendo:

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:  $E(\theta)$  es la distribución de tiempos de residencia adimensional,  $\tau$  es el tiempo de residencia promedio y  $E(t)$  es la distribución de tiempos de residencia.

La función anterior se representa con respecto al tiempo adimensional, que se describe por la ecuación 8:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{Ec. 8}$$

Dónde:  $\theta$  es el tiempo adimensional,  $t$  es el tiempo en segundos y  $\tau$  es el tiempo promedio de residencia en segundos.

A continuación se describe brevemente dos modelos para describir los reactores no ideales.

#### **2.4.1 Modelo de dispersión axial**

Este modelo describe principalmente reactores cuyo patrón de mezclado se encuentra entre el flujo pistón y CSTR. El modelo de dispersión asume un factor análogo a la ley de Fick, el *coeficiente de dispersión axial o longitudinal*, este parámetro da una descripción del grado de retromezclado del fluido en la dirección del flujo. El modelo asume que la variación de la concentración es debido a la difusión molecular y convectiva. En este modelo se entiende como difusión convectiva el proceso de un transporte de masa debido a los pequeños remolinos que se presentan en régimen turbulento.

Ambos procesos involucrados en un término denominado dispersión radial. El modelo de dispersión axial resulta de aplicar un balance de masa a la unidad de control.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Ec. 9}$$

Dónde:  $c$  es la concentración instantánea en  $\text{mol/m}^3$ ,  $t$  es el tiempo en  $s$ ,  $z$  es la distancia en la dirección axial en  $m$ ,  $u$  es la velocidad promedio en  $m/s$  y  $D_{ax}$  es el coeficiente de dispersión axial  $m^2/s$ .

En la ecuación 9 se llevan a cabo diversas simplificaciones, se asume una velocidad promedio, la dispersión ocurre únicamente en la dirección axial y el coeficiente de dispersión es un valor promedio. En otras palabras, el modelo descrito por la ecuación 9 representa un “*modelo global*” del balance del trazador dentro de la unidad. En la forma adimensional obtenemos un parámetro que nos permite estimar si el reactor tiende a comportarse como flujo pistón o flujo mezclado.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left( \frac{D_{ax}}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \text{Ec. 10}$$

Dónde:  $C$  es la concentración adimensional ( $c/c_0$ ),  $\theta$  es el tiempo adimensional ( $tu/L$ ),  $Z$  es la distancia adimensional ( $z/L$ ). Y  $(D_{ax}/uL)$  es el grado de dispersión de la unidad.

#### 2.4.2 Modelo de intercambio de masa entre zonas dinámicas y estáticas

El modelo empleado es de un reactor de flujo pistón con zonas estancadas, en este modelo existen dos zonas una en flujo continuo y otra estática, existe un intercambio entre el fluido dinámico con el estático. La velocidad local de intercambio entre estas dos zonas se asume proporcional a la diferencias de concentraciones. El balance de masa se lleva a cabo realiza en ambas zonas.

$$\phi \frac{\partial C_{din}}{\partial \theta} = \left( \frac{D_{ax}}{uL} \right)_{din} \frac{\partial^2 C_{din}}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{din}}{\partial Z} - N(C_{din} - C_{est}) \quad \text{Ec. 11}$$

$$(1 - \phi) \frac{\partial C_{est}}{\partial \theta} = N(C_{est} - C_{din}) \quad \text{Ec. 12}$$

La ecuación 11 corresponde al balance de trazador de la zona dinámica y la 12 a la zona estática. Dónde:  $\varphi$  es el hold-up o relación entre el volumen ocupado por la zona dinámica del flujo y dividido entre la suma de ambos volúmenes. En el caso de la ecuación 11 el número de dispersión es únicamente tomando en cuenta la zona dinámica. N es un factor que se refiere al transporte de masa entre la zona dinámica y estática y es igual a la siguiente expresión:

$$N = \frac{k_L a_{eff} L}{u_{din}} \quad \text{Ec. 13}$$

Dónde:  $k_L a_{eff}$  es una constante de transporte de masa efectiva por unidad de área por unidad de volumen, L es la longitud en la dirección de flujo y  $u_{din}$  es la velocidad del flujo en la zona dinámica.

### 2.3 Transporte de masa

El transporte de masa en sistemas electroquímicos es una contribución que considera tres modos de transporte y se expresan mediante la ecuación de Nernst-Planck:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-D_i \nabla c_i}_I - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} c_i D_i \nabla \phi_s}_II + \underbrace{c_i \mathbf{v} + R_i}_III \quad \text{Ec. 14}$$

En primer lugar el transporte de masa por difusión se encuentra señalado en la ecuación 6 con un I. Este medio de transporte es debido a un gradiente de concentración, en reactores electroquímicos existirá un gradiente entre una superficie cargada y el *seno de la solución*.

Por otro lado el término II en la ecuación 6 representa el transporte de masa debido a la migración, es decir el movimiento de especies con carga debido a un gradiente en potencial eléctrico y mediante el cual la carga pasa a través de la solución. Finalmente el término III es el transporte de las especies debido al movimiento del fluido.

La contribución del termino II puede omitirse bajo la condición de agregar una cantidad suficiente de electrolito soporte (1M NaSO<sub>4</sub>) o sal, debido a la concentración de sal está es la especie que se mueve por efecto de campo eléctrico, esta especie es inerte en las condiciones energéticas actuales, dejando una contribución despreciable del transporte de carga a la especie electroactiva de interés. Como consecuencia la ecuación de Nernst-Planck para la especie reducida de interés (Cu<sup>2+</sup>) toma la forma de la ecuación conectivo-difusiva (Ec. 15):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\mathbf{u} \cdot \nabla C_i + \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla C_i + R_i \quad \text{Ec. 15}$$

Dónde: c<sub>i</sub> es la concentración de la especie de interés en mol/m<sup>3</sup>, D<sub>i</sub> es el coeficiente de difusión en m<sup>2</sup>/s, D<sub>i,T</sub> es el coeficiente de difusión de Eddy en m<sup>2</sup>/s, este coeficiente toma en cuenta la contribución de las turbulencias generadas por la hidrodinámica y **u** es el campo de velocidad obtenido de la resolución de las ecuaciones de Navier – Stokes. El cálculo de la difusión de Eddy se lleva a cabo utilizando el modelo de Kays-Crawford y asumiendo una analogía entre transporte de calor y masa:

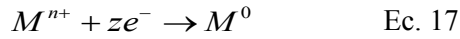
$$Sc_T = \left( \frac{1}{2Sc_{T\infty}} + \frac{0.3}{\sqrt{Sc_{T\infty}}} \frac{\mu_T}{\rho D_i} - \left( 0.3 \frac{\mu_T}{\rho D_i} \right) \left( 1 - \exp(-\rho D_i / (0.3 \mu_T \sqrt{Sc_{T\infty}})) \right) \right)^{-1} \quad \text{Ec. 16}$$

### ***3 Fenómenos involucrados en los Procesos Electroquímicos***

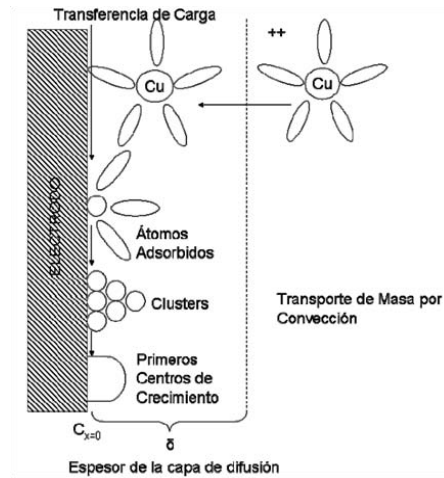
La descripción de los reactores no solo se basa en el estudio del patrón de flujo además se necesita llevar a cabo una evaluación del grado de conversión que tiene el reactor y para ello es fundamental conocer qué tipo de reacciones se lleva a cabo y cuáles son los procesos que limitan el grado de conversión de un reactivo.

En términos generales el proceso de electrodeposición en las superficies de los electrodos se basa en tres pasos fundamentales y se muestra en la figura 5:

1. Transferencia de Masa de la especie oxidada (O) del seno de la solución a la superficie del electrodo.
2. Transferencia de carga en la interface metal/solución.



3. Formación de los primeros núcleos que inician la aparición de una estructura cristalina.



**Figura 5.** Mecanismo del electrodeposito en una superficie (Allen J. Bard, 2007).

### 3.1 Transporte de Masa

El transporte de la especie del seno de la solución hacia la capa de difusión es lograda por convección, sin embargo como el depósito de una especie iónica metálica en una superficie es una reacción tipo catalítica, el reactivo tiene que alcanzar la superficie para que se pueda llevar a cabo la reacción. El primer paso involucra el transporte del reactivo hacia la superficie, sin embargo en la frontera con la superficie se desarrollan diferentes perfiles de flujo. Como se vio en la sección anterior existe una zona de flujo turbulento, una zona de transición y una zona viscosa. En esta región el transporte de masa se encuentra limitado por difusión.

$$N_{i,z} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} = \frac{D_i}{\delta} (c_{i,w} - c_i^*) = k_m (c_{i,w} - c_i^*) \quad \text{Ec. 18}$$

La ecuación 18 describe el transporte de la especie “*i*” o reactivo hacia la zona de reacción, el flux depende únicamente de la difusión a través de una capa límite ( $\delta$ ) en m/s, el espesor de la capa límite lo establecen las condiciones hidrodinámicas o intensidad turbulenta en la región cercana a la pared. La fuerza que impulsa el flux es la diferencia de concentración del reactivo en la superficie a la pared ( $c_{i,w}$ ) en mol/m<sup>3</sup> y entre aquella que corresponde al “*bulk*” de la solución ( $c_i^*$ ) en mol/m<sup>3</sup> y la velocidad con la que se transporta es el coeficiente de transferencia de masa ( $k_m$ ) en m/s.

### 3.2 Transporte de Carga

En la zona cercana a la *superficie catalítica* se lleva a cabo el proceso de transferencia de carga, o reacción electroquímica y toma la forma de la ecuación 16, la reacción electroquímica involucra el salto de un electrón al ion metálico que se encuentra ya sea adsorbido en la superficie catalítica o en las cercanías. De igual forma que las reacciones químicas, la velocidad con la que se transforma el reactivo depende de la cantidad del reactivo que se encuentra en la superficie.

$$v_{rx} = \frac{dC}{dt} = kC^n \quad \text{Ec. 19}$$

La velocidad de reacción está determinada por una constante  $y$ , esta en función de la cantidad de energía suministrada al proceso así como de las especies involucradas en la reacción. La siguiente expresión de la constante esta derivada de la ecuación de Butler-Volmer para reacciones heterogéneas (Allen J. Bard, 2007).

$$k_{red} = k_{0,red} e^{\left(\frac{-\alpha_c z F \eta_{red}}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde;  $k_{0,i}$  es la constante estándar está se refiere a la rapidez con que ocurre la reacción y es proporcional al potencial aplicado;  $\alpha_i$  es el coeficiente de transferencia este representa la fracción de energía desplazada respecto al potencial de equilibrio y está en función del perfil de energía; y  $\eta_i$  es



el sobrepotencial que está en función del potencial aplicado ( $E_{app}$ ) y el potencial de equilibrio ( $E^\circ$ ) y se describe como:  $\eta_i = E_{app} - E^\circ$ .

La selectividad de las reacciones es posible, esto se debe a los potenciales característicos donde ocurren los procesos óxido – reducción de diferentes especies, su valor varía en función de la concentración de las especies y se encuentra descrito en términos de la ecuación de Nernst:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_r} \quad \text{Ec. 21}$$

Dónde:  $E_e$  Potencial de equilibrio en V,  $E_e^0$  es el potencial estándar del par redox en V,  $R$  es la constante de los gases 8.314 J/(K\*mol),  $T$  es la temperatura en K,  $F$  es la constante de Faraday 96 485 C/mol,  $a_i$  es la actividad de las especies en la interfase y  $z$  es la carga transferida en el proceso redox.

### ***3.3 Formación de los primeros Núcleos***

Cuando esa corriente se lleva a cabo únicamente en reacciones donde hay transferencia de carga con una especie se dice que ocurre un proceso faradaico. Por otro lado existen diversos procesos que son conocidos como no faradaicos y que usan una fracción de corriente o energía, tan pronto como se genera el producto este tiende a adsorberse en la superficie requiriendo una energía adicional. Tan pronto como se deposita una fracción de producto en la superficie, el reactivo tiende a depositarse sobre esta capa de producto formada.

## ***4 Conceptos Fundamentales en los Reactores Electroquímicos***

El reactor electroquímico FM01-LC escala laboratorio o también denominado reactor de placas paralelas, consiste en dos placas conductoras separadas por un distribuidor de flujo así como aislantes que evitan la fuga de corriente. El electrolito o disolución que contiene diferentes iones es bombeado

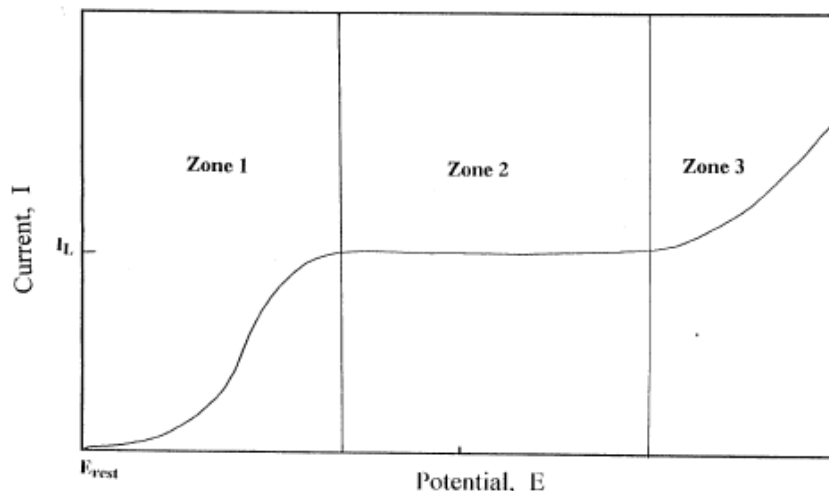
al interior donde puede contener elementos internos como son: promotores de turbulencia, electrodos estructurados, usados para mejorar el transporte de masa.

En reactores electroquímicos es posible relacionar la cantidad de producto generado directamente con la corriente suministrada mediante la ley de Faraday de la electrólisis, esto asumiendo que el 100% de la corriente se destina a esa reacción y se expresa mediante:

$$m = \frac{It}{F} \left( \frac{M}{z} \right) \quad \text{Ec. 22}$$

Dónde: m es la masa de sustancia depositada en gramos, t es el tiempo de la electrólisis en segundos, I es la corriente impuesta en Amperes, F es la constante de Faraday, M es la masa molar de la sustancia en gramo sobre mol y n es el número de electrones transferidos al ión metálico.

En los reactores se busca llevar al máximo el grado de conversión de los reactivos, el grado de conversión varía dependiendo en la operación del reactor, esto se puede atribuir a los diferentes procesos que limitan la velocidad de conversión. En reactores electroquímicos al representar la corriente como una función del potencial es posible visualizar tres zonas (Frank C. Walsh, 1993; Derek Pletcher, 1990), esto asumiendo que la corriente se relaciona directamente con la conversión del reactivo.



**Figura 6.** Curva típica de corriente vs potencial (P. Trinidad, F. Walsh et al., 1998).

En la figura 6, se manifiestan tres zonas. La zona 1 se caracteriza por el aumento de la corriente esta en función del potencial, se conoce como zona controlada por transporte de carga debido a que la velocidad del proceso depende de la transferencia de carga del electrodo a la superficie, es decir es un proceso limitado por la cinética de reacción.

El aumento de corriente de la zona 1 se extiende hasta llegar a una meseta (zona 2), esta meseta se caracteriza por: a) la concentración de la especie en el *bulk* de la solución; b) las condiciones de flujo establecidas en estado estacionario y este se asocia con la velocidad a la cual la especie alcanza la interfase y se mide en términos del coeficiente de transporte de masa.

Por último la zona 3 se asocia con la contribución de reacciones secundarias, estas reacciones requieren de un mayor potencial o energía para que se lleven a cabo y en algunos casos no corresponden a reacciones de interés.

La eficiencia en un reactor electroquímico se verifican mediante: 1) la conversión de iones de interés transformados por unidad de volumen, 2) el potencial o energía en la celda electroquímica.

El potencial de celda es un parámetro importante en la evaluación económica de los reactores electroquímicos y es un conjunto de parámetros que involucran el sobrepotencial de la reacción, la resistencia de la solución iónica, y el potencial en el electrodo (ecuación 23).

$$E_{cel} = E_{cat} + E_{an} + \eta_{cat} + \eta_{an} + iR_{Ohm} \quad \text{Ec. 23}$$

El término R de la ecuación 23 se refiere la resistencia (expresada en Ohm) de la solución iónica y este término se vuelve significativo al trabajar con alta corriente.

### ***5 Justificación del problema***

La contaminación del agua como efluente debido a actividades relacionadas con el uso de metales representa problemas ambientales, además su escasa abundancia en la naturaleza debe concernir a establecer como prioridad implementar tecnologías que permitan mejorar la sustentabilidad de estos recursos. Actualmente procesos como lixiviación, precipitación química, adsorción, filtración e intercambio iónico son implementados para eliminar estos residuos metálicos. Sin embargo en procesos como lixiviación, precipitación química y filtración se generan residuos que resultan difíciles de separar, en algunos otros casos como el intercambio iónico o adsorción los costos de regeneración para seguir recuperando metales los vuelve poco factibles.

Las tecnologías electroquímicas representan una alternativa atractiva esto es, el proceso permite recuperar los iones metálicos en su forma más valiosa, es decir en estado de oxidación cero. Por otro lado el reactivo usado para procesar los metales es la energía eléctrica que se puede considerar como un *reactivo limpio*.

Es por ello que la finalidad de este trabajo es encontrar las condiciones energéticas donde se lleva a cabo la electrodeposición del compuestos de interés, también es necesario encontrar las condiciones hidrodinámicas que favorecen el transporte de masa de la especie de interés hacia el electrodo. Esto se realizará para poder establecer las condiciones donde el reactor tiene una operación óptima.

#### ***5.1 Objetivos***

Anteriormente se destacó el uso de la electroquímica como alternativa tecnológica para el tratamiento y resolución de problemas ambientales, sin embargo es necesario determinar las características idóneas para que el proceso sea eficiente, es por ello que el objetivo principal de este trabajo es:

***“Establecer las variables delimitantes en el diseño de un reactor electroquímico de placas paralelas (FM01-LC), para la recuperación de cobre”.***

Para alcanzar el objetivo planteado en el presente estudio, la estrategia consistió de cuatro partes;

- I. Establecer un intervalo energético de acuerdo a los datos reportados donde se reducirá el ion metálico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) de acuerdo con la composición establecida en la solución modelo.
- II. Establecer las condiciones energéticas que permiten recuperar de forma selectiva la especie de interés.
- III. Establecer las condiciones hidrodinámicas que favorecen la velocidad con que se lleva a cabo el proceso, es decir, aquellas condiciones en donde el proceso este limitado por transporte de masa.

## ***5.2 Hipótesis del trabajo***

En el de diseño del reactor electroquímico FM01-LC, la descripción de las variables; (a) las características electro-catalíticas del electrodo, (b) la distribución del potencial y corriente y (c) las características hidrodinámicas de la fase líquida (patrón de flujo y fracción de volumen de retención de líquido) y (d) el área electro-activa, una adecuada selección permite un proceso eficiente en la recuperación de metales.

## ***6 Metodología***

### ***6.1 Estrategia Experimental***

De acuerdo al objetivo del apartado anterior es necesario establecer las variables que representan retos para obtener una eficiente operación del reactor electroquímico, para ello es indispensable en primer lugar llevar una caracterización del efluente: A) en una celda de microelectrólisis (medio sin agitación) y B) en la propuesta tecnológica (medio con agitación). Las características se resumen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades físicas de la solución sintética

Propiedades físicas de la solución modelo	
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	1225
pH	3.9
Viscosidad Dinámica [cP]	1.323
Viscosidad Cinemática [m <sup>2</sup> /s]	1.08E-06
<sup>a</sup> Coefficiente de Difusión [m <sup>2</sup> /s]	7.20E-10
Conductividad [S/m]	6.5
CuSO <sub>4</sub> [mM]	18.8
NaSO <sub>4</sub> [M]	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [M]	1

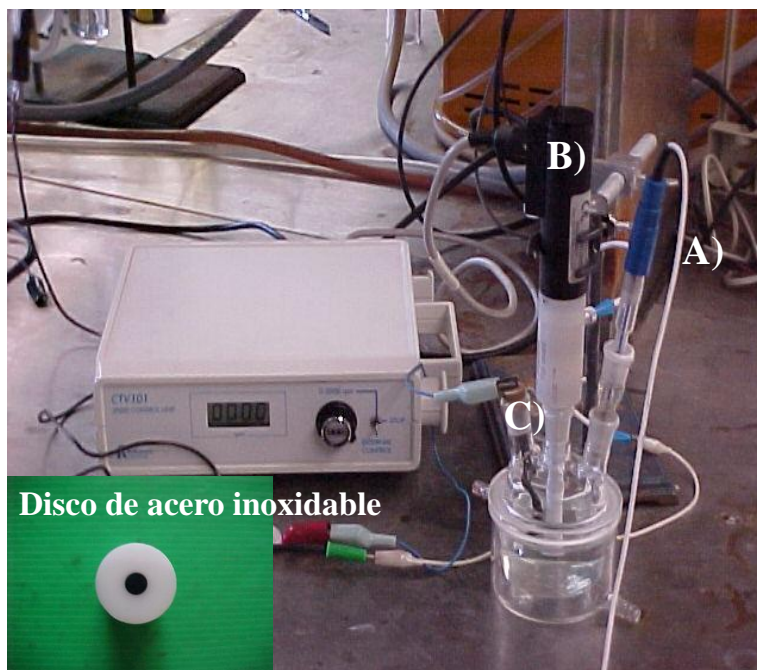
Las propiedades físicas usadas en este trabajo fueron determinadas experimentalmente la viscosidad y densidad se usaron en el modelamiento mediante CFD. El coeficiente de difusión se obtuvo de la referencia 16.

### A) Microelectrólisis

El depósito del cobre sobre un material va a depender tanto del material como de los iones en solución así como de la concentración, es por ello que es fundamental llevar a cabo una especiación electroquímica en un medio sin agitación empleando el material propuesto. Sin embargo, es de vital importancia evaluar si el material que se propone no se degrada en la solución con la que se va a trabajar, es por eso que se proponen dos técnicas en la parte de microelectrólisis.

- a) OCP (por sus siglas en inglés, *open circuit potential*) o potencial de circuito abierto
- b) Voltamperometría cíclica

En las técnicas electroquímicas es necesario el empleo de tres electrodos y una fuente externa de energía, la unidad usada como fuente de energía externa más común en laboratorios es el *Potenciostato*, el equipo marca Bio-Logic y se acopló a una interfaz mediante el uso del programa Ec-Lab v10.40 permitiendo la manipulación, esta fuente es la responsable de imponer corriente (operación en modo Galvanostático) o potencial (operación en modo Potenciostático).



**Figura 7.** Esquema de una celda de microelectrólisis: A) electrodo de referencia, B) electrodo de trabajo y C) electrodo auxiliar.

El arreglo experimental usado en la parte micro (Potencial de circuito abierto y voltamperometría cíclica) de la caracterización electroquímica se representa en la figura 7, los electrodos se numeran y mencionan algunas características:

- A) Electrodo de referencia: existe una diversa gama de electrodos de referencia, sin embargo el usado en el desarrollo de este trabajo se conforma por una solución saturada de  $K_2SO_4$  y acoplado con un conductor metálico en este caso  $HgSO_4$  de tal forma que la conductividad es elevada y no hay resistencia al paso de corriente a pesar del potencial impuesto, por lo tanto este electrodo funciona como un punto de ajuste para el control de corriente o potencial que el equipo deba realizar.
- B) Electrodo de trabajo: es un conductor metálico conectado a la fuente externa y en contacto con el conductor iónico, generalmente aquí se llevan a cabo procesos de interés.

C) Electrodo auxiliar: también conocido como contraelectrodo, es un conductor metálico y está conectado a la fuente externa de igual forma que el electrodo de trabajo de forma que se cierre el circuito.

Cabe destacar que el material empleado en el electrodo de trabajo es acero inoxidable esto debido a su alta resistencia a la corrosión lo que prolonga su vida útil y se disminuye la necesidad de sustituir el electrodo debido a daños ocasionados por su uso.

#### ***A.1) OCP***

De acuerdo al arreglo experimental antes citado, se inició el monitoreo del potencial en la interfase del electrodo de acero inoxidable sin aplicación de un potencial o corriente, este estudio se conoce como potencial de circuito abierto o corriente nula (*OCP*). Los resultados obtenidos permiten conocer cuál es el comportamiento que tiene el material cuando está expuesto a un medio en particular, es decir, si la interface metal- solución es estable químicamente.

#### ***A.2) Voltamperometría Cíclica***

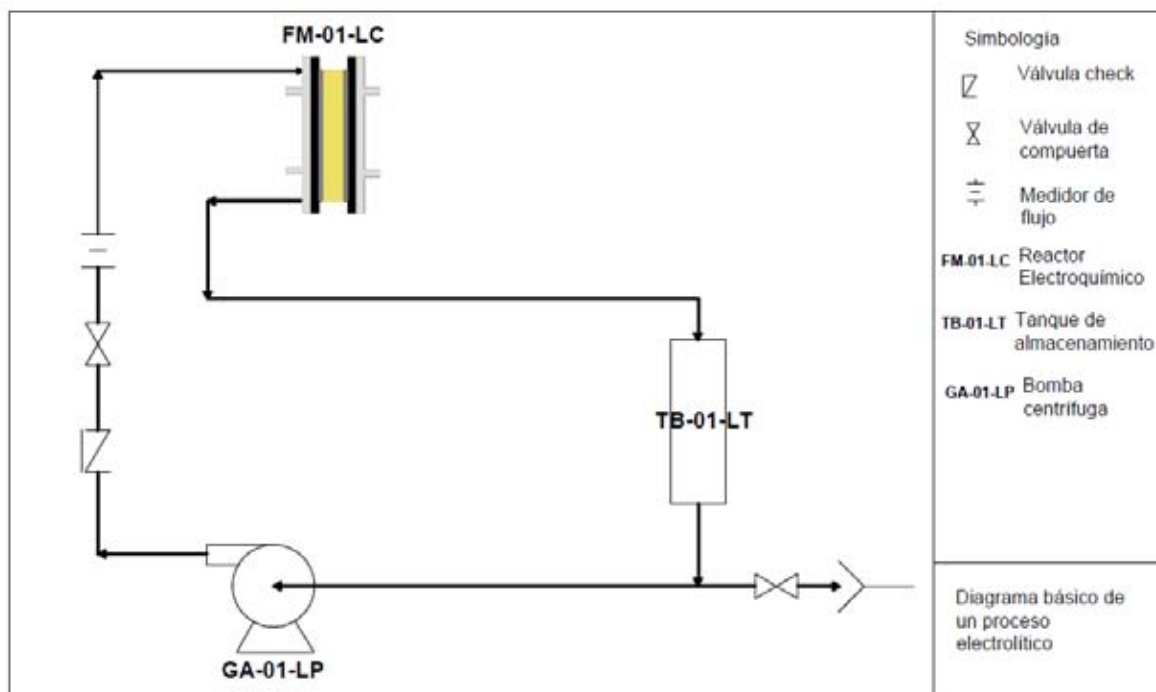
Para determinar los potenciales a los que se lleva a cabo el depósito del metal se empleó la técnica Voltamperometría cíclica, es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un potencial fijo (iniciando del *OCP*) en un determinado periodo de tiempo hasta un límite establecido o potencial de cambio (*switch potential*), posteriormente hay un cambio de dirección de potencial hasta alcanzar un segundo potencial de cambio para finalmente terminar en el *OCP*. Una vez encontrado el rango de potencial donde ocurren los procesos de reducción es posible iniciar la caracterización en el reactor FM01-LC.

### **B) Macroelectrólisis**

Ya establecidas las condiciones energéticas en la parte de microelectrólisis, de los resultados arrojados de este análisis se puede delimitar la parte macro usando el reactor FM01-LC. Para ello es necesario esbozar el sistema así como su operación. Antes de llevar a cabo cada experimento el

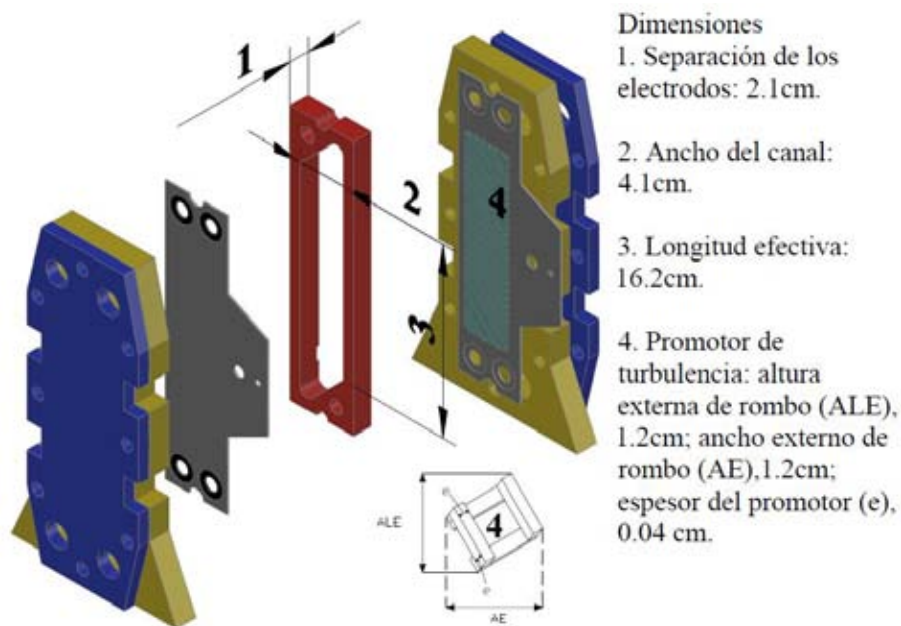


electrólito se bombeo a través del sistema sin aplicar corriente, esto para asegurar un estado estacionario del fluido dentro del reactor y de esta forma evitar contribuciones por fluctuaciones del flujo dentro del reactor. De igual forma se aseguró que el OCP estuviera en un rango razonablemente igual para cada serie de experimentos.



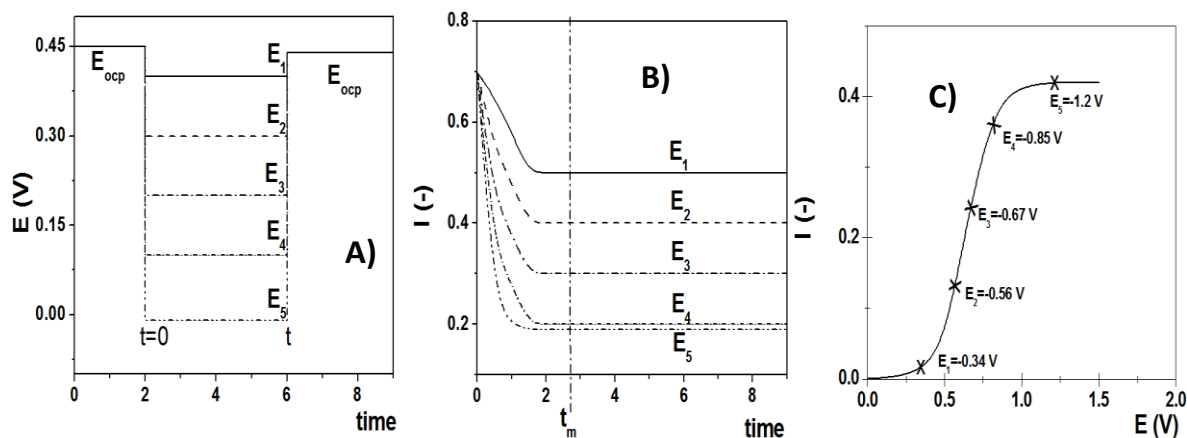
**Figura 8.** Dispositivo experimental: (1) tanque reservorio del electrólito o almacenamiento; (2) bomba centrífuga; (3) válvula; (4) rotámetro y (5) reactor electroquímico tipo Filtro Prensa.

La figura 8 muestra el sistema del reactor FM01-LC, para su uso se ha dispuesto de un tanque de balance o mezclado, el sistema de bombeo y el reactor electroquímico. Por otro lado, dimensiones como el espacio interelectródico o distancia que separa los electrodos, ancho de canal y longitud de flujo axial del reactor FM01-LC se esquematizan en la figura 9.



**Figura 9.** Reactor electroquímico FM01-LC, dimensiones características del reactor y del promotor de turbulencia (Eligio P. Rivero, 2015).

Para la obtención de los cronoamperogramas, se vinculó el Potenciostato a un amplificador de corriente y potencial (Booster VMP3B 20A/20V) marca Bio-Logic, donde el cátodo y ánodo son conectados. A través de la vinculación con una PC se obtiene los datos medidos debido a diferentes condiciones impuestas de interés.



**Figura 10.** Representación del proceso de evaluación del transporte de masa. A) Serie de potenciales aplicados, B) Respuesta en corriente a cada potencial establecido y C) Construcción de la curva de corriente muestreada.

La cronoamperometria, es una técnica la cual consiste en imponer una serie de potenciales fijos a diferentes valores ( $E_1, E_2, E_3 \dots E_n$ , figura 10A), dichos potenciales se mantiene constante durante un determinado periodo de tiempo. La respuesta en corriente se mide en función del tiempo hasta alcanzar una meseta donde el cambio en la corriente es nulo (figura 10B).

El intervalo de potencial se aplicó a diferentes condiciones de flujo, para una configuración del reactor de 5 mallas de acero inoxidable estructurado, se construyó un diagrama de corriente muestreada de la siguiente forma (figura 10C):

- Se estableció una condición de flujo en el reactor con la configuración geométrica estipulada.
- Se aplicaron pulsos de potencial (0.25 a -0.36 V vs NHE con un paso de 0.05V) y se obtuvieron diagramas similares a la figura 10B y esta reportada en la sección 7.3.2.
- Se toma el valor de corriente límite de los diagramas de la cronoamperometría a cada potencial aplicado.
- Se divide entre el área expuesta al electrolito y se grafica la densidad de corriente a cada valor de potencial.

## ***6.2 Estrategia Teórica***

### **A) Estudio Hidrodinámico**

#### ***A.1) Modelo Hidrodinámico***

Para poder validar los resultados experimentales se ha propuesto el uso de una herramienta computacional que permite obtener perfiles aproximados locales mediante la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes mediante el elemento finito. Para ello es necesario considerar una primera aproximación a la ecuación de Navier-Stokes, esto se logra promediando las ecuaciones y a consecuencia se genera un término, la viscosidad de Reynolds. Existen diversas aproximaciones para resolver esta parte de la ecuación de Navier-Stokes promediadas en Reynolds (RANS, por sus siglas

en ingles). El modelo propuesto en el trabajo es  $k-\varepsilon$  estándar, discutido en la sección 2.2. Este modelo ha probado tener efectividad en flujos turbulentos:

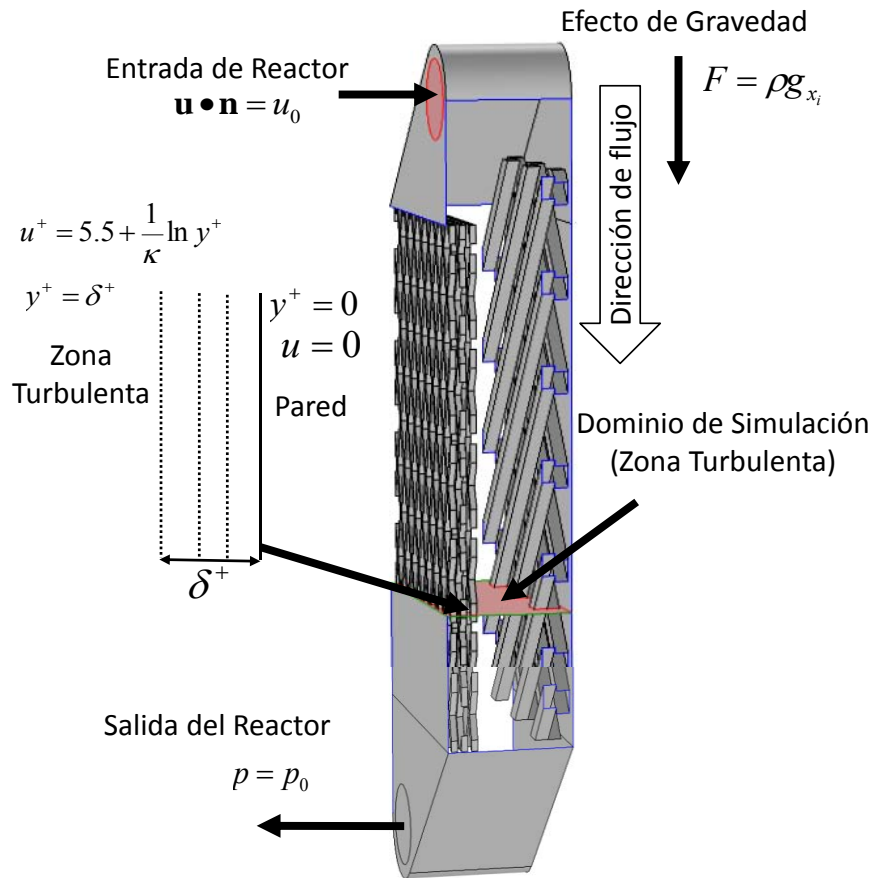
$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 2}$$

### *A.2) Condiciones a la frontera e iniciales.*

El acercamiento seguido para la resolución del modelamiento mediante el uso del elemento finito es similar al realizado experimentalmente. Por un lado, en la parte experimental se estableció la circulación a través del sistema hasta alcanzar el estadio estacionario, de igual forma la resolución de las RANS o ecuación 1 se deben de llevar a cabo en estado estacionario, dando como resultado la ecuación de RANS en estado estacionario:

$$(\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Debido a que es un proceso en estado estacionario, no se necesitan de condiciones iniciales, sin embargo se necesitan condiciones a la frontera así como establecer las condiciones de entrada y de salida- al volumen de control.



**Figura 11.** Esquema del reactor FM01-LC, mostrando las condiciones de velocidad a la pared.

La figura 11 muestra las condiciones a la frontera con la pared de acuerdo a los modelos propuestos en la sección 2.2.

### ***A.3) Estrategia Computacional***

El modelo hidrodinámico se resolvió en el dominio de la simulación, es decir a una distancia  $\delta^+$  de la pared, y de igual manera los modelos de distribución de velocidad en la pared mediante el uso de COMSOL Multiphysics® versión 4.3b. El tipo de resolvidor usado para la solución de las ecuaciones RANS fue estacionario segregado resolviendo con GMRES, de sus siglas en inglés *Generalized Minimum Residual iterative method*, es un método iterativo que permite resolver un sistema no

simétrico de ecuaciones lineales. La geometría de la figura representa el dominio de simulación, y en elemento finito es necesario dividir ese dominio en subdominios de volumen definido por las condiciones geométricas, es por ello que se lleva a cabo un “mallado” produciendo n número de elementos de tamaño promedio. La solución obtenida es almacenada de tal forma que se pueda usar para la resolución del transporte de masa.

Se realizaron simulaciones a tres condiciones de entrada: 1) 9 , 2) 6 y 3) 3 litros por minuto, sin embargo la condición inicial ( $u_0$ ) que se utilizó en el modelo de CFD fue la velocidad, los valores se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros de flujo a la entrada del reactor

Parámetros a la entrada del Reactor						
Flujo en la tubería		Velocidad en la tubería			Turbulencia	
9 LPM	0.00015 m <sup>3</sup> /s	v <sub>9</sub>	1.033	m/s	Re <sub>9</sub>	13002.85
6 LPM	0.0001 m <sup>3</sup> /s	v <sub>6</sub>	0.688	m/s	Re <sub>6</sub>	8668.57
3 LPM	0.00005 m <sup>3</sup> /s	v <sub>3</sub>	0.344	m/s	Re <sub>3</sub>	4334.28

## B) Estudio de transporte de masa

### B.1) Modelo de transporte de Masa

Para poder describir una distribución de partículas dentro de un dominio, se necesita evaluar la distribución de un trazador el cual es inyectado como un pulso a la entrada del reactor y se mide directamente a la salida.

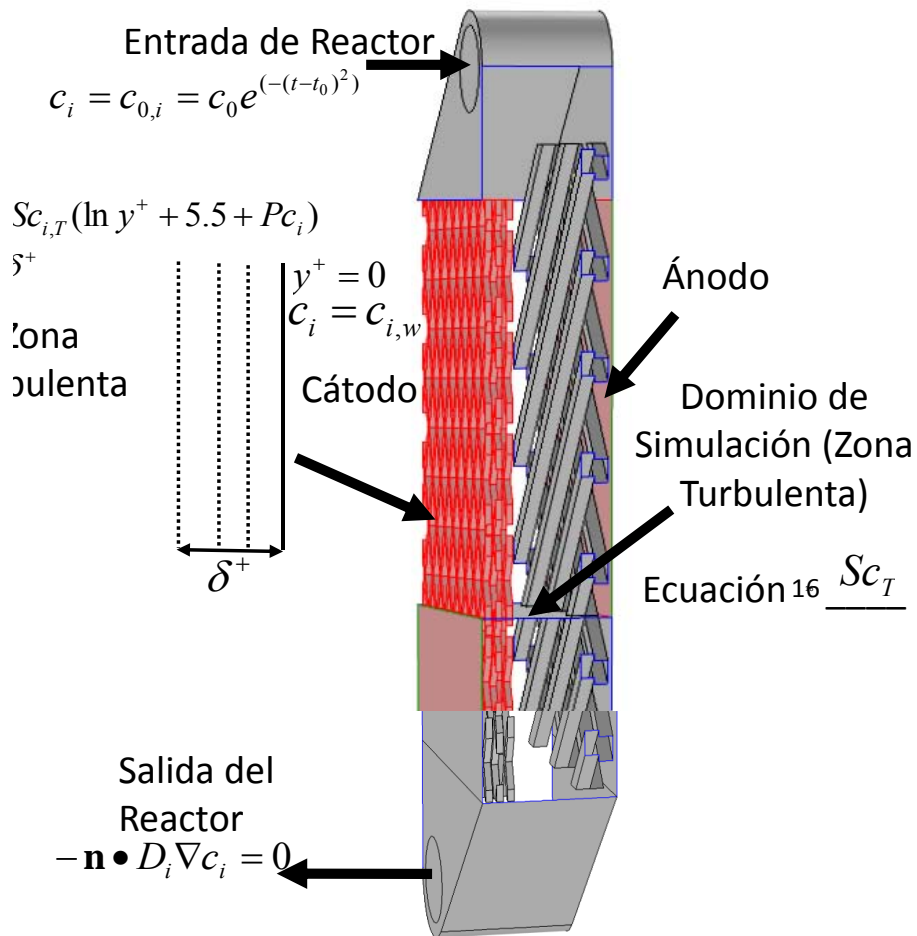
Para lograr un pulso adecuado se utiliza una función gaussiana o pulso gaussiano, esta función se aproxima a un pulso ideal y esta descrito por la siguiente función.

$$f(t) = e^{-(t-t_0)^2} \quad \text{Ec. 24}$$

Dónde  $t$  es el término dependiente del tiempo y  $t_0$  es el tiempo al cual el pulso alcanza la concentración máxima. El término de la velocidad ( $\mathbf{u}$ ) en la ecuación 7, se obtiene al acoplar el modelo resuelto y guardado de RANS de la sección anterior. Por otro lado el término  $\nabla \cdot (D_{i,T}) \nabla C_i$  es un término semejante a la viscosidad turbulenta propuesto en el modelo RANS, de igual forma bajo condiciones turbulentas existe un flujo de materia debido a la intensidad turbulenta que se encuentra asociada a los remolinos formados así como su intensidad y fluctuación, es por eso que se debe tomar en cuenta un término que englobe estos fenómenos. La difusividad turbulenta o de Eddy  $D_{i,T}$  puede ser determinado por el número de Schmidt turbulento  $Sc_T = \mu_T / (\rho D_{i,T})$ , la ecuación 16 (modelo de Kays Crawford (Peter S. Bernard, 2012)) permite calcular el Schmidt turbulento dentro del dominio y ha da ser resuelto de manera conjunta con las ecuaciones diferenciales parciales.

### ***B.2) Condiciones a la frontera e iniciales***

La resolución de la ecuación de continuidad dentro del dominio, es decir a una distancia  $\delta^+$  de la pared, por otro lado en la región cercana a la pared el acople se realiza tomando en cuenta el perfil de velocidad establecido mediante en la parte hidrodinámica además se toma en cuenta la transición de la capa viscosa a la turbulenta (termino  $Pc_i$ ).



**Figura 12.** Esquema del reactor FM01-LC, mostrando las condiciones de concentración a la pared.

Debido a que el balance del trazador es un proceso dependiente de tiempo es preciso establecer condiciones iniciales. De igual forma que en la parte experimental se establecen condiciones de flujo en estado estacionario, ya establecidas procede a inyectarse el pulso a la entrada en el reactor, como se establece en la figura 12. Se deduce que en el instante que se inyecta el trazador la no existe presencia de trazador en el dominio, dando lugar a la siguiente condición:

$$c_i(t = 0) = 0 \quad \text{Ec. 25}$$



### ***A.3) Estrategia computacional***

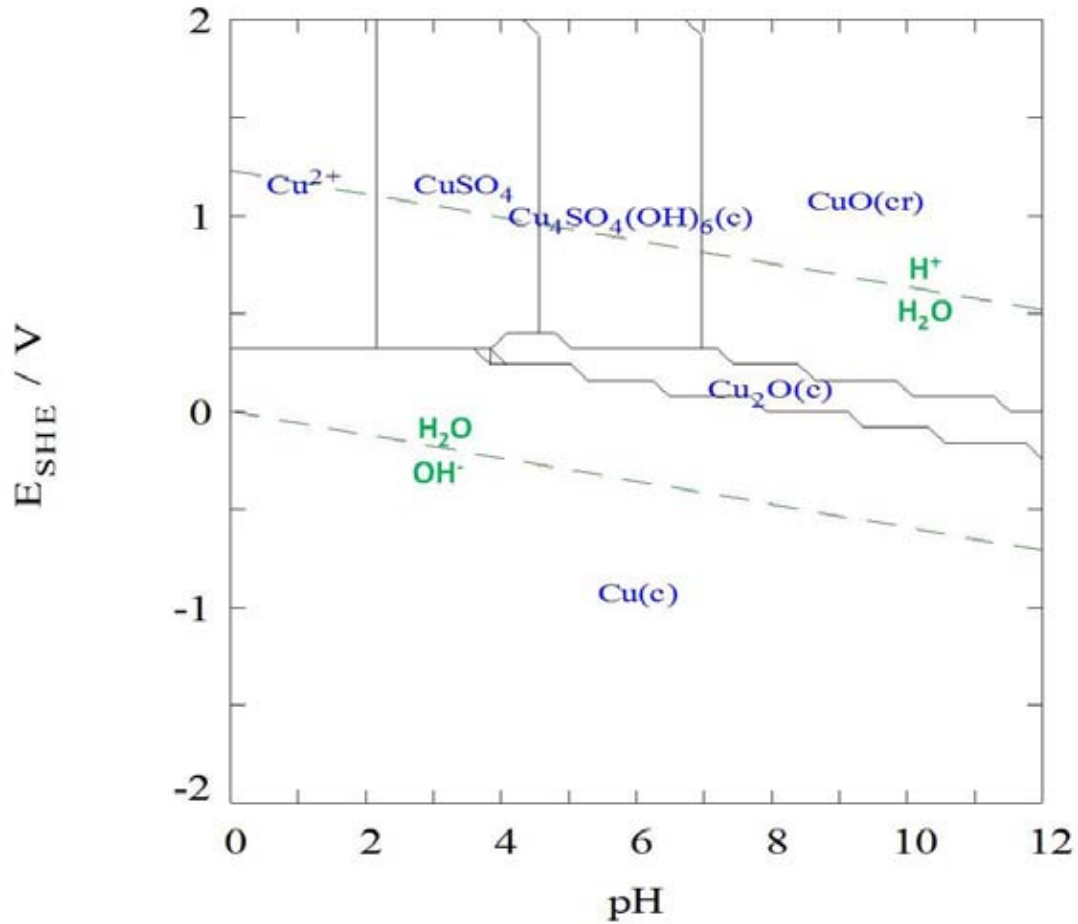
El dominio de resolución de la ecuación difusión-convección así como las ecuaciones de función a la pared y el modelo de Kays-Crawfordes el mismo al de transporte de momentum, y por lo tanto el número de elementos finitos es el mismo. Sin embargo el método empleado para la resolución de las ecuaciones de transporte de masa es en estado transiente debido a que la simulación del trazador es un proceso dependiente del tiempo.

## ***7 Resultados y Discusión***

Por lo antes expuesto y con la finalidad de diseñar un reactor electroquímico tipo filtro prensa escala laboratorio (FM01-LC), se estudiaron y se establecieron los criterio de diseño; (a) Iniciando por conocer la naturaleza del efluente a tratar, inmediato a esto se realizaron una serie de caracterizaciones con la finalidad de encontrar las condiciones de operación del reactor.

### ***7.1 Caracterización fisicoquímica y termodinámica***

A partir de las condiciones de concentración de diferentes especies es posible obtener diagramas termodinámicos, la figura 13 muestra un diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix del sistema  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . El diagrama se llevó a cabo usando el software MEDUSA, este paquete de cómputo usa las constantes de equilibrio reportadas en la literatura de las diferentes especies acuosas en solución y evalúa el predominio de cada una conforme varía el pH a una concentración fija.



**Figura 10.** Diagrama de zonas de Predominio del 18.8mM CuSO<sub>4</sub>

Este tipo de diagramas termodinámicos permiten identificar:

- (1) El equilibrio químico (líneas continuas verticales) entre diferentes especies.
- (2) El equilibrio electroquímico (líneas continuas horizontales) donde ocurren procesos oxido – reducción.
- (3) Debido a que la dilución de los metales así como su recuperación se llevan a cabo en agua como medio diluyente, es necesario tomar en cuenta la contribución del medio en la especiación, es por eso que las líneas discontinuas diagonales muestran bajo qué condiciones el medio contribuye a la generación *insitu* de iones hidroxilo o protones.

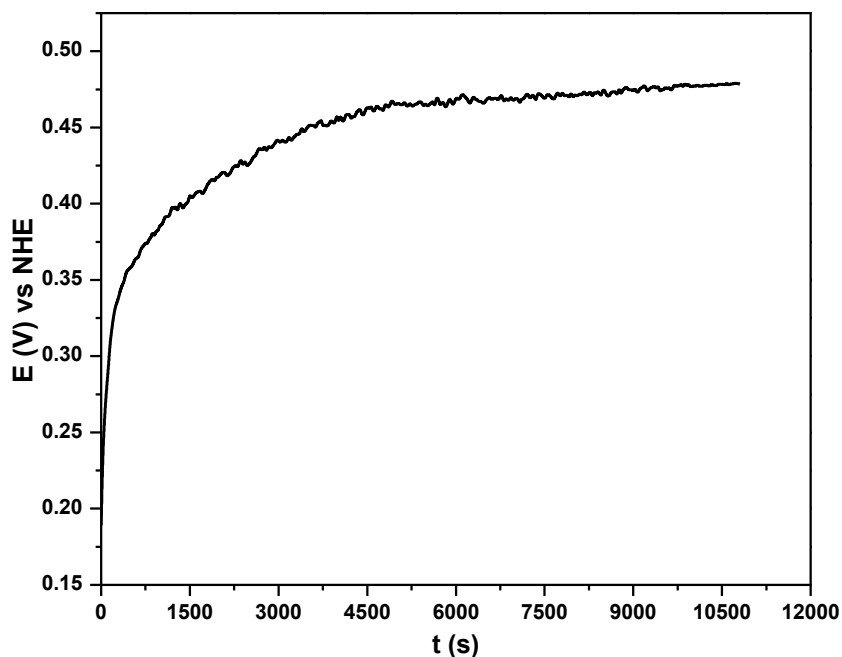
El potencial óxido – reducción termodinámico del par Cu(II)/Cu(0) de acuerdo a la figura es 0.34 V vs NHE, a esos potenciales no hay contribución por la oxidación o reducción del medio es por ello que la mayor parte de corriente registrada sería una consecuencia directa del ion metálico. Por lo tanto es preciso iniciar la caracterización electroquímica partiendo de 0.34 V vs NHE hacia la dirección de reducción o partiendo del potencial de equilibrio hacia la zona negativa del potencial.

## ***7.2 Caracterización electroquímica***

### **7.2.1 Potencial a corriente nula (OCP, por sus siglas en inglés)**

El material del cátodo es parte importante de la celda, y se deben tomar en cuenta su conductividad y estabilidad en la solución. El material empleado es el acero inoxidable, una particularidad de este material es su resistencia a la corrosión que se debe a la capa de cromo que se emplea en su construcción.

El comportamiento del acero inoxidable para protegerse de la corrosión es la formación un recubrimiento óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que adquiere como medio de protección a las condiciones bajo las que se somete. La figura 14 muestra potencial de circuito abierto del acero inoxidable S316, en una solución 18.8 mM  $\text{CuSO}_4$  pH 4 con 1M de  $\text{NaSO}_4$ .

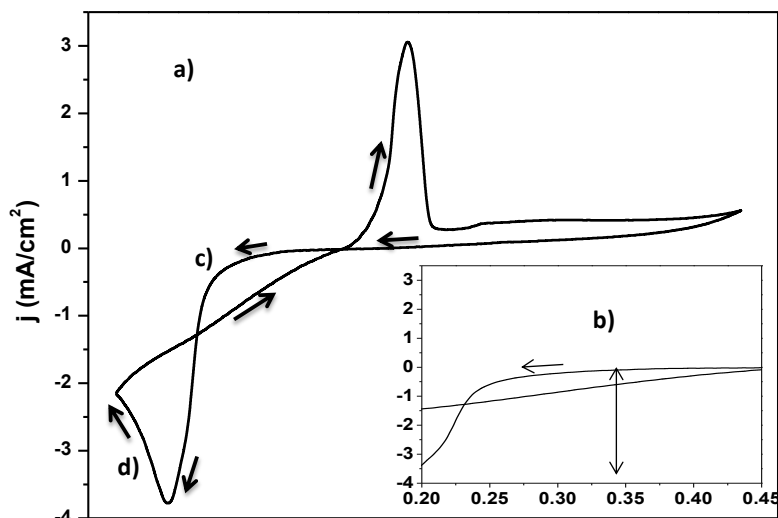


**Figura 14.** Potencial de circuito abierto (OCP) del acero inoxidable en una solución 18.8 mM  $\text{CuSO}_4$  a pH 4 con 1M  $\text{NaSO}_4$ .

Inicialmente el potencial en la superficie del electrodo es alrededor de 0.22 V, conforme progresa el tiempo de exposición del metal el OCP se hace más positivo indicando una oxidación de la interfase del metal y la solución inmediata a esta, este proceso se relaciona con la formación de la capa de óxido de cromo, posteriormente el cambio de potencial es casi nulo, de manera general en esta zona el comportamiento está asociado a las reacciones que ocurren en la interfase del metal las cuales alcanzan un punto de equilibrio. Por lo tanto el electrodo de acero inoxidable resulta adecuado para usarse en la solución sintética, debido a que la formación de la capa de óxido de cromo no pasiva el electrodo, es decir esta capa es estable.

### 7.2.2 Voltamperometría cíclica

Una vez que se ha comprobado la estabilidad del material para ser usado como electrodo de trabajo, se comienza la parte de la especiación electroquímica, para ello se realizó una voltamperometría cíclica, esta técnica consiste en aplicar un barrido de potencial (0.1 a 1.15 V vs NHE) a una velocidad de 20 mV/s (figura15).



**Figura 15.** Voltamperometría cíclica (0.1 a 1.15 V) a 20 mV/s iniciando en sentido de reducción; a) figura completa, b) acercamiento a la zona de equilibrio.

La figura 15a) muestra el voltamperograma de la solución modelo, partiendo de un potencial de circuito abierto 0.46 V vs NHE se inicia el barrido de potencial en dirección negativa, es decir la energía suministrada al electrodo permite el deposito (reducción) del ion metálico en la superficie del electrodo. La cantidad de energía suministrada al electrodo se ha fijado en mV/s, esta velocidad en particular ha sido reportada en diversos artículos debido a que ofrece la ventaja de poder observar una mayor cantidad de procesos obtenidos como respuesta en corriente.

La figura 15 b) es un acercamiento de la figura 15 a), el diagrama Pourbaix reporta un potencial de equilibrio de 0.34 V entre el par redox Cu(II)/Cu(0). A ese potencial, la respuesta en corriente es nula y es necesario aplicar un sobrepotencial para iniciar el proceso de transferencia de carga en la interfase, esto puede asociarse a la energía que hay que proporcionar a la especie para que logre iniciar la formación de los primeros aglomerados en el metal.

Posteriormente depositado el cobre en el acero inoxidable se forma una capa de cobre en donde se llevará nuevamente la reducción del cobre en solución pero a diferencia del primer proceso se requiere de menor cantidad de energía para lograr el depósito. En el inciso c) de la figura 15 a) se observa un

incremento en corriente, debido a que el potencial aplicado excede el potencial de equilibrio, la concentración del ion metálico disminuye en la interfase y la corriente registrada incrementa hasta alcanzar un valor límite o un pico de reducción y esta respuesta en corriente está asociada a la ecuación 19 por la respuesta de corriente de tipo exponencial.

A partir del pico máximo en la figura 15 a), los iones que se encontraban en la interfase se han agotado. A partir de ese instante el ion debe viajar del seno de la solución hacia la interfase, como es un proceso sin agitación, el flux del ion a la interfase depende de la difusividad de la especie y de igual forma del gradiente de concentración de acuerdo a la segunda ley de Fick que describe el cambio de concentración de la especie en un medio que no toma en cuenta la convección forzada.

$$J_i = \frac{1}{z_i F A} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) = \left( \frac{D_i}{z_i F A} \right) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 26}$$

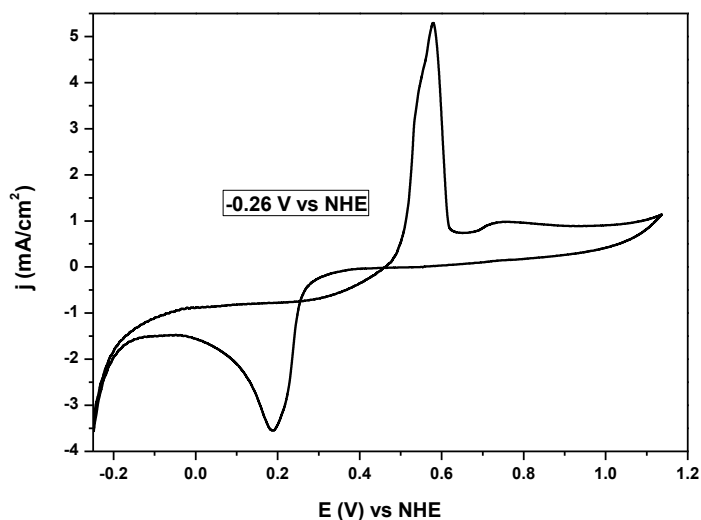
Es por esto que en la parte d) de la figura 12a) la corriente registrada disminuye a medida que aumenta el potencial, es decir el proceso está limitado por difusión. La dirección de barrido del potencial pasa de negativa a positiva en el potencial de cambio ( $E_\lambda = 0.1V$ ) aún se sigue registrando una corriente negativa puesto que se sigue reduciendo una menor cantidad. Una vez que el barrido de potencial ha sobrepasado el potencial de equilibrio reportado en el diagrama de Pourbaix (0.34 V), inicia el proceso inverso, la oxidación o redisolución del metal que se encuentra depositado en la superficie y el pico de oxidación se asocia a la oxidación del metal.

En las técnicas electro-analíticas el área bajo la curva del pico de oxidación del metal corresponde a la de reducción. Sin embargo en los diagramas obtenidos no fue así, esto se asocia a:

- I) La energía aplicada en el electrodo no se usó en la reducción del ion metálico es decir que es aprovechada por reacciones secundarias, por ejemplo reducción del agua.

- II) El metal depositado no se adsorbe uniformemente y existen zonas donde los depósitos tiene poca adherencia al electrodo y como consecuencia existen desprendimientos del depósito.

En la figura 16 muestra un voltamperograma en una ventana más amplia de potencial, como se observó en la figura 13 (diagrama de Pourbaix) a partir de potenciales negativos se presenta la reducción del medio y esta reducción aumenta de igual forma que el pH aumenta. A partir de la figura 9 se puede establecer un límite donde ocurrirán los procesos de interés, el proceso controlado por difusión en la parte de microelectrólisis abarca desde  $\sim -0.1$  V hasta 0.19 V, en la parte macro se realizaran las determinaciones necesarias en un rango cercano a este potencial puesto que no se desea la contribución de reacciones parásitas que contribuirían notablemente en la disminución de eficiencia de corriente.



**Figura 16.** Voltamperometría cíclica ( $-0.25$  a  $1.15$  V) a  $20$  mV/s iniciando en sentido de reducción.

Los diagramas anteriores muestran las condiciones energéticas bajo las cuales se manifiestan los procesos óxido – reducción esto es desde  $0.35$  V hasta  $-0.1$  V. El régimen controlado por difusión pura se puede observar que inicia a partir de  $0.25$  V y continua hasta  $-0.1$  V donde inicia las reacciones

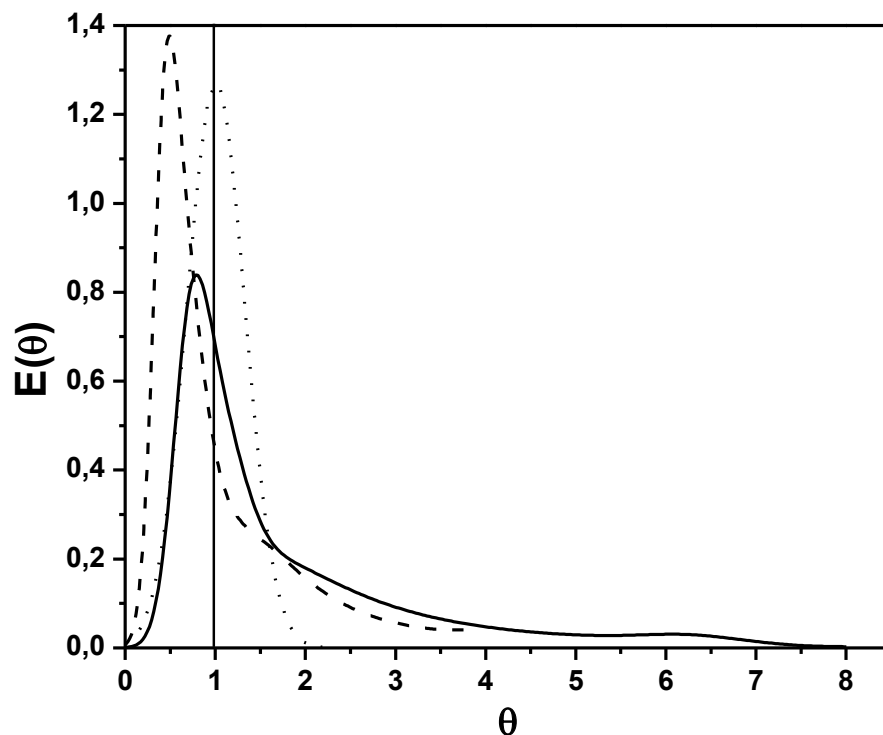
secundarias, a partir de estos resultados se llevaron a cabo los estudios en el reactor FM01 escala laboratorio.

### 7.3 Caracterización del reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC)

#### 7.3.1 Estudio teórico- experimental de la hidrodinámica del reactor

Además del comportamiento cinético en un reactor electroquímico, es necesario tomar en cuenta el efecto de la hidrodinámica en la especie de interés o el tiempo que esta especie reside dentro del reactor. De acuerdo a la literatura el PFR (reactor de flujo pistón por sus siglas en inglés) ideal tiene la mayor distribución de los elementos de fluido (pico observado de mayor intensidad) en concordancia con un tiempo adimensional igual a 1.

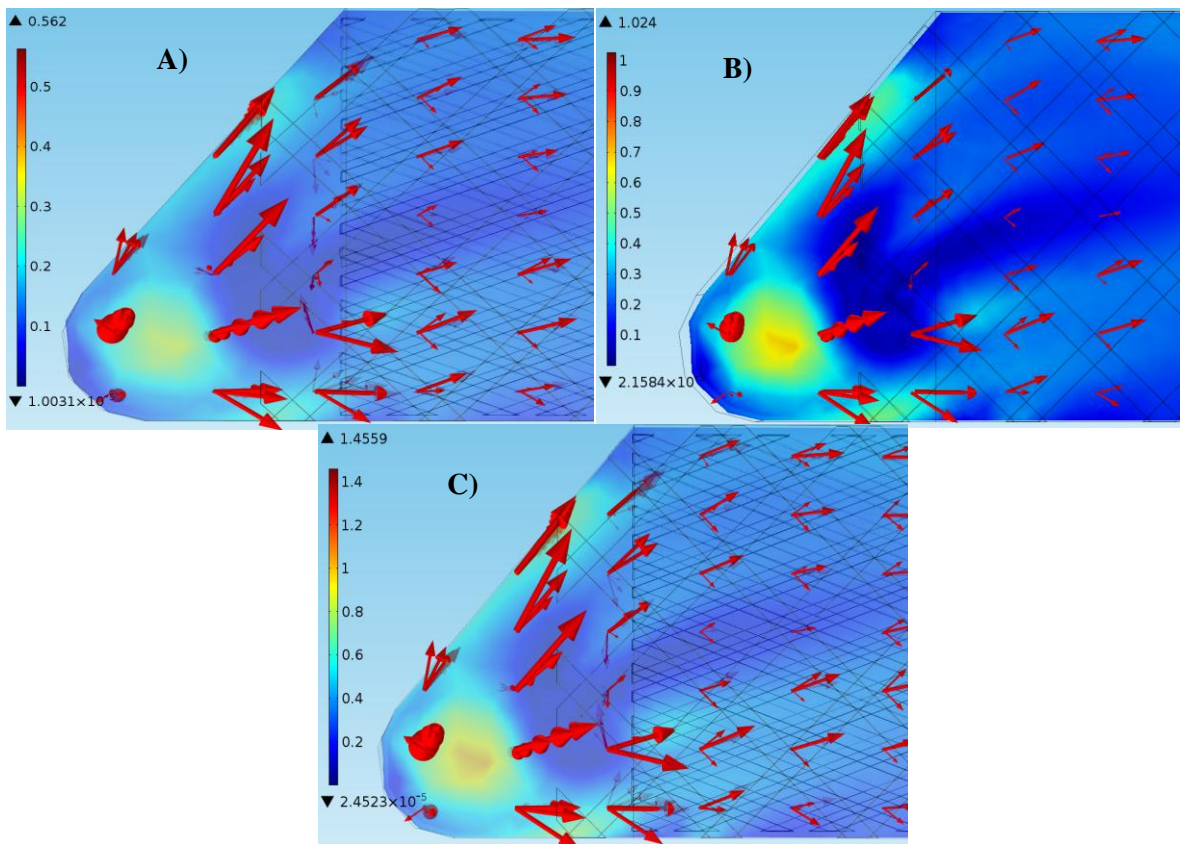
La figura 17 muestra la distribución de edades adimensionales  $E(\theta)$  en el eje de las “y” mientras en el eje de las “x” se graficó el tiempo adimensional  $\theta$ , obtenidas a partir de la distribución de tiempos de residencia (DTR).



**Figura 17.** DTRs a tres flujos obtenidos de la simulación mediante CFD, a) la línea continua representa 3 LPM, b) los trazos representan 6 LPM y c) los puntos representan 9 LPM.

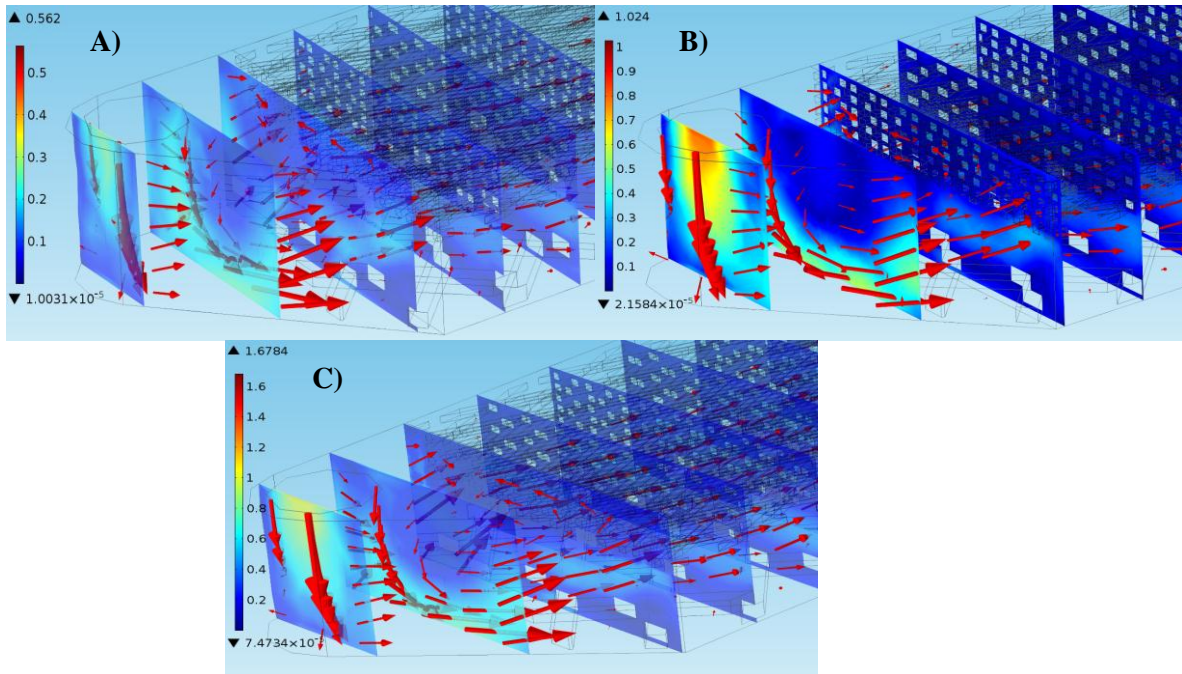


Esta distribución permite analizar los defectos de manera cualitativa del reactor contra el PFR ideal, en los tres escenarios de flujo (figura 17) se observa un desplazamiento del máximo pico, este comportamiento está asociado con zonas de flujo preferencial, es decir, que los elementos de fluido alcanzan la salida de la unidad, ya sea: 1) debido a que se generan acanalamientos o zonas de alta velocidad; 2) la distribución de los elementos de fluido no es homogénea debido a que el modelo es global y existen zonas de estancamiento que desplazan el tiempo de residencia (figura 18).



**Figura 18.** Zonas de alta y baja velocidad a la entrada del FM01-LC obtenida del estudio vía CFD, A) 3 LPM, B) 6 LPM y C) 9 LPM.

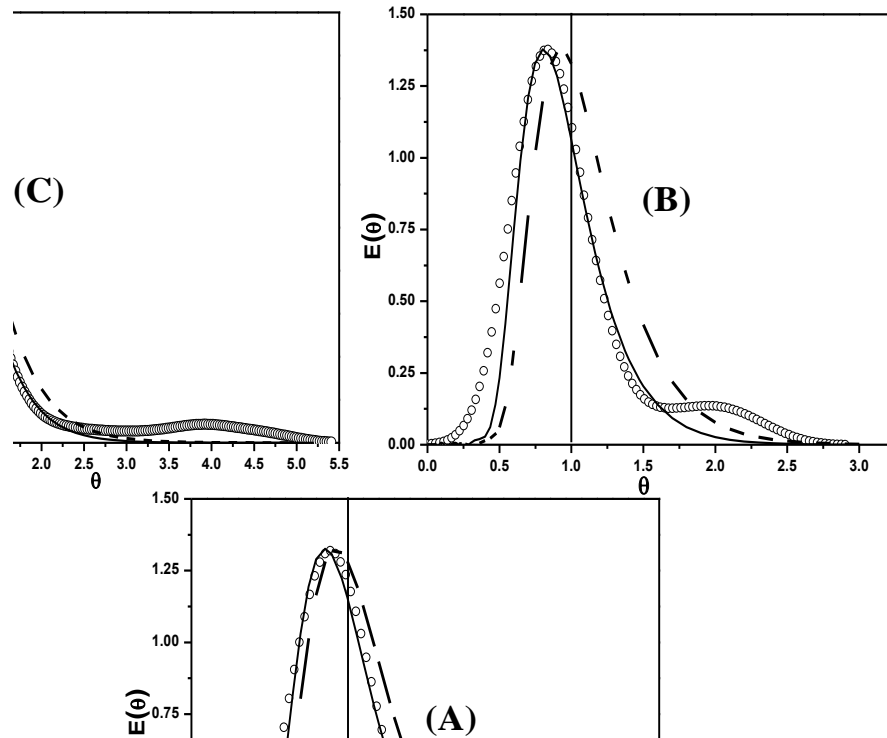
Finalmente el estudio vía CFD denota 3) zonas de recirculación, tal como se muestra en la Figura 16.



**Figura 19.** Recirculación a la entrada del FM01-LC obtenida del estudio vía CFD (esboce del vector velocidad en flechas rojas), A) 3 LPM, B) 6 LPM y C) 9 LPM.

Para los tres casos se ajustaron las curvas obtenidas experimentalmente mediante CFD con modelos globales que permiten obtener parámetros ( $D_{ax}$ ,  $N$  y  $\phi$ ) que brinden información acerca del patrón de flujo dentro del reactor con la configuración utilizada. Los resultados de los modelos propuestos en la sección 2.4 se muestran en las figura 20, se han graficado los modelo y la curva experimental.

En la figura 20, se muestra la distribución de edades adimensionales a los flujos 3, 6 y 9 LPM en la entrada del reactor, los datos experimentales se muestran mediante los círculos vacíos, los resultados del modelo ADM se representan con la línea discontinua finalmente los resultados del modelo PDE se representan mediante la línea a puntos.



**Figura 20.** Distribución de tiempos de residencia a: A) 9 LPM, B) 6 LPM y C) 3 LPM (círculos vacíos DTR experimental, línea discontinua DTR con ADM y línea continua DTR con PDE).

En la figura 20 se muestra el ajuste del modelo de flujo pistón con intercambio de zonas dinámicas y estáticas mostrando un ajuste mayor respecto al modelo ADM, esto debido a la presencia de zonas de baja y alta velocidad. Cabe resaltar que la descripción que brinda el parámetro que toma en cuenta el transporte entre dichas zonas es nulo, la desviación de la curva obtenida por el modelo y los datos experimentales es mayor y esto se puede ser debido a que no hay intercambio de transporte de masa entre dichas zonas. La curva ADM alcanza una altura semejante a la experimental con un coeficiente de dispersión en la dirección de flujo de  $0.0098 \text{ m}^2/\text{s}$ , sin embargo la DTR experimental muestra una zona de flujo preferencial.

El modelo PDE describe la pronta salida del fluido debido a zonas de alta velocidad tomando en cuenta el hold-up o distribución de zonas dinámicas y estáticas. Un aumento en el Péclet indica que el patrón de flujo se aproxima a un flujo pistón, de acuerdo con varios autores (P. Trinidad et al., 1996) al aumentar el flujo la velocidad del electrolito es capaz de llevar el reactivo con una baja dispersión, sin embargo en el presente trabajo se observa una disminución del Péclet indicando un alto grado de dispersión (T). Este grado de dispersión se puede asociar a la turbulencia en el fluido dentro del reactor y a los remolinos generados por la interacción entre el fluido y los elementos internos del reactor.

La tabla 3 muestra los valores del Péclet, se observa una relación directa con los datos experimentales: a) por un lado en la curva de 3 LPM el valor del Péclet es el mínimo, b) cuando el flujo es de 6 LPM el Péclet alcanza el valor máximo y c) finalmente en 9 LPM se observa que el Péclet disminuye. Este efecto se puede asociar al comportamiento de los tres datos experimentales en la figura 20 (B) donde el flujo de 6 LPM con el mayor valor del Péclet muestra un mayor acercamiento al flujo pistón.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos del modelamiento de las DTRs experimentales.

Flujo [LPM]	Velocidad [m/s]	Velocidad efectiva [m/s]	Coefficiente de Dispersión axial [m <sup>2</sup> /s] (10 <sup>-3</sup> )	Reynolds	Péclet	Hold-up ( $\varphi$ )
9	1.033	0.956	8.80	50,492	17.4	0.91
6	0.688	0.638	5.75	33,661	17.7	0.87
3	0.344	0.319	4.50	16,830	11.3	0.91

La tabla 4 muestra valores obtenidos (P. Trinidad et al., 1996) en un estudio de tiempos de residencia para el reactor FM01-LC, la configuración es la misma a diferencia de la disposición del flujo dentro de la unidad la cual es ascendente y a flujos menores (G.T. Lapidus-Lavine et al., 2008), en el estudio realizado por los autores se observa una dispersión axial menor y el Péclet aumenta al aumentar el flujo en concordancia con la idea de P. Trinidad y F. C. Walsh, sin embargo se observa que en el

régimen turbulento la generación de micro turbulencias contribuye a la dispersión de los elementos de fluido. De acuerdo con los autores anteriormente mencionados, el aumento en la dispersión produce desviaciones al patrón de flujo pistón y esto es válido en el régimen laminar, por otro lado la contribución de las micro turbulencias por los altos Reynolds en el régimen turbulento ayudan a homogeneizar el patrón de flujo hacia un PFR y al mismo tiempo contribuyendo a la dispersión axial mejorando las características del transporte de masa del reactor.

**Tabla 4.** Parámetros obtenidos de los modelos globales usando la misma configuración geométrica.

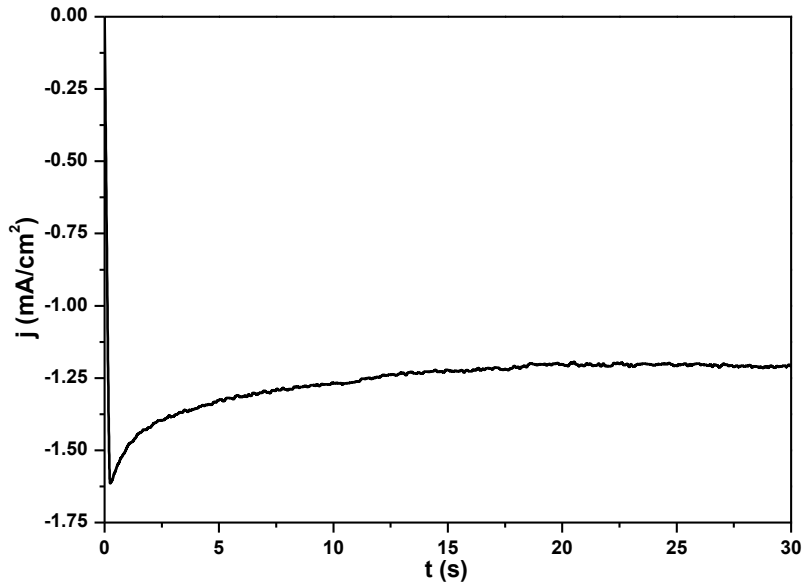
Configuración	Flujo [LPM]	Coefficiente de Dispersión axial [m <sup>2</sup> /s]	Reynolds	Péclet	Hold-up $\phi$
A	9	$8.8 \times 10^{-3}$	50 492	17.4	0.91
	6	$5.75 \times 10^{-3}$	33 661	17.7	0.87
	3	$4.5 \times 10^{-3}$	16 830	11.3	0.91
B	0.4	$3.8 \times 10^{-5}$	200	84.0	0.94
	0.3	$3.4 \times 10^{-5}$	185	70.0	0.94
	0.2	$2.75 \times 10^{-5}$	139	56.0	0.915

A: Flujo descendente y B: Flujo descendente

## 7.3.2 Discusión de resultados de transporte de masa

### 7.3.2.1 Estudio y validación del transporte de masa del reactor

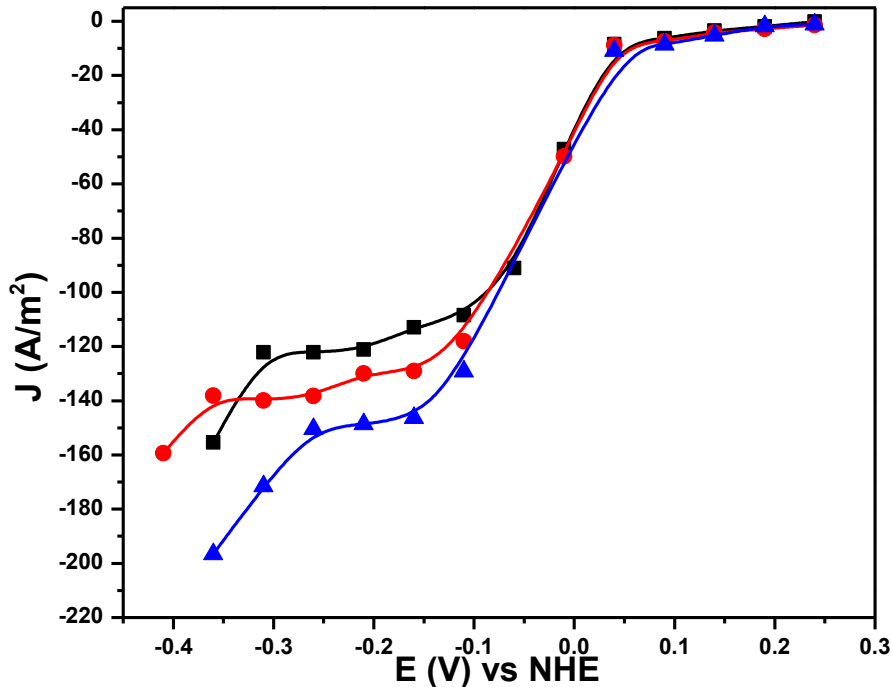
A partir de las condiciones obtenidas en la microelectrólisis y para validar el efecto del patrón de flujo de mezclado de la fase líquida en el transporte de masa, se realizaron electrólisis en el FM01-LC. Para ello se construyeron curvas de corriente muestreada a los tres flujos de recirculación (ver apartado 6.1.2) y en la ventana de potencial (0.25 a -0.36 V vs NHE) obtenida de la caracterización electroquímica vía microelectrólisis. La figura 21 se muestra la respuesta corriente en función del tiempo de electrólisis a un pulso fijo de potencial.



**Figura 21.** Densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis a un potencial fijo de  $-0.3 V$  vs NHE y a 3,6 y 9 LPM, en el reactor FM01-LC.

En la figura 21 se muestra un incremento de corriente debido a procesos en la interfase y a la formación de los primeros núcleos de cobre sobre acero, posteriormente se observa una disminución en la densidad de corriente debido a que el nuevo depósito de cobre se lleva a cabo sobre los primeros núcleos de cobre. Finalmente la renovación de especie electroactiva a la interfase, debido a la recirculación de electrolito, alcanza un estado estacionario y como consecuencia se observa una estabilización en la densidad de corriente. Cabe resaltar que un aumento en la velocidad de flujo repercutirá en la densidad de corriente obtenida en la cronoampemetría, por lo tanto se determinó este efecto para los tres flujos discutidos en el apartado 7.3.1.

La figura 22 muestra la curva de corriente muestreada, se observa el efecto de las condiciones hidrodinámicas en la densidad de corriente.



**Figura 22.** Curvas de corriente muestreada usando  $\text{CuSO}_4$  18.8 mM a un pH de 4, a) la línea con cuadros representa los resultados a 3LPM, b) la línea con círculos a 6 LPM y c) la línea con triángulos a 9LPM.

La figura 22 muestra la respuesta en densidad corriente a diferentes flujos, por un lado en un rango de potencial de 0.24 a 0.5 V vs NHE no hay un cambio significativo, esto se debe a que la velocidad de reacción en la interfase está limitada por la cinética, es decir, existe una gran cantidad de especie en la interfase la cual no se alcanza a consumir a las condiciones energéticas. Posteriormente en un rango de potencial de 0.5 a -0.15 V vs NHE la densidad de corriente aumenta favorecida por la energía en la interfase hasta visualizarse una separación entre las curvas, esta es la zona de control mixto ya que compite el transporte de masa y la cinética de la reacción.

Finalmente se muestra un incremento de corriente a partir de -0.15 V hasta alcanzar una meseta que se encuentra entre  $-0.25 < E < -0.15 \text{ V}$  aproximadamente. Esta meseta está asociada a la corriente límite donde la reacción de reducción del cobre se encuentra limitada por transporte de masa. Esto es posible debido a que la solución modelo no contiene alguna otra especie metálica que se pueda depositar de igual forma que el cobre. A diferencia de los estudios en microelectrólisis, donde el proceso está

limitado por difusión en un medio sin agitación, el estudio macro a consecuencia de la agitación se produce un desplazamiento en la zona controlada por transporte de masa.

Posterior a esta región limitada por transporte de masa se observa un aumento de la corriente asociado con la reducción del medio, esto es plausible y se confirma por el diagrama de distribución de zonas de predominio. La figura 16 muestra una ventana más amplia en el potencial de reducción, se observa que ha -0.2 V la corriente registrada está fuertemente ligada a las reacciones parasitas, por otro lado en la figura 19 el mismo efecto se alcanza a observar hasta -0.3 V. Por lo tanto, existe una diferencia la cual puede asociarse a un sobrepotencial de activación ligado a la concentración y distribución de la concentración en la superficie la cual es una consecuencia directa del patrón de flujo.

La tabla 5 muestra los valores experimentales del corriente límite así como el coeficiente de transferencia de masa obtenido a partir de la ecuación 27, y los resultados se muestran en la tabla 5:

$$k_m = \frac{J_L}{z_i F C_{i,0}} \quad \text{Ec. 27}$$

**Tabla 5.** Resultados obtenidos de las curvas de corriente muestreada.

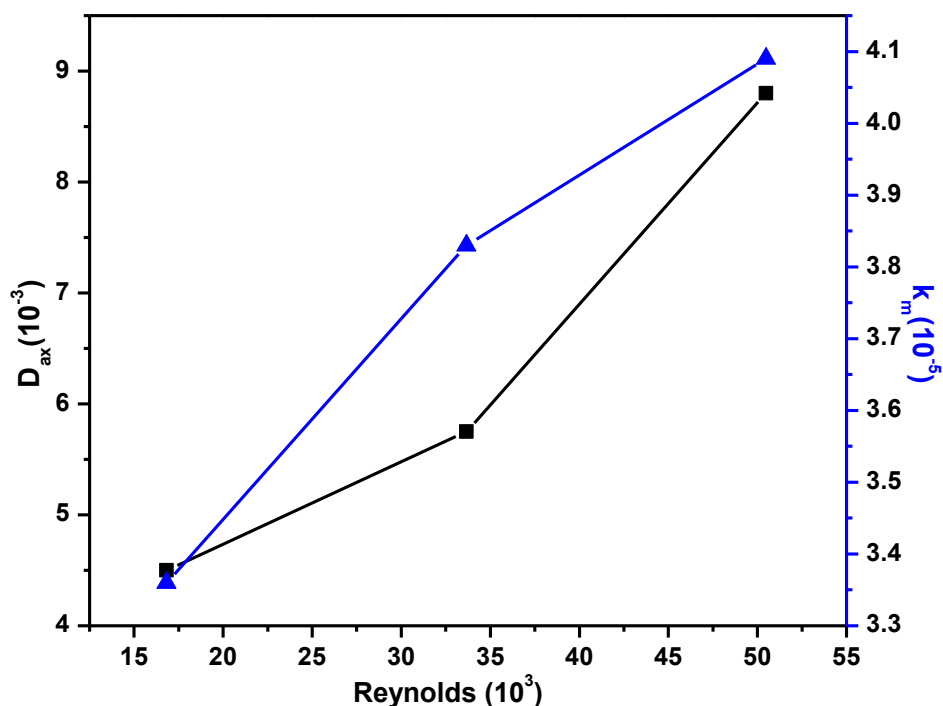
Flujo [LPM]	Corriente límite [A/m <sup>2</sup> ]	k <sub>m</sub> (10 <sup>-5</sup> ) [m/s]	Reynolds	Sherwood
3	-121.770	<b>3.360</b>	16,830	13,900
6	-139.050	<b>3.830</b>	33,661	15,900
9	-148.430	<b>4.090</b>	50,492	17,000

El rendimiento de producto que desea obtenerse es el indicador más adecuado para determinar si un proceso trabaja de manera óptima, existe el factor económico sin embargo el objeto de este trabajo es encontrar condiciones de operación óptimas y este factor no de menor importancia no se tomara en cuenta por ahora.

El rendimiento de producto está vinculado con la reacción química, transporte de masa y propiedades físicas, la ventaja de trabajar bajo control de transporte de masa es que se obtiene el mayor



rendimiento en comparación con otros factores. La orientación de este trabajo es hacia la obtención de un producto de alta pureza, el intervalo de potencial que favorece esto se observa en la figura 19 (-0.15, -0.25 V), donde la reacción preferente es la reducción de cobre.



*Figura 23. Coeficiente de transferencia de masa y coeficiente de dispersión axial*

La figura 23 muestra características referentes al grado de mezclado del fluido dentro del reactor ( $D_{ax}$ ) obtenidas en la tabla 4 y el coeficiente de transporte de masa ( $k_m$ ) de la tabla 5. Por un lado el  $D_{ax}$  tiene un aumento significativo de un Reynolds de  $33 \times 10^3$  al  $50 \times 10^3$ , sin embargo el  $k_m$  no tiene el aumento esperado de acuerdo a la tendencia. Esto se puede asociar al grado de mezcla a pesar de que el flujo es alto, el tiempo de residencia dentro del reactor es menor y esto repercute en una disminución del coeficiente de transporte de masa. En un Reynolds de  $35 \times 10^3$  la tendencia muestra un alto coeficiente de transporte de masa, el efecto de los promotores de turbulencia y mallas mejoran la velocidad con que la especie activa alcanza la superficie del electrodo así como para hacer más uniformes las condiciones de transporte de masa locales.

Con el fin de evaluar el comportamiento del reactor se ajustaron los datos obtenidos a una relación empírica que toma en cuenta números globales como son el Reynolds, Sherwood y Schmidt de la siguiente forma y permite obtener parámetros que toman en cuenta: a, la disposición geométrica de los elementos internos y b, factores relacionados con el patrón de flujo:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad \text{Ec. 28}$$

Diversos autores (Brown et al., 1993; Griffiths et al., 2005; Hammond et al., 1991; Ralph et al., 1996; Walsh, 1993) han evaluado el comportamiento del reactor FM01-LC. Resultados obtenidos permiten obtener una evaluación del reactor sin requerir una descripción local del transporte de masa.

**Tabla 6.** Tabla Comparativa de los resultados obtenidos por diversos autores para la relación propuesta en la ecuación 28

Configuración Geométrica	a	b	C	Re
FM01-LC flujo descendente ( <i>este trabajo</i> )	4.77	0.18	0.33	16 – 50 ( $10^3$ )
FM01-LC flujo ascendente, distribuidor [7]	0.617	0.489	0.33	187-1407
FM01-LC dispuesto horizontalmente, promotor [8]	0.71	0.55	0.33	500-2200
FM01-LC dispuesto horizontalmente, sin promotor [8]	0.18	0.73	0.33	500-200
Valores ideales para flujo laminar, F. Walsh [II]	2.54	0.33	0.33	<2300
Valores ideales para flujo turbulento, F. Walsh [II]	0.023	0.8	0.33	>2300
Tipo de electrodo: Cama fluidizada [8]	3.815	0.268	0.33	<20
Tipo de electrodo: Cama empacada [III]	0.32	0.66	0.33	100-10,000

Debido al uso de electrodos estructurados, se obtuvieron los valores para la correlación a partir de un Sherwood que toma en cuenta la fracción de volumen que ocupan los elementos dentro del reactor, dicho número de Sherwood es utilizado para configuraciones de reactores empacados y fluidizados reportados por Kreysa:

$$Sh = \frac{k_m \varepsilon d_p}{(1 - \varepsilon) D_{cu^{2+}}} \quad \text{Ec. 29}$$

De la ecuación 29,  $k_m$  es el coeficiente de transferencia de masa de la especie iónica del seno de la solución hacia la interfase,  $d_p$  es el diámetro equivalente de un elemento estructurado si toma como una partícula esférica, la parte del numerador representa el transporte de masa por convección y está multiplicado por  $\varepsilon$  (fracción vacía) que representa la fracción de volumen dentro del reactor disponible para el fluido, mientras la parte difusiva está relacionada con la fracción de volumen que ocupan los elementos y donde se lleva a cabo el proceso de difusión de la especie electroactiva a la interfase.

De acuerdo a datos de la literatura (Frank C. Walsh, 1993; H. Wendt, 1999) el exponente en el Reynolds esperado para reactores de que trabajan en condiciones de flujo laminar, es de 0.33, y este valor aumenta conforme aumenta el Reynolds hasta un valor ideal de 0.8. En el presente estudio el grado de turbulencia del fluido a la entrada del reactor está reportado en la tabla 6, corresponden a Reynolds de un grado de transición hasta flujo completamente turbulento. Sin embargo, numerosos trabajos que han usado este tipo de reactores muestran eficazmente manejar un exponente 1/3 sobre las propiedades hidrodinámicas.

Debido al número de elementos se espera una reducción de la velocidad y por lo tanto se calcula el Reynolds a partir de una velocidad promedio que tome en cuenta la fracción vacía ( $\varepsilon$ ), de igual forma al Sherwood, el Reynolds usado en la correlación empírica toma en cuenta en la parte convectiva la fracción de volumen disponible para el fluido y en la parte difusiva la fracción de volumen ocupado por los elementos de fluido:

$$v_{eff} = v_0 \varepsilon \quad \text{Ec. 30}$$

$$Re = \frac{v_{eff} d_p \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \eta} \quad \text{Ec. 31}$$

La correlación empírica puede tomar la forma de una correlación lineal tomando en cuenta el coeficiente 1/3 a la parte de las propiedades y toma la forma:

$$\text{Ln}\left(\frac{Sh}{Sc^{1/3}}\right) = \text{Ln}(a) + b\text{Ln}(\text{Re}) \quad \text{Ec. 32}$$

Los resultados se muestran en la tabla 6, en datos reportados por (Eligio P. Rivero et al., 2012) en condiciones de flujo ascendente sin elementos dentro del reactor electroquímico, el exponente asociados a las condiciones hidrodinámicas es mayor sobre este trabajo empero los Reynolds usados en este trabajo sean mayores, de acuerdo a con (C. J. Brown et al, 1994) el efecto de los elementos internos, usados para homogenizar la distribución de corriente, provocan una laminación del flujo entre estos elementos.

Por otro lado el coeficiente “a” es mayor respecto al obtenido con los autores (Eligio P. Rivero et al., 2012), este factor está asociado a la configuración geométrica o número de elementos internos dentro del reactor. Esto se puede confirmar comparando el trabajo (G.G. Radmila et al., 2011), los autores usaron un reactor de lecho fluidizado con una fracción de volumen del reactor disponibles para el fluido que va desde 0.392 hasta 0.462, obteniendo un valor de 3.815 para el factor “a” de la correlación en régimen laminar.

Todo este estudio da lugar a las condiciones energéticas (-0.25 a -0.15 V vsNHE) donde el proceso se encuentra controlado por transporte de masa, además se obtuvieron correlaciones adimensionales que describen la operación del reactor electroquímico FM01-LC a flujo descendente para la recuperación de cobre, la cual puede ser empleada para el escalamiento adecuado del reactor.

## ***8 Conclusiones***

El conjunto de condiciones establecidas en este estudio: a) flujo, b) número de elementos internos y material empleado, c) disposición de entrada y salida de flujo, d) así como concentración de la especie

electroactiva en el seno de la solución; dan lugar a un conjunto de variables que permiten establecer el diseño y operación adecuada del reactor electroquímico FM01-LC.

Para evaluar este conjunto de variables en este trabajo se realizaron una serie de estudios (físicoquímicos y termodinámicos, electroquímicos y estudios en reactor) de los cuales se concluye:

1. De la especiación termodinámica del par redox Cu(II)/Cu(0), se encontró un potencial característico (0.34 V vs NHE) en donde la contribución del medio es menos significativa, teóricamente en esta condición toda la energía suministrada será utilizada en el proceso de reducción de cobre y como consecuencia el proceso tiene altas eficiencias de corriente. Ya establecido el potencial de equilibrio se inició los estudios en microelectrólisis.
2. Se encontraron las condiciones energéticas (caracterización electroquímica) en una celda de tres electrodos, utilizando dos estudios: En el (1) potencial a corriente nula (OCP) se encontró que la superficie no se pasiva al exponerse al medio de trabajo, además del tiempo de inmersión en donde la superficie no cambia, es decir el tiempo en donde el potencial llega a un punto estable, esto facilitó la reproducibilidad en las técnicas voltamperométricas. De 2) la voltamperometría cíclica se encontró el intervalo de potencial (-0.1 a 0.19 V vs NHE) donde el proceso se encuentra limitado por difusión y dan pauta para llevar los estudios de macroelectrólisis en el FM01-LC.
3. Las características del transporte de masa en procesos con convección forzada están vinculados al patrón de mezclado del fluido, es por eso que antes de iniciar las electrólisis en el FM01-LC, se realizó un estudio de distribución de tiempos de residencia vía CFD. Los resultados obtenidos se ajustaron con modelos (MDA y PDE), y a 6 LPM el patrón de mezclado tiene una tendencia mayor a un PFR ideal, esto genera una mayor eficiencia de mojado entre el área activa-electrólito dando lugar a una mayor tasa de conversión.
4. Finalmente se evaluó el coeficiente de transporte de masa, el cual está vinculado con la tasa de conversión y permite decir cuál es el mejor caudal volumétrico que permite una mayor

tasa de conversión así como las condiciones energéticas para la recuperación del ión metálico en condiciones controladas por el transporte de masa. El coeficiente de transporte de masa ( $3.83 \times 10^{-5}$ ) en la figura 20 a 6 LPM (Reynolds intermedio) es el máximo valor de una tendencia de datos más adelante la tendencia de esos datos disminuye, este comportamiento se asocia a la velocidad del flujo, es mayor y el tiempo de residencia es menor dentro del reactor. Finalmente el intervalo de potencial encontrado fue, -0.25 a -0.15 V vs NHE, a estas condiciones el proceso está controlado por transporte de masa. Sin embargo, establecer esta condición energética en procesos industriales no es factible, por lo que se propone una densidad de corriente de  $-139 \text{ A/m}^2$ , donde se espera un depósito preferencial sobre el cátodo manteniendo las condiciones antes mencionadas.

5. Esta corriente límite característica permite obtener un coeficiente de transporte de masa considerando que toda la corriente está asociada con el depósito del  $\text{Cu}^{2+}$  y evaluando los parámetros de la correlación  $Sh = aRe^b Sc^c$ , los resultados obtenidos muestran que el efecto de los elementos internos generan un correlación con características laminares indicado por el coeficiente hidrodinámico, mientras el aumento en el coeficiente geométrico debido al incremento del área catódica contribuye de forma notable al transporte de masa en esta configuración.

### ***9 Perspectivas***

Finalmente la distribución de corriente y potencial quedo inconclusa debido al tiempo y recursos computacionales insuficientes, sin embargo teóricamente si el patrón de mezclado de flujo es homogéneo y el coeficiente de transporte de masa es máximo, la distribución de corriente y potencial es homogénea a lo largo del reactor electroquímico.

De igual forma será necesario evaluar las tres condiciones propuestas de flujo por medio de electrólisis con la finalidad de evaluar el decaimiento de la concentración de cobre en la solución y determinar parámetros relacionados con el consumo energético del proceso, esto permitiría tener dos

criterios de evaluación: 1) correlaciones de transporte de masa y 2) consumo energético tomando en cuenta la energía suministrada al reactor electroquímico así como la potencia de bombeo.

Estos parámetros en escala laboratorio permitirán proyectar el reactor electroquímico al nivel piloto, tomando en cuenta factores de ingeniería y económicos.

### *Nomenclatura*

Descripción	Símbolo	
Computational Fluid Dynamics	CFD	
Modelo de dispersión axial	MDA	
Modelo de intercambio de zonas dinámicas y estáticas	PDE	
Potencial de circuito abierto	OCP	
Descripción	Símbolo	Unidades
Electrodo normal de hidrógeno	NHE	V
Litros por minuto	LPM	l/min
Molaridad	M	mol/l
Campo de velocidad promedio	$\mathbf{u}$	m/s
Densidad	$\rho$	kg/m <sup>3</sup>
Presión	P	kg/m·s <sup>2</sup>
Viscosidad dinámica	$\mu$	kg/m·s
Viscosidad turbulenta	$\mu_T$	kg/m·s
Campo de fuerzas externas	$\mathbf{F}$	kg/m <sup>2</sup> ·s <sup>2</sup>
Constante del modelo k-ε estándar	$C_\mu$	1
Energía cinética turbulenta	$k$	m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
Disipación de la energía cinética turbulenta	$\varepsilon$	m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup>
Distancia adimensional a la pared	$u^+$	1
Velocidad adimensional en la región cercana a la pared	$y^+$	1
Esfuerzos de corte en la pared	$\tau_{wall}$	kg/m·s <sup>2</sup>
Distribución de residencia, en función del tiempo	$E(t)$	1
Concentración	$c$	mol/m <sup>3</sup>
Tiempo de residencia medio	$\tau$	S
Tiempo adimensional	$\theta$	1
Tiempo	$t$	S
Coefficiente de dispersión axial	$D_{ax}$	m <sup>2</sup> /s
Distancia en dirección del flujo	$z$	M
Longitud de axial	$L$	M

Concentración adimensional	$C$	1
Distancia adimensional	$Z$	1
Hold-up	$\square$	1
Factor de transporte de masa	$N$	1
Concentración adimensional en la zona dinámica	$C_{din}$	1
Concentración adimensional en la zona estática	$C_{est}$	1
Coeficiente de transporte de masa entre zonas din y est	$k_L$	m/s
Relación: área de intercambio de transporte de masa y volumen entre ambas zonas	$a_{eff}$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Velocidad en la zona dinámica	$u_{din}$	m/s
Número de electrones de la especie electroactiva	$z_i$	1
Constante universal de los gases	$R$	J/mol·K
Temperatura de la solución	$T$	K
Potencial eléctrico de la solución	$\varphi_s$	V
Termino que toma en cuenta la reacción	$R$	mol/m <sup>2</sup> ·s
Schmidth turbulento	$Sc_T$	1
Schimidth turbulento lejos de la pared	$Sc_\infty$	1
Flux molar de la especie $i$	$N_i$	mol/m <sup>2</sup> ·s
Concentración de la especie $i$ en la pared	$c_{i,w}$	mol/m <sup>3</sup>
Concentración de la especie $i$ en el seno de la solución	$c_i^*$	mol/m <sup>3</sup>
Coeficiente de transporte de masa en la región interfacial	$k_m$	m/s
Sobrepotencial de activación	$\eta$	V
Potencial estándar del par redox	$E^\circ$	V
Constante de Faraday	$F$	C/mol
Actividad de la especie $i$	$a_i$	1
Masa	$m$	Kg
Corriente	$I$	A
Peso molecular	$M$	g/mol



## ***Referencias***

### ***Libros***

- I.* Lanny D. Schmidt, “The engineering of chemical reactions”, New York, Oxford University Press, 1998.
- II.* Frank C. Walsh, “A first course in electrochemical engineering”, Great britian, Alresford Press, 1993.
- III.* H. Wendt, G. Kreysa, “Electrochemical engineering: Science and technology in chemical and other industries”, Germany, Springer, 1999.
- IV.* F. Goodridge, K. Scott, “Electrochemical process engineering: a guide to the design of electrolytic plant”, New York, Springer Science, 1995.
- V.* H. Scott Fogler, “Elements of chemical reaction engineering”, United States, Pearson education. 2005.
- VI.* W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, “Extractive metallurgy of copper”, Oxford, Elsevier Science, 2002.}
- VII.* Derek Pletcher, Frank C. Walsh, “Industrial Electrochemistry”, USA, Chapman and Hall, 1990.
- VIII.* Philip H. Rieger, “Electrochemistry”, New York, Chapman and Hall, 1994.
- IX.* Nasser Kanani, “Electroplating: Basic principles, processes and practice”, Great Britian, Elsevier, 2004.
- X.* Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, “Electrochemical methods: Fundamental and applications”, United States of America, Jhon Wiley & sons, 2001.
- XI.* A. J. bard, M. Stratmann, “Encyclopedia of Electrochemistry”, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
- XII.* J. F. Richardson, D. G. Peacock, “Chemical Engineering: Volume 3”, USA, Elsevier, 1991.
- XIII.* M. T. Oropeza Guzmán, C. Ponce de León, I. González Martínez, “Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos”, México, UAM, 2000.
- XIV.* C. E. Barrera Díaz, “Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales”, España, Editorial Reverté, 2014.

- XV. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, “Fenómenos de Transporte”, México, Reverté, 1987.
- XVI. Peter S. Bernard, Jame M. Wallace, “Turbulent Flow: Analysis, measurement and prediction”, United States of America, Jhon Wiley & Sons, 2002.
- XVII. Octave Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering”, United States of America, John Wiley & Sons, 1999.

### **Artículos**

1. F.F. Rivera, I. González, J. L. Nava, “Copper removal from an effluent generated by a plastic chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor”, *Environmental Technology*, Vol. 29, pp 817-825.
2. M. C. Díaz, F. F. Rivera, E. P. Rivero, I. González, “The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST)”, *Electrochemical Acta* Vol. 63, pp. 47-54.
3. P. Trinidad, F. Walsh, “Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR\*”, *Int. J. Engng.* Vol. 14, No. 6, pp. 431-441, 1998.
4. M. C. Díaz, F. F. Rivera, E. P. Rivero, I. González, “Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions”, *Electrochemical Acta* Vol. 56, pp. 361-371, 2010.
5. P. Trinidad, F. C. Walsh, “Hydrodynamic behavior of the FM01-LC reactor”, *Electrochemical Acta*, Vol 41, pp. 493-502, 1996.
6. G.T. Lapidus-Lavine, I. González, J.L. Nava, R. Benavides, C. Lara-Valenzuela, in: C.A. Young, P.R. Taylor, C.G. Anderson, Y. Choi (Eds.), “Hydrometallurgy: Proceedings of the Sixth International Symposium, Honoring Robert S. Shoemaker, Society for Mining, Metallurgy and Exploration”, Inc., Colorado, 2008, p. 837.

7. Eligio P. Rivero, Fernando F. Rivera, Martín R. Cruz, Elvia Mayen, Ignacio González, “Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient”, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 90, pp. 1969-1978, 2012.
8. M. Griffiths, C. Ponce de León, Frank C. Walsh, “Mass transport in the rectangular channel of a filter press electrolyzer (the FM01-LC reactor)”, *American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 51, No. 2, 2005.
9. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, D. Robinson, “Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser”, *Journal of applied electrochemistry*, Vol 24, pp. 95-106, 1994.
10. G.G. Radmila, B.V. Nevenka, “Hydrodynamics and mass transfer in heterogeneous systems”, *Advanced topics in mass transfer, InTech*, pp. 626, 2011.
11. F. J. Trujillo, T. Safinski, A. A. Adesina, “Solid-liquid mass transfer analysis in a multi-phase tank reactor containing submerged coated inclined-plates: A computational fluid dynamics approach”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, pp. 1143-1153, 2009.
12. L. Yanqing, J. Lianxing, Li Jie, Z. Shuiping, L. Xiaojun, P. Hongjian, L. Yexiang, “A novel porous Pb-Ag anode for energy-saving in zinc electrowinning Part II: preparation and pilot plant tests of large size anode”, *Hydrometallurgy*, Vol. 102, pp. 81-86, 2010.
13. R. R. Moskalyk, A. Alfantazi, A. S. Tombalakian, D. Valic, “Anode effects in electrowinning”, *Minerals engineering*, Vol. 12, pp. 65-73, 1999.
14. F. F. Rivera, C. Ponce de León, F. C. Walsh, José L. Nava, “The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: the FM01-LC flow cell”, *Electrochemical Acta*, Vol. 161, pp. 436-452, 2015.
15. F. F. Rivera, C. Ponce de León, J. L. Nava, F. C. Walsh, “The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications”, *Electrochemical Acta*, Vol. 163, pp. 338-54, 2015.

16. Eligio P. Rivero, M. R. Cruz-Díaz, Francisco J. Almazán-Ruíz, Ignacio González, “Modelling the effect of non-ideal flow pattern on tertiary current distribution in a filter-press-types electrochemical reactor for copper recovery”, *Chemical engineering research and design*, Vol. 100, pp. 422-433, 2015.
17. Fenglian Fu, Qi Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of environmental management*, Vol. 92, pp. 407-418, 2011.