

50
24.



Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE UN REACTOR
ELECTROQUIMICO EQUIPADO CON UN
ELECTRODO CILINDRICO ROTANTE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
Francisco Javier (Esquivel Fuentes



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. BAEZA REYES JOSÉ ALEJANDRO
VOCAL: PROF. CARRANCO CUEVAS ANA ISABEL
SECRETARIO: PROF. CUEVAS GARCÍA ROGELIO
1er. SUPLENTE: PROF. PÉREZ CAMACHO RICARDO
2do. SUPLENTE: PROF. CHAVEZ CASTELLANOS ÁNGEL ENRIQUE

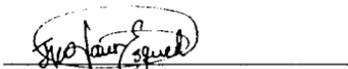
**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: LABORATORIO DE
ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA, 3E, ANEXO DE POSGRADO,
EDIFICIO "A" DE LA FACULTAD DE QUÍMICA.**

ASESOR



M en C JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SUSTENTANTE



FRANCISCO JAVIER ESQUIVEL FUENTES



AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Te quiero agradecer a ti papá y a ti mamá, porque gracias a su apoyo, comprensión y confianza he podido lograr una de mis mayores metas. La cual no habría podido lograr sin la ayuda de ustedes

A mis profesores:

Agradezco a mis profesores por la formación que me han dado, porque gracias a ellos sé lo que sé y cada uno de ellos me dio una parte de sus conocimientos

Agradezco principalmente al profesor Alejandro Baeza por su apoyo y dirección de este trabajo

A la facultad de química:

Por ser una de las escuelas que dentro de ella me forme como un profesionalista y donde viví muchos momentos buenos



DEDICATORIAS

A mis padres:

Porque ellos desean mi superación personal y ahora que he logrado una parte de ello se los quiero dedicar

A mis hermanos:

Porque son mi familia y forman una gran parte de mi vida

Quiero dedicar este trabajo a mi hermano Jorge, porque él me dio su confianza lo cual me motivo a seguir adelante

También quiero dedicar este trabajo a mi hermano Alvaro, porque existen momentos difíciles pero también existe la esperanza de seguir adelante

A mis amigos:

Porque todos sabemos que nuestras carreras son difíciles, pero gracias a su amistad mi carrera también fue agradable y satisfactoria

"GRACIAS TRUCHOS"



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	(1)
Objetivos.....	(3)
CAPITULO I ANTECEDENTES.....	(5)
- Límites máximos de contaminantes en descargas de aguas.....	(5)
- Métodos para la eliminación de metales en agua.....	(7)
- Usos y métodos de purificación del cobre.....	(10)
- Reacciones químicas y reacciones electroquímicas.....	(17)
- El reactor electroquímico.....	(19)
- Ecuaciones que gobiernan el reactor con electrodo cilíndrico rotante.....	(25)
- Métodos instrumentales para la determinación de la concentración de cobre en agua.....	(41)
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL.....	(47)
- Material, sustancias y aparatos a utilizar.....	(48)
- Método experimental.....	(49)
- Determinación de la curva de calibración.....	(49)
- Montaje del equipo.....	(49)
- Preparación de la disolución de cobre.....	(50)
- Determinación del potencial de depósito.....	(51)
- Determinación de la influencia de depósito.....	(51)
- Determinación del coeficiente de transporte de masa con operación intermitente.....	(52)
- Determinación del coeficiente de transporte de masa con operación continua.....	(53)

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	(54)
- Espectro de absorción y curva patrón para la determinación de la concentración de cobre en agua.....	(55)
- Potencial de depósito.....	(56)
- Efecto del depósito sobre el electrodo.....	(59)
- Coeficiente de transporte de masa con operación Intermitente.....	(62)
- Coeficiente de transporte de masa con operación continua.....	(86)
CAPITULO IV CONCLUSIONES	(99)
BIBLIOGRAFÍA	(101)
APÉNDICE.....	(106)



INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de las materias primas es de gran importancia, pero la manipulación y la transformación de materias primas para la obtención de productos útiles, da también como subproductos algunos residuos dañinos para el medio ambiente los cuales son considerados como contaminantes.

Una de esas sustancias es el cobre ya este puede estar presente en el agua por contacto de esta con minerales que lo contienen, en desechos minerales o en su producción. Sin embargo, es más probable que el cobre se encuentre en el agua ya que es producto de la corrosión de las tuberías de cobre o de amalgamas de cobre, o de uniones de este tipo, o debe haberse agregado deliberadamente a un depósito de agua para el control de algas dando como resultado sulfato de cobre.

A dosis relativamente importantes el cobre es un material tóxico, comunicando al agua un sabor especial, además de que los peces son especialmente sensibles a este ion, ya que el cobre elimina las sustancias capaces de oxigenar el agua y por lo tanto disminuye el oxígeno y de esta manera no se puede desarrollar la vida de los mismos.

Por lo anterior la concentración de cobre en descargas de aguas industriales esta regulado por las normas oficiales mexicanas, las cuales nos determinan cual debe de ser la concentración máxima permisible de cobre en dichas descargas. Se buscan distintos métodos y alternativas los cuales con gran eficiencia y a un bajo costo sean utilizados para el control de contaminantes. Algunos de los métodos y alternativas para el control de metales pesados en agua son:

- a) Precipitación
- b) Intercambio iónico
- c) adsorción
- d) Procesos electroquímicos

Por otra parte el cobre es una materia prima muy importante para el hombre, ya que tiene propiedades muy favorables como son; su resistencia a la corrosión, su conductividad eléctrica, su bajo costo, etc. Lo cual lo hace ser muy útil en las industrias eléctricas, en la fabricación de tuberías, en fabricación de diferentes aleaciones (latón , bronce, etc).

También se buscan nuevos métodos y dispositivos que tengan costos de inversión y operación bajos para la refinación de cobre. Algunos de los métodos que se emplean para la refinación o purificación de cobre son:

- a) Tostación.
- b) Fusión.
- c) lixiviación.
- d) Afino electrolítico.

Una de las alternativas que se presenta tanto para el control de cobre como contaminante, como para la purificación de cobre de alta pureza es la de utilizar un reactor electroquímico equipado con un electrodo cilíndrico rotante que puede trabajar intermitente o continuamente según la necesidad del proceso. Este dispositivo es una celda electroquímica, la cual contiene dos electrodos en su interior, a los cuales se les impone un potencial que por medio de él existe un depósito de cobre en el cátodo, el cátodo es de forma cilíndrica y tiene la propiedad de que puede girar, y en función de la velocidad de este giro también es la cantidad de cobre que se deposita en él.

Este dispositivo, se emplearía como un método electroquímico para la eliminación de cobre en descargas de aguas industriales, y también se emplearía como un método de afino electrolítico para la recuperación y purificación de cobre.

La caracterización de este equipo es importante ya que con esta caracterización se encuentran los parámetros y características del sistema. Haciendo la caracterización a un nivel laboratorio ya que cuando se desee realizar un escalamiento de este equipo a nivel industrial las dimensiones y forma de operar el equipo sean las más apropiadas para que su eficiencia sea alta y su costo bajo.

La caracterización de este tipo de equipos se hace por medio de correlaciones de transporte de masa, las cuales son ecuaciones empíricas complementadas con resultados experimentales.

Las correlaciones de transporte de masa son útiles en diferentes tipos de equipos ingenieriles (torres de destilación, absorción, humidificadores, etc) ya que las variables que encuentran en las correlaciones dan significado importante de la eficiencia del sistema por medio coeficientes de transporte de masa, y para el caso de un reactor electroquímico equipado con un electrodo cilíndrico rotante las correlaciones de transporte de masa relacionan el coeficiente de transporte de masa en función del giro del electrodo y de las dimensiones del electrodo (altura y diámetro del electrodo).

OBJETIVOS

- Armar un reactor a nivel laboratorio para el depósito de cobre, equipándolo con un electrodo cilíndrico rotante, el cual podrá operar intermitente o continuamente.

- Caracterizar el reactor electroquímico operando intermitentemente utilizando correlaciones de transporte de masa:

- Caracterizar el reactor electroquímico operando continuamente utilizando correlaciones de transporte de masa.

- Observar como el coeficiente de transporte de masa es función del giro del electrodo y del diámetro del electrodo cuando este opera intermitente y continuamente.

- Definir si el reactor con electrodo cilíndrico rotante es un buen dispositivo para eliminar cobre en descargas de aguas industriales.

- Definir si el reactor con electrodo cilíndrico rotante es un buen dispositivo para la recuperación de cobre de alta pureza.

CAPÍTULO I



ANTECEDENTES

LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES EN DESCARGAS DE AGUAS

El cobre es esencial en la formación de hemoglobina. Es un elemento normal en la materia viviente, presentando gran interés biológico. Entra en la composición de las enzimas ya que se encuentra en la hemocianina que es un pigmento de los moluscos y algunos crustáceos.

A dosis relativamente importante es tóxico, comunicando al agua un sabor muy especial. Entre los compuestos importantes se encuentra el sulfato de cobre que se emplea por acción bactericida, fundamentalmente se emplea para combatir algas en depósitos y piscinas que se encuentran someridas a la acción del sol, en donde es suficiente para que se ejerza su acción.

Los peces son especialmente sensibles a la acción de este ion, en especial la trucha, hay que tomar en cuenta que a veces, cuando se produce la muerte de los peces, puede no ser debido a la acción directa del ion cobre, sino al actuar este como atajada eliminando las sustancias que son capaz de oxigenar el agua y por lo tanto disminuye el nivel de oxígeno a límites en que no se puede desarrollar la vida de los mismos.

El cobre también puede estar presente en el agua por contacto de esta con minerales que contienen cobre o desechos minerales en la producción de cobre. Sin embargo, el cobre se presenta en el agua por el producto de la corrosión de las tuberías de cobre, o uniones de este tipo.

En la tabla No. 1.1 se muestran los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicio y de tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano y municipal, según la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-CCA-031-ECOL/1993¹.

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
Temperatura		40 °C (313 k)
pH (unidades de pH)	6 a 9	6 a 9
Sólidos sedimentables (mg/L)	5	10
Grasas y aceites (mg/L)	60	100
Conductividad eléctrica (microohms/cm)	5000	8000
Aluminio (mg/L)	10	20
Arsénico (mg/L)	0.5	1.0
Cadmio (mg/L)	0.5	1.0
Cianuros (mg/L)	1.0	2.0
Cobre (mg/L)	5	10
Cromo hexavalente (mg/L)	0.5	1.0
Cromo total (mg/L)	2.5	5.0
Fluoruros (mg/L)	3	6
Mercurio (mg/L)	0.01	0.02
Níquel (mg/L)	4	8
Plata (mg/L)	1.0	2.0
Plomo (mg/L)	1.0	2.0
Zinc (mg/L)	6	12
Fenoles (mg/L)	5	10
Sustancias activas al azul de metileno (mg/L)	30	60

*TABLA No. 1.1: Límites máximos permisibles
"DIARIO OFICIAL DE NORMAS MEXICANAS". Dirección general de normas.*

MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES EN AGUA

Existen diferentes métodos para la eliminación de metales en agua:

- a) Precipitación.
- b) Intercambio iónico.
- c) Adsorción.
- d) Electroquímico.

PRECIPITACIÓN

El proceso de precipitación emplea el producto de solubilidad de un compuesto que contiene un ion o radical que es considerado perjudicial y que, en consecuencia, debe ser eliminado antes de que el agua pueda ser usada, como por ejemplo la reducción de la concentración de iones de cobre por precipitación como hidróxido de cobre.

Esto se aprovecha ya que los hidróxidos de los metales son ordinariamente insolubles, y es común usar cal para precipitarlos. Sin embargo algunas veces los carbonatos o sulfuros son menos solubles que los hidróxidos de manera que también puede considerarse la precipitación de estas formas. Es probable que se presenten situaciones en que los costos justifiquen la precipitación parcial con cal para llevar al nivel de solubilidad del hidróxido seguido con un tratamiento alternativo secundario y de esta forma llegar a los límites especificados. Así la selección del reactante es la primera consideración en la precipitación de los metales pesados, la temperatura afecta la solubilidad, esto deberá considerarse en segundo lugar.

Un aspecto final en la precipitación de los metales pesados, es la formación de iones complejos que contienen amoníaco, fluoruro o cianuro junto con los metales pesados que son muy solubles y que permanecerán disueltos a menos que se pueda romper el complejo mediante un tratamiento químico¹⁴.

INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico remueve una gran cantidad de iones indeseables transfiriéndolo a un material sólido, llamado intercambiador iónico, el cual los acepta creciendo un número equivalente de una especie deseable que se encuentra almacenada en el esqueleto del intercambiador de iones. El intercambiador iónico tiene una capacidad limitada para almacenar iones en su esqueleto, llamada capacidad de intercambio, en virtud de esto, llegará finalmente saturarse con iones indeseables, entonces se lava con una solución fuertemente regeneradora que contiene la especie deseable de iones, estos sustituyen a los iones indeseables acumulados, dejando material de intercambio en condición útil. Esta operación es un proceso químico cíclico, y el ciclo completo incluye el ordinario lavado, regeneración enjuagado y servicio.

Los intercambiadores iónicos que se emplean en el acondicionamiento del agua son estructuras en forma de esqueleto que poseen muchos sitios para el intercambio iónico. Los intercambiadores con sitios cargados negativamente, son intercambiadores de cationes puesto que requieren iones cargados positivamente. Los intercambiadores de aniones tienen sitios cargados positivamente y, en consecuencia, toman iones negativos. La estructura de plástico es porosa y permeable, de modo que la partícula de intercambio iónico entera participa en el proceso.

Algunos intercambiadores son la zeólitas, materiales plásticos sintéticos, como polímeros de estireno y divinil benceno.

ADSORCIÓN

La adsorción es una adhesión física de moléculas o coloides indeseables a la superficie de un sólido, un adsorbente, sin que se lleve a cabo una reacción química. En algunos aspectos, la adsorción es semejante a la coagulación y a la floculación, un aspecto distinto es que la adsorción usa en general un sólido adsorbente, procesado especialmente para el tratamiento de agua; en la coagulación y en la floculación, el adsorbente es producido en el lugar por la reacción química con el agua, tal como el alumbre.

Los adsorbentes pueden ser materiales en forma de polvo fino, aplicados al agua en un clarificador o antes del filtro a presión. El adsorbente más común es el carbón activado que se utiliza tanto en polvo como en gránulos.

Otros adsorbentes incluyen diversas arcillas, óxido de magnesio, carbón de hueso y alúmina activada.

La adsorción es una reacción de superficie, por lo que una medida de efectividad del adsorbente se determina por medio de la superficie del adsorbente por gramo. Los adsorbentes son porosos y también es importante el tamaño del poro²⁴.

ELECTROQUÍMICOS

Los métodos electroquímicos para el tratamiento de agua se utilizan para la eliminación de iones indeseables cargados negativa o positivamente, es un proceso parecido al de intercambio iónico, sólo que en este método se aprovecha la electricidad para imponer un potencial entre dos materiales (ánodo y cátodo) en los cuales se depositará la materia indeseable.

Este proceso tiene la ventaja de ser muy selectivo y según la sustancia que se desea eliminar del agua es el potencial que se aplica en la celda electroquímica. La ventaja que presenta ante el método de intercambio iónico es que aquí la capacidad para el depósito de la sustancia indeseable es sumamente alta. La desventaja que presenta es que el costo de operación al imponer el potencial es más alto y por consiguiente se necesita mayor energía para poder desarrollar este tipo de métodos.

El lugar donde se desarrollan las reacciones electroquímicas es una celda electroquímica y el tipo de ánodos y cátodos (lugar donde se deposita el material indeseable) pueden ser de diferentes formas: simples placas paralelas, cilindros rotantes, esferas pequeñas. La utilización de diferentes tipos de electrodos se debe a la búsqueda de alternativas para que la deposición de las materias indeseables sea mayor en un menor tiempo con el fin de que los tiempos de residencia disminuyan.

USOS Y MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DEL COBRE

No cabe duda que el cobre fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre, ya que este metal tiene buenas propiedades, maleabilidad y ductibilidad que fueron aprovechadas en la antigüedad para hacer utensilios. En nuestros tiempos el cobre es un metal indispensable tanto en el hogar como en la industria.

El cobre se encuentra en estado nativo en el suelo, gracias a su nobleza electroquímica. Se puede decir que el cobre es el más barato y más común de los metales nobles, puesto que se sitúa detrás del platino, el oro y la plata. Este hecho basta para explicar su insustituibilidad en muchas aplicaciones para lo que la resistencia a la corrosión es un factor esencial.

La segunda característica importante del cobre es su conductividad eléctrica, únicamente la plata le supera ligeramente. Actualmente el 50% del consumo del cobre se debe a la industria eléctrica. Otra utilidad que se le da al cobre es el de utilizarlo para la fabricación de tuberías gracias a su resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. También el cobre se utiliza para hacer diferentes aleaciones (latones, bronzes, cuproaluminios, cuproníquel, etc), los cuales son materiales que presentan resistencia mecánica y son utilizados para realizar diferentes utensilios (botas, tubos, artesanías decorativas, etc). Otra utilidad que se le ha dado al cobre es el de utilizarlo como un material para realizar objetos artísticos y decorativos ya que tiene un bonito color y su maleabilidad permite que se efectúen dichos trabajos.

Algunas de las propiedades de este metal se muestran en la siguiente tabla:

<i>PROPIEDADES DEL COBRE</i>	
peso atómico	63.57
peso específico	8.94
punto de fusión	1083 C
punto de ebullición	2567 C
coeficiente de expansión lineal	$1.42 \cdot 10^{-6} / C$
conductividad térmica	0.923 cal/cm/c/s
resistencia específica	1.683 microohms
dureza (escala de Mohs)	3.0
Calor de fusión	50.6 cal/gr
Calor específico	0.0918 cal/gr/C

TABLA No. 1.2: propiedades del cobre

"MIALS DICCIONARIO DE QUÍMICA", editorial Alhambra, España 1989, pag 273.

En la tabla No. 1.3 se presentan las reservas de cobre de algunos países y en la figura 1.1 se puede observar que la producción de cobre va aumentando con el tiempo debido a su demanda.

RESERVAS	
AMÉRICA DEL NOROCCIDENTE	
Estados Unidos	57,000,000
Canadá	17,000,000
México	17,000,000
Otros	1,000,000
SUR AMÉRICA	50,000,000
ÁFRICA	60,000,000
ASIA	25,000,000
OCEANÍA	15,000,000
TOTAL	340,000,000

TABLE No. 1.3. Reservas de cobre en toneladas
 ENCICLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", Kirk - Othmer, editorial John Wiley, Vol 7,
 1993, pag 17.

PRODUCCION MUNDIAL DE COPPER

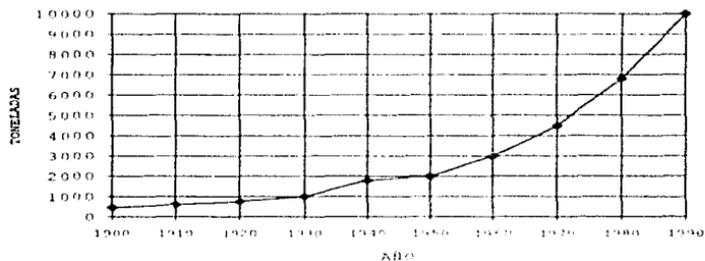


FIGURA No. 1.1 Producción mundial de cobre
 "Metals Handbook", ASTM International, tercera edición, vol 2, pag 239.

Las menas* de cobre se dividen en tres tipos³:

- 1.- Menas negativas; son minerales de cobre negativo.
- 2.- Menas oxidadas; son minerales cerca de la superficie.
- 3.- Menas sulfuradas; son minerales de mezclas complejas.

Principalmente el cobre que se extrae de minas se compone en su mayor parte de sulfuro de cobre, pero también de cantidades apreciables que contienen hierro, arsénico y metales preciosos.

Los métodos para la purificación o refinación de cobre son dos⁴:

- (I) MÉTODOS PIROMETALÚRGICOS (VÍA SECA): Tostación, Fusión.
- (II) MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS (VÍA HÚMEDA): Lixiviación, Electrofítico.

MÉTODOS PIROMETALÚRGICOS

TOSTACIÓN

La tostación se realiza pasando los gases oxidantes calientes a través del concentrado para convertir parte del sulfuro de cobre en óxido de cobre. El concentrado tostado se funde en un horno de reverbero, para producir la mata, que es una mezcla de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro. En este proceso se elimina el resto de la ganga como escoria, el eje fundido se convierte a continuación en cobre y escoria rica en hierro soplando aire a través de él. Como el cobre "blister" obtenido de esta manera contiene un 2% de impurezas, el cobre fundido se afina en un horno de fusión. En este proceso la mayor parte de las impurezas y una parte de cobre se oxida primero, y después el cobre oxidado se reduce a cobre metálico por pertigado⁴.

El proceso de pertigado consiste en introducir varas de madera verde en baño y dejar que los gases producidos reduzcan el óxido de cobre. Cuando el contenido de oxígeno del baño se ha reducido a 0,05% el metal está en condiciones de ser colado como cobre "tough-pitch" que todavía tiene

* MENA: Mineral que se extrae de las minas antes de limpiarse.

0.6% de impurezas. Aunque el cobre "tough-pitch" se emplea en la industria, la mayor parte se refina por un método electrolítico, con un cobre del 99.95% de pureza.

FUSIÓN

En el método de fusión las menas se reducen fácilmente en un horno o cuba con carbono y oxígeno para dar "cobre negro" con un 95 a un 99% de cobre, la ganga de la mena se trata con un fundente para dar una escoria adecuada para separar la mayor parte de las impurezas. El cobre que se obtiene así está muy contaminado con azufre, antimonio, arsénico, metales preciosos y no puede emplearse en la industria directamente.

El cobre y la escoria fundidos se reúnen en el crisol del horno, donde, debido a su menor peso específico se refina el cobre intermitentemente, para que después se funda en lingotes y se envía a una refinera para una mayor purificación.

MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS

LIXIVIACIÓN

El método de lixiviación es un método húmedo para la recuperación de cobre por medio de un disolvente adecuada que no ataca a la ganga o material residual. A continuación el material puede separarse por precipitación de la solución en forma relativamente pura; en este tipo de métodos se emplean equipos como bombas y transportadores que son baratos y de más fácil manejo.

ELECTROLÍTICOS

En el método electrolítico, la mena se somete a la adición de un disolvente acuoso, como por ejemplo soluciones diluidas de ácido sulfúrico o sulfato de hierro, ya que disuelven todos los compuestos de cobre, no afectan a los minerales de la ganga y sólo ligeramente al óxido de hierro, el residuo insoluble puede separarse de la solución rica en cobre por filtración y

* GANGA: Materia que acompaña a los materiales y que se separa de ellos como inutil

decantación, dicha solución se purifica y el cobre se recupera por precipitación química o eléctrica, este método tiene la ventaja de que tan sólo una pequeña parte de la ganga interviene en las reacciones químicas, la operación se realiza a temperaturas bajas, lo que no ocurre con los métodos pirometalúrgicos, se utilizan bombas, depósitos o jaulas de extracción en lugar de hornos de cuba y convertidores (En la figura No. 1.2 se muestra un esquema de este método y las reacciones que se llevan a cabo).

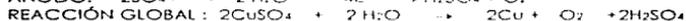
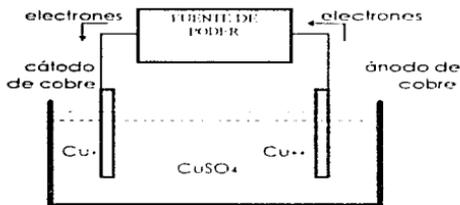
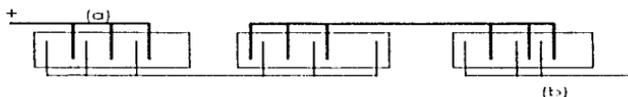


FIGURA No. 1.2 ESQUEMA DEL AFINO ELECTROLÍTICO DE COBRE

El método de afino electrolítico es muy utilizado ya que en muchas aplicaciones industriales, y especialmente en el transporte y utilización de la energía eléctrica, se requiere un tipo de cobre de elevada pureza. El proceso de afino de fuego no elimina suficientemente ciertas impurezas, sobre todo el antimonio y el arsénico, por otra parte, si existen metales preciosos no se pueden recuperar por este proceso, en consecuencia un elevado porcentaje de cobre se suele retinar por el método electrolítico, utilizando como electrolito solución de sulfato de cobre acidulada. Los ánodos se obtienen

por moldeo de cobre blister y los cátodos son placas de cobre puro, donde se deposita cobre electrolítico de un elevado grado de pureza. Bajo la acción de corriente que atraviesa la solución, el ion cobre se desplaza del ánodo al cátodo, donde se deposita como cobre electrolítico de elevado pureza. Las impurezas obtenidas tales como el arsénico, antimonio y selenio y los metales preciosos se depositan como lodos en el fondo de la cuba o se disuelven en el electrolito.

Hay dos sistemas de afinos electrolítico. En el primero, sistema múltiple, en donde los ánodos y cátodos se conectan en paralelo entre dos placas conectoras pesadas que están montadas en los lados de la cuba electrolítica, mientras que en el segundo las barras están conectadas en serie y tan sólo los dos extremos lo están con la barra conectora principal, los restantes tienen solamente carácter intermedio. En este tipo de afino se eliminan las ocho impurezas siguientes: oro, plata, selenio, telurio, arsénico, antimonio, plomo y níquel.



- (a) ánodo
- (b) cátodo

FIGURA No. 1.3 Conexión múltiple sencilla para la recuperación de cobre.

REACCIONES QUÍMICAS Y REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

En general existen dos tipos de reacciones, reacciones químicas y reacciones electroquímicas. Tanto en las reacciones químicas como en las reacciones electroquímicas se parte de un compuesto y se genera un compuesto diferente.

Las reacciones químicas se caracterizan :

- Porque las partículas chocan y para que la transformación se lleve a cabo, estos choques deben ser de una forma y energía apropiada.
- La energía apropiada para que se lleve la reacción se conoce como energía de activación.
- Se produce una forma especie intermedia llamada complejo activado para después formarse el producto final.

En la figura No. 1.4 se muestra la energía de activación, desde que se parte del reactivo y se llega a un producto.

Las reacciones electroquímicas se caracterizan :

- Porque pueden ser generadoras de sustancias o generadoras de energía.
- Se llevan a cabo dentro de un reactor electroquímico.
- La reacción electroquímica depende del intermediario (medio heterogéneo) en donde se crea un flujo de electrones y se transfieren de una especie a otra. Un esquema de una reacción electroquímica se muestra en la figura 1.5
- La velocidad de las reacciones químicas es mayor que las reacciones electroquímicas, pero las reacciones electroquímicas se pueden regular externamente aún más que las reacciones químicas.

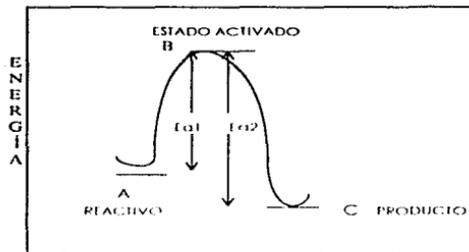


FIGURA No.1,4 Energía de activación en una reacción química.

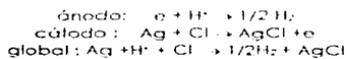
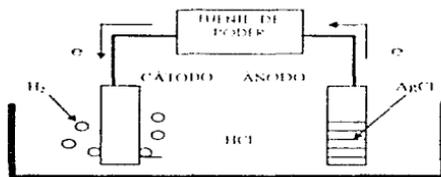


FIGURA No.1,5 Reacción electroquímica.

EL REACTOR ELECTROQUÍMICO

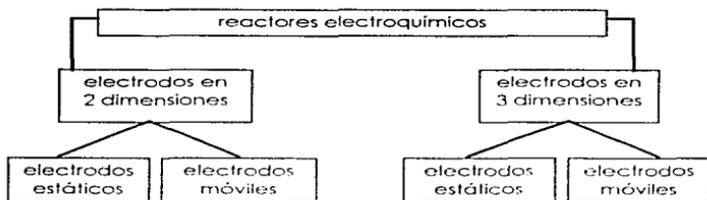


figura 1.6: Clasificación de reactores electroquímicos en términos de su geometría y movimiento.

"ELECTROCHEMISTRY FOR CLEANER ENVIRONMENT". J. DAVID GENDERS, The electroshintesis company Inc. Estados Unidos 1992, pag 102.

En la actualidad han aparecido numerosos sistemas de reactores electroquímicos para remover metales en agua.

La característica que diferencia a los reactores es la forma de los electrodos, ya que estos se clasifican como electrodos de dos dimensiones y electrodos de tres dimensiones (clasificación que se debe en términos de la geometría y movimiento de los electrodos), esta clasificación se muestra en la figura No 1.6.

Entre los reactores de dos dimensiones estáticos se encuentran:

REACTORES DE PLACAS PARALELAS: Los reactores de placas paralelas, que como su nombre lo dice es un reactor donde sus electrodos son placas paralelas las cuales se encuentran en una posición fija y pueden ser conectados en serie o en paralelo. Dichas placas sirven para que se deposite el metal que se desea eliminar o recuperar del agua.

Entre los reactores de dos dimensiones con electrodos móviles se encuentran:

a) REACTORES CON ELECTRODO CILÍNDRICO ROTANTE: El reactor con electrodo cilíndrico rotante consiste en una celda electroquímica (recipiente o tanque) en el cual se encuentran los electrodos uno de los cuales (donde se depositará el metal) tiene de forma cilíndrica y la cualidad de poder girar.

En el electrodo cilíndrico rotante existen características que se toman en cuenta para una mayor depósito del metal:

(i) La velocidad perimetral, U , que es función de la velocidad del giro del electrodo cilíndrico rotante, así como de la cantidad de cobre que se deposita en el electrodo..

(ii) El potencial, ya que dependiendo del metal que se desee depositar será el potencial que se deba aplicar.

(iii) La velocidad de transporte de masa que va aumentando al irse depositando el metal ya que se propicia una microturbulencia.

(iv) La forma en que se deposita el metal, ya que puede ser un depósito áspero o en forma de polvo (la forma del depósito puede manejarse según la aplicación que se le dará al cobre o metal), porque de esta forma se puede alterar la superficie activa del cátodo.

El reactor con electrodo cilíndrico rotante puede emplearse como un dispositivo alternativo para:

- a) Dar un acabado a un material.
- b) El refinamiento de metales preciosos.
- c) Tratamiento de aguas.

b) REACTOR CON DISCO ROTANTE: El reactor con disco rotante es similar al reactor con electrodo cilíndrico rotante, sólo que en este caso el electrodo donde se depositará el metal tiene la forma de un disco. Una de las limitaciones de este tipo de reactor es su baja área de electrodo, y su utilidad más común es la de emplearlo como un electrodo en análisis electroquímicos.

Entre los reactores de tres dimensiones estáticos se encuentran:

- a) REACTORES CON HOJUELAS GRANULADAS.
- b) REACTORES DE FIBRAS DE METAL.
- c) REACTORES DE ESFEROIDES.

La característica principal entre los reactores de tres dimensiones es la alta superficie de los electrodos. En este tipo de reactores los electrodos se encuentran fijos y una desventaja que presentan es la saturación de la superficie de los electrodos.

Los reactores de tres dimensiones móviles pueden ser de:

- a) LECHOS INCLINADOS.
- b) LECHOS VIBRATORIOS.

En este tipo de reactores los electrodos tienen una gran superficie y se encuentran en movimiento, por ejemplo en los reactores con lechos inclinados, tiene partículas las cuales se desplazan hacia un lado del reactor cuando este es inclinado. En los reactores con lechos vibratorios las partículas utilizadas como electrodos vibran por medio de un mecanismo externo lo cual hace que cuando están en contacto con la pared del reactor se carguen gracias al potencial que se impone.

CONSIDERACIONES DE DISEÑO DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Son muchos los factores que se deben de tomar en cuenta para el diseño del reactor electroquímico, algunos de los aspectos a considerar son:

(a) El tipo de ánodo y cátodo. Ya que estos deben ser resistentes a la corrosión, poseer elevada conductividad eléctrica, ser barato y poseer resistencia mecánica.

(b) La geometría del reactor. Ya que las dimensiones del reactor deben ser apropiadas con el fin de que el costo de inversión sean bajos.

(c) Las expresiones de velocidad de masa que gobiernan el depósito del metal. Pues con ellas se determinarán las características del reactor (tamaño y velocidad de los electrodos en caso de que estos sean móviles).

(d) La forma de operar el reactor. Ya que el reactor puede trabajar intermitentemente o continuamente.

FORMA DE LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Un reactor electroquímico con un electrodo cilíndrico rotante puede estar construido de diversas formas, estos pueden ser construidos de una manera sencilla y también pueden ser muy complejos a fin de elevar la cantidad de metal a depositar y por lo tanto su eficiencia'.

Se utiliza ingeniería electroquímica para encontrar diferentes diseños de reactores electroquímicos, por ejemplo un circuito completo del reactor electroquímico, aquellos que contienen mamparas o son de forma tubular en donde el potencial va cambiando a lo largo del electrodo (como se muestra en la figura No 1.8).

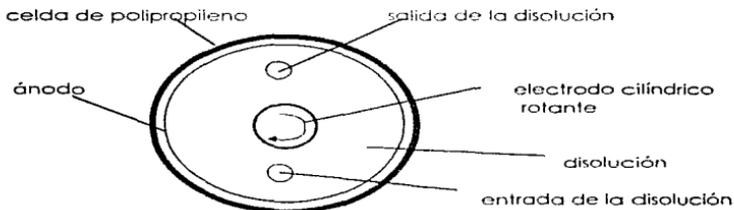


FIGURA No. 1.7 Vista superior de un reactor con un electrodo cilíndrico rotante.

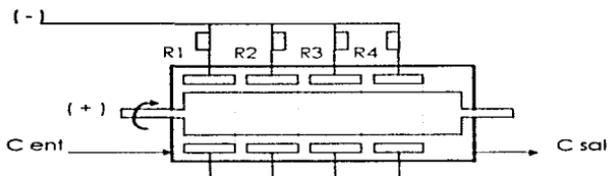


FIGURA No. 1,8. Sistema de un ECR donde el potencial cambia en cada tramo del electrodo.

ECUACIONES QUE GOBIERNAN EL REACTOR CON ELECTRODO CILÍNDRICO ROTANTE EN EL DEPÓSITO DE UN METAL

Se han buscado varias formas para poder describir el comportamiento del electrodo cilíndrico rotante, pero la manera más representativa es aquella que expresa la eficiencia del electrodo (la velocidad con la cual se deposita el metal). Esta eficiencia puede ser representada por el coeficiente de transporte de masa y el área efectiva del electrodo ktA , ya que cuanto mayor es el coeficiente de transporte de masa mayor es el depósito del metal en el electrodo cilíndrico rotante en un determinado tiempo, por lo tanto para aumentar el coeficiente de transporte de masa se busca la alternativa de implementar en el reactor electroquímico el que uno de sus electrodos (electrodo de trabajo) sea de forma cilíndrica y pueda girar.

El factor ktA (coeficiente de transporte de masa por el área efectiva del electrodo) puede ser obtenido por dos diferentes formas:

- (a) Aplicando ecuaciones electroquímicas.
- (b) Obteniéndolo por correlaciones de transporte de masa complementadas con datos experimentales.

PREDICCIÓN DE k_1A APLICANDO ECUACIONES ELECTROQUÍMICAS

Cuando el potencial del electrodo de trabajo es suficientemente negativo, el régimen de reducción de los iones en la solución depende de la velocidad con que los iones en las disolución pueden alcanzar el electrodo.

En una solución en reposo, el régimen de reducción es controlado por el de difusión del analito hacia el electrodo. En este caso la corriente límite se llama corriente de difusión.

La velocidad de difusión de un soluto desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo es proporcional a la diferencia de concentración entre las dos regiones.

$$\text{CORRIENTE} \propto \text{RAPIDEZ DE DIFUSIÓN} \propto [C]_0 - [C]_s \quad (1)$$

Donde:

$[C]_0$ = Concentración en el seno de la solución.

$[C]_s$ = Concentración en la superficie del electrodo

A mayor diferencia entre las concentraciones mayor rapidez de difusión. Para un potencial suficientemente alto la reducción es tan rápida que $[C]_s \approx [C]_0$ y se llega a la siguiente ecuación:

$$\text{CORRIENTE LIMITE} = \text{CORRIENTE DE DIFUSIÓN} \propto [C]_0 \quad (2)$$

Para el caso en que se utiliza un electrodo cilíndrico rotante la disolución no se encuentra en reposo (por causa del giro del electrodo), por lo tanto existe transferencia de masa y en este caso la corriente límite se expresa como:

$$i_l = k_1 A z F C_0 \quad (3)$$

i_l = Corriente límite

z = Número de electrones

F = Constante de Faraday

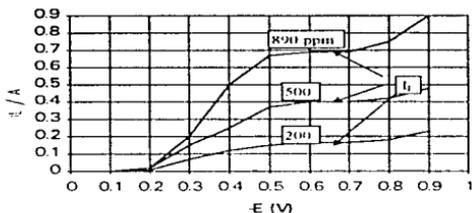


FIGURA 2.9. Corriente como función del potencial del cátodo para la depósito de cobre en un electrodo cilíndrico rotante, donde la corriente límite se incrementa en función de la concentración del ion cúprico. Condiciones 1.5 M H_2SO_4 a 22 C, $d = 6.3\text{cm}$, $l = 4.3\text{cm}$, $\omega = 340\text{rpm}$. "ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENT", J. David Genders, The Electroshynthesis Company Inc, Estados Unidos, 1992 Pag 134.

PREDICCIÓN DE K_LA POR CORRELACIONES DE TRANSPORTE DE MASA

Una de las propuestas más utilizadas para encontrar parámetros de un sistema experimental es por medio de correlaciones de transporte de masa, ya que agrupa variables de una situación dada en parámetros de caracteres de dimensión, menos numerosos que las variables originales. Este método resulta muy útil en los trabajos experimentales en los que el número de variables significativas, entre sí, representa una enfadosa tarea de correlación. Si se combinan las variables para formar un número menor de parámetros sin dimensión, se hace mínima la tarea de reducción de los datos experimentales⁵.

En el análisis dimensional se establecen ciertas dimensiones fundamentales y se expresan todas las demás en términos de estas. Uno de los métodos más utilizados para hacer un análisis dimensional es el método de Buckingham, ya que en este método no existen ecuaciones diferenciales principales que puedan aplicarse.

El paso inicial para la aplicación del método de Buckingham requiere del listado de las variables significativas para un problema dado. Después, es necesario determinar el número de parámetros adimensionales en los que se pueden combinar las variables, este número se puede determinar utilizando el teorema de pi de Buckingham, que establece lo siguiente:

El número de grupos sin dimensión que se utilizan para describir una situación dada que involucre a n variables es igual a $n - r$, donde r es el rango de la matriz dimensional de variables. Por lo que:

$$i = n - r$$

donde:

i = número de grupos independientes

El transporte de masa para el electrodo cilíndrico rotante esta relacionada con la geometría del electrodo, el flujo de fluidos y de correlaciones empíricas.

Las variables relacionadas a la transferencia de masa en un reactor con electrodo cilíndrico rotante son:

PARÁMETRO	DIMENSIÓN
U	L/t
μ	M/Lt
ρ	M/L ³
D	L ² /t
k_t	L/t
d	L

U = Velocidad perimetral del electrodo.
 μ = Viscosidad del electrolito.
 ρ = Densidad del electrolito.
 D = Coeficiente de difusión.
 k_L = Coeficiente de transferencia de masa.
 d = Diámetro del electrodo.

Ya que hay tres dimensiones L, t y M Para 6 variables físicas se definen tres grupos adimensionales o en términos de π como $f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0$. Estos grupos se pueden encontrar si se expresa a π como producto de las variables elevadas a una potencia conocida.

Así que:

$$\pi = U^a \mu^b \rho^c D^d k_L^e d^f$$

O bien:

$$\pi = (L \ t^{-1})^a (M \ L^{-1} \ t^{-1})^b (M \ L^{-3})^c (L^2 \ t^{-1})^d (L \ t^{-1})^e (L)^f$$

El término π es adimensional sólo si la suma de los exponentes para cada dimensión fundamental es igual a cero, por lo que al igualar la suma de los exponentes para cada dimensión fundamental se tiene:

$$(L) = a - b - 3c + 2d + e + f = 0$$

$$(t) = -a - b - d - e = 0$$

$$(M) = b + c$$

Debido a que hay seis variables pero sólo dos ecuaciones se tiene que escoger valores para los exponentes de las variables con restricción en que los exponentes seleccionados son independientes. Esto se debe hacer al seleccionar variables repetidas y calcular los varios términos de π , para este caso las variables que se repiten y seleccionan son: U, μ, ρ .

$$\pi_1 = U^a \mu^b \rho^c D$$

$$= (L T^{-1})^a (M L^{-1} T^{-1})^b (M L^{-3})^c (L^2 T^{-1})^d = L^a M^a T^a$$

$$\pi_2 = U^a \mu^b \rho^c k_1$$

$$= (L T^{-1})^a (M L^{-1} T^{-1})^b (M L^{-3})^c (L T^{-1})^d = L^a M^a T^a$$

$$\pi_3 = U^a \mu^b \rho^c d$$

$$= (L T^{-1})^a (M L^{-1} T^{-1})^b (M L^{-3})^c (L)^d = L^a M^a T^a$$

Igualando los exponentes para π_1 por cada dimensión fundamental da lo siguiente:

$$(L) : a - b - 3c + 2 = 0$$

$$(M) : b + c = 0$$

$$(T) : -a - b - 1 = 0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones anterior da $a = 0$, $b = -1$ y $c = 1$ por lo tanto, el grupo adimensional que se representa por π_1 da la relación:

$$\pi_1 = D / \mu / \rho = D / \nu = l / \nu D$$

El término ν/D se define como el número de Schmidt, Sc , y se da la relación de la difusibilidad de momentum con la difusibilidad de masa. Igualando los exponentes para π_2 , por las dimensiones fundamentales, como se mostró antes, resultan tres ecuaciones y tres variables desconocidas:

$$(L) : a - b - 3c + 1 = 0$$

$$(M) : b + c = 0$$

$$(I) : -a - b - 1 = 0$$

Resolviendo a, b y c se obtiene que:

$$\pi_2 = k_1/U$$

para π_3 tenemos:

$$\pi_3 = U\rho d / \mu = Ud / \nu$$

El cual se define como número de Reynolds. Otros grupos adimensionales se pueden obtener al multiplicar o dividir un grupo por otro, por lo que:

$$\pi_1 \pi_3 / \pi_2 = (k_1/U)(Ud/\nu) / (D/\nu) = k_1d/D$$

El grupo adimensional anterior se define como número de Sherwood o el número de Nusselt para la transferencia de masa y se define aquí como: $Sh = k_1d/D$.

La ecuación funcional resultante que describe la transferencia de masa para un electrodo cilíndrico rotantes es:

$$f(Sh, Re, Sc) = 0$$

Si se desea determinar el coeficiente de transporte de masa, el cual se incluye en el número de Sh, se puede escribir la funcionalidad como:

$$Sh = g(Re, Sc)$$

De esta manera se pueden correlacionar datos experimentales en términos de las agrupaciones en lugar de seis variables originales.

Por lo tanto expresando en forma de ecuación?:

$$Sh = K Re^a Sc^b \quad (4)$$

Sh = número de Sherwood

Re = número de Reynolds

Sc = número de Schmidt

Por datos experimentales hechos en el laboratorio se ha encontrado que $b = 0.356$ y sustituyendo en la ecuación para un mejor manejo de datos (4)º:

$$Sh = K Re^a Sc^{0.356} \quad (5)$$

K es un parámetro del sistema que nos representa como se comporta el Sh cuando se modifica el Re y depende de:

- (i) De la rugosidad del electrodo cilíndrico rotante.
- (ii) De la extensión de la rugosidad.
- (iii) De la composición del electrolito y tipo de metal a depositar.

Desarrollando los números dimensionales (Sh, Re y Sc) se llega a la expresión No. 6º:

$$(Kd / D) = (U d / \nu)^a (\nu / D)^{0.356} \quad (6)$$

d = diámetro del electrodo cilíndrico rotante (m)

D = coeficiente de difusión (m²/s)

U = velocidad perimetral del electrodo cilíndrico rotante (m/s)

ν = viscosidad cinemática del electrolito (m²/s)

Donde el diámetro es característica del Sh y Re mientras que la velocidad perimetral se encuentra en el Re.

El área activa del electrodo se obtiene por:

$$A = \pi d l \dots\dots\dots(7)$$

l = altura del electrodo cilíndrico rotante (m)

Acomodando la ecuación (6) se obtiene que:

$$k_1 A = K \pi l U^n d^n \nu^{(0.356n)} D^{0.644} \quad (8)$$

La eficiencia del reactor depende:

- (i) Del tamaño del cátodo, es decir de lo largo y del diámetro del cátodo.
- (ii) De la velocidad perimetral, es decir de la rotación del electrodo cilíndrico, y se puede relacionar con la velocidad angular.

$$U = \omega \pi d \dots\dots\dots(9)$$

ω = velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotante (rev/s)

- (iii) De la viscosidad cinemática y el coeficiente de difusión que a su vez depende de la composición y temperatura de la disolución.
- (iv) de la " K " y de la " α " y de la naturaleza de la rugosidad de la superficie del electrodo cilíndrico rotante.

TIPO	TIPO DE SUPERFICIE	Re (INTERVALO)	K	a	b
A	plano	210-241000	0.079	0.70	0
B	cordoncillo	600-250000	1	1	-2
C	aleta	1050-10500	0.714	0.61	-0.2
D	alambre enrollado	4500-71000	0.006 ?	1	0
E	polvo de metal depositado	80000-8700000	0.079	0.92	0

TABLA No. 1.4 Valores de los parámetros para las correlaciones de transporte de masa.

" ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENT". J. David Genders, The Electroshynthesis Company Inc., Estados Unidos, 1992, Pag 114

En donde por medio de ecuaciones utilizadas según la forma de operar el reactor se encuentran los parámetros que son característicos del sistema.

Manipulando las ecuaciones de números adimensionales, y arrojando estos en función de la geometría del electrodo (π, d, l) y de la velocidad perimetral del electrodo se puede encontrar kA . La constante K depende de la extensión y de la rugosidad de la superficie, en el caso del depósito de un metal también depende de la composición de la disolución, de las condiciones electrofíticas, de la temperatura y del tiempo.

En estudios anteriores hechos a nivel laboratorio se han encontrado diferentes valores de K los cuales se encuentran alrededor de 0.079 para reactores tipo piloto.

Mientras que las constantes "a" se encuentran entre 0.74 cuando la superficie del electrodo es lisa. Y cuando la superficie del electrodo es rugosa "a" esta en 0.92. Por lo tanto sustituyendo estos valores en la ecuación (8):

Para superficie rugosa?:

$$k_L A = 0.079 \pi I U^{0.92} d^{0.92} \nu^{0.564} D^{0.644} \dots \dots \dots (10)$$

Para superficie lisa?:

$$k_L A = 0.079 \pi I U^{0.74} d^{0.74} \nu^{0.384} D^{0.644} \dots \dots \dots (11)$$

Para un mejor manejo de datos de la ecuación se agrupan los términos que son constantes en una nueva constante:

$$K' = K \pi I d^a \nu^{(0.356 a)} D^{0.644} \dots \dots \dots (12)$$

De esta forma sustituyendo (12) en (8):

$$k_L A = K' U^a \quad (13)$$

Obteniendo logaritmos de ambos lados y arreglando se llega a la ecuación (14):

$$\ln(k_L A) = a \ln(U) + \ln(K') \quad (14)$$

De esta manera la ecuación (14) es una recta, que al graficar valores de $\ln(k_L A)$ contra valores de $\ln(U)$ se obtienen los parámetros de "a" (de la pendiente de la recta) y K (de la ordenada de origen K').

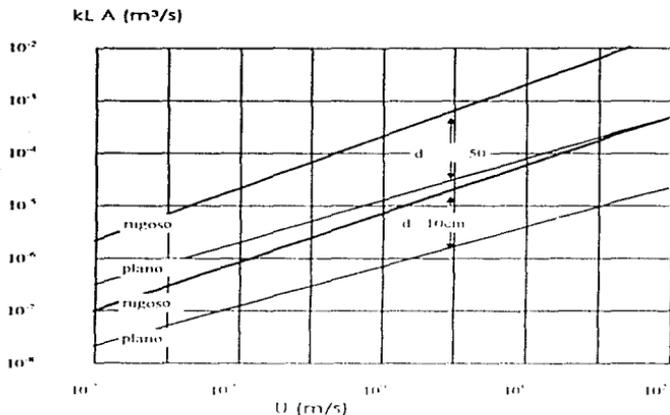


FIGURA No. 2.10: $kL A$ como función de la velocidad perimetral para un electrodo cilíndrico rotante utilizando las ecuaciones (13) y (14), donde $l = d$, $\nu = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{/s}$, $D = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mF/s}$. "ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENT". J. David Genders, The Electroshynthesis Company Inc., Estados Unidos, 1992, Pág 125

En la figura anterior se puede ver la diferencia entre la ecuación (10) y la ecuación (11), como la pendiente de la gráfica logarítmica cambia según la rugosidad de la superficie, pero también se ve que al aumentar el área del electrodo la línea se desplaza hacia arriba.

PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE POR MEDIO DE DATOS EXPERIMENTALES

Existen varias formas de operar el reactor con electrodo cilíndrico rotante. La consideración principal por hacer es la efectuar un balance de materia asumiendo que el reactor con electrodo cilíndrico rotante es un reactor de tanque agitado continuo, donde la turbulencia es provocada por el electrodo cilíndrico rotante.

Según su forma de operación se puede tratar como:

Un simple reactor intermitente (batch). El diseño de la ecuación por estudios hechos en laboratorio puede ser expresado como una ecuación de primer orden tomando en cuenta la concentración original del metal $C(0)$ y la concentración con respecto al tiempo $C(t)$ ¹⁶

$$C(t) / C(0) = \exp -(k t) \dots \dots \dots (14)$$

k = constante de velocidad para una ecuación de primer orden (s⁻¹)

La constante de velocidad "k" para una reacción de primer orden se expresa como¹⁷:

$$k = k_1 A / V \dots \dots \dots (15)$$

V = volumen que ocupa el electrólito en el reactor (m³)

Por lo tanto la ecuación 15 se puede expresar como:

$$C(t) / C(0) = \exp -(k_1 A t / V) \dots \dots \dots (16)$$

MODO DE OPERACIÓN	ECUACIÓN
SIMPLE BATCH	$C(t) / C_0 = \exp -(k t)$.
CONTINUO	$C_{(sal)} / C_{(ent)} = 1 / (1 + k \tau R)$.
BATCH CON RECIRCULACIÓN	$C_{(ent,t)} / C_{(sal,0)} = \exp -(t/\tau (1 - 1/(1 + k \tau R)))$
CASCADA	$C_{(sal)} / C_{(ent)} = 1 / (1 + k \tau R)^n$

τ = tiempo de residencia en el tanque (s)
 τR = tiempo de residencia en el reactor (s)
 n = número de reactores idénticos

TABLA 1.5: Ecuaciones que se utilizan, según la forma de operar el reactor.
 "ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENT" J. David Genders, The
 Electroshynthesis Company Inc. Estados Unidos, 1992. Pág 117.

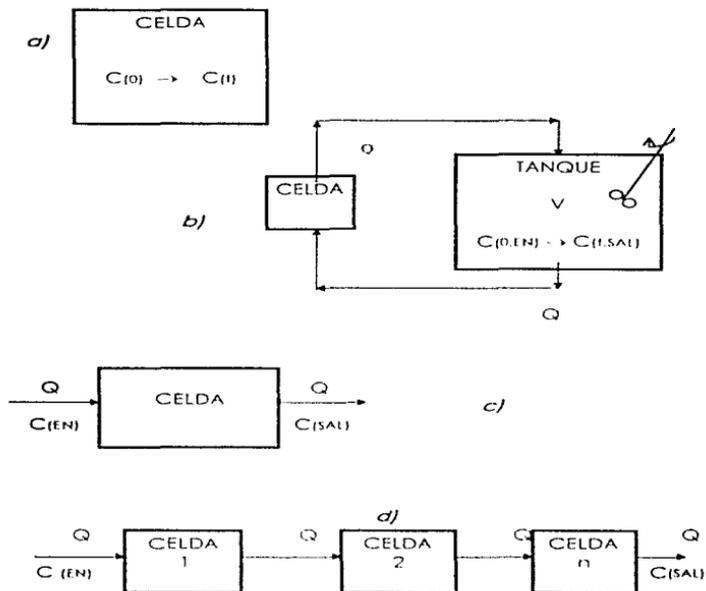


FIGURA No. 1.11: (a) Reactor batch simple, (b) Reactor batch con recirculación, (c) Reactor continuo, (d) Reactor en cascada.

La ecuación (14) puede expresarse como una ecuación de una línea recta:

$$\ln(C(t) / C(0)) = -(k t) \dots\dots\dots(17)$$

Donde al graficar t contra $\ln(C(t) / C(0))$, se encuentra que la pendiente es k .

Y se conoce $k_1 A$ al despejarla de la ecuación (15)

$$k_1 A = k V \dots\dots\dots(18)$$

La ecuación que representa un reactor continuo se establece en la tabla No 1.5:

$$C(SAL) / C(EN) = 1 / (1 + k \tau) \dots\dots\dots(19)$$

$C(SAL)$ = concentración a la salida del reactor
 $C(EN)$ = concentración a la entrada del reactor

Sustituyendo el tiempo de residencia y la constante de rapidez y despejando el coeficiente de transporte de masa se llega a*:

$$k_1 A = ((C(EN) / C(SAL)) - 1) Q \dots\dots\dots(20)$$

Q = flujo volumétrico (m³/s)

De esta manera midiendo la concentración de entrada y de salida a un flujo volumétrico determinado se conoce el coeficiente de transporte de masa.

* Esto implica que se trabaja en un régimen controlado por el transporte de masa ya que se aplica un potencial más alto del necesario

TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN AGUA.

Existen diferentes técnicas para la determinación de cobre en agua. Las principales son:

- a) Polarografía.
- b) Espectroscopia de absorción atómica.
- c) Colorimetría.

POLAROGRAFÍA

La polarografía es una técnica electroanalítica particularmente útil en el análisis de trazas o vestigios. Existen diferentes tipos de polarografías (clásica, diferencial de pulsos, de onda cuadrada) las cuales son útiles según el análisis y la sensibilidad que se busque.

En la polarografía clásica se estudia la variación de la corriente que circula en una celda electroquímica en función del potencial aplicado a un electrodo de trabajo de gota de mercurio. Este electrodo proporciona polarogramas reproducibles, debido a que continuamente presenta una superficie renovada. La polarografía es útil para el análisis cuantitativo, y cualitativo pues el potencial de media onda es una característica de cada especie electroactiva. El estudio de la forma de las ondas polarográficas permite determinar el número de electrones implicados en la reacción electroquímica reversible.

En la polarografía diferencial de pulsos, la rampa de potencial se escalona periódicamente, y la corriente se mide durante la última parte de la vida de las gotas de mercurio. Este proceso proporciona polarogramas con la forma de curvas derivadas.

La polarografía de onda cuadrada constituye otra mejora en la sensibilidad, puesto que ambas reacciones, de oxidación y de reducción, contribuyen a la señal polarográfica registrada. El incremento considerable de rapidez con la polarografía de onda cuadrada permite realizar mediciones en tiempo real que no son posibles con otras técnicas electroquímicas.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), es el método espectroscópico de absorción empleado para detectar elementos metálicos en estado gaseoso. Normalmente, el procedimiento usa una llama para transformar soluciones de analito en átomos en estado gaseoso. La EAA se emplea sobre todo para el análisis cuantitativo de metales en matrices complejas, el límite de detección es muy variable, y depende tanto de la naturaleza del analito y de la matriz, como del tipo de instrumento.

Esta técnica tiene en común, con otras técnicas espectroscópicas que el instrumento empleado consta de una fuente de radiación, un portamuestras, un monocromador y un detector, las diferencias son, en primer lugar que el portamuestra en EAA es generalmente una llama y en segundo, que la fuente, es una fuente de líneas en lugar de una fuente continua. Aparte de estas diferencias, las medidas son las típicas de otros tipos de espectroscopias de absorción.

La calibración de los instrumentos de EAA se calibran mediante la aspiración de un blanco y ajustando los mandos para leer una absorbancia igual a cero. Después se calibra aspirando soluciones estandar, los datos de absorbancia resultantes se presentan frente a las concentraciones obteniendo así una curva de calibración con el instrumento conveniente calibrado, las muestras se analizan determinando las absorbancias y empleando una curva de calibración y de esta manera se obtienen las concentraciones.

La mayoría de los instrumentos de EAA funcionan con proporciones elevadas de combustible. Esto significa que se debe utilizar un sistema de ventilación para eliminar los productos de la combustión tóxicos.

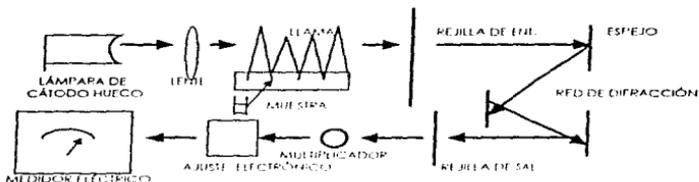


FIGURA 1.12 ESQUEMA DE UN EQUIPO DE ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

COLORIMETRÍA

Para la realización de este trabajo fue necesario utilizar una técnica instrumental la cual permitiera conocer de una manera fácil la cantidad de cobre disuelto en agua, la técnica que se utilizó fue la colorimetría.

Al hacer incidir un haz de luz monocromática de intensidad incidente I_0 a través de una dilución que contiene un ínfimo analito de concentración $[i]$, durante la longitud de paso óptico l , la intensidad de la luz en cualquier punto del paso óptico de la disolución es una función de $[i]$ y de l , y tiene la forma diferencial total²⁰:

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial l}\right)_{[i]} dl + \left(\frac{\partial I}{\partial [i]}\right) d[i] \dots \dots \dots (21)$$

para $[i] = \Phi iCo$

De acuerdo a la ley de Lambert:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial l}\right)_{[i]} = -kI$$

De acuerdo a la ley de Beer y de Bouguer:

$$(\partial I / \partial l)_i = -k_{ij} I$$

Sustituyendo las respectivas proporcionalidades de Lambert-Beer-Bouguer en la ecuación diferencial (21) y multiplicando por -1 ambos miembros de la ecuación:

$$-dI = k_{i1} dI + k_{ij} d[i] \dots \dots \dots (22)$$

Si la ecuación 22 se divide entre I:

$$-dI/I = k_{i1} dI + k_{ij} d[i] \dots \dots \dots (23)$$

Esta ecuación (23) se integra desde que $l = 0$, $[i] = 0$, hasta $l=l$ y $[i] = [i]$ cuando $l=l$:

$$-\int dI/I = \int k_{i1} dI + k_{ij} d[i] \dots \dots \dots (24)$$

El término de la derecha de la ecuación (24) es una integral lineal de acuerdo al teorema de Green?, se reduce a:

$$-\int dI/I = \int (dk_1/d[i] - dk_{ij}/dI) dI d[i] \dots \dots \dots (25)$$

si k_1 y k_{ij} son funciones lineales de $[i]$ y de I respectivamente la ecuación anterior se expresa como:

$$-\int dI/I = \int (k_1 - k_2) dI d[i] \dots \dots \dots (26)$$

donde k_1 y k_2 son constantes definidas por $dk_1/dk[i]$ y dk_{ij}/dI , respectivamente. Resumiendo la integral y arreglando $(k_1 - k_2) = K$, entonces se obtiene la conocida ley de Lambert-Beer-Bouguer:

$$\ln I/I_0 = -Kl[i]$$

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE I/I_0 Y DEL pT

La relación I/I_0 se puede determinar experimentalmente si se determina la respuesta del detector sensible a la luz. Los fotodetectores usados en fotocolorimetría proporcionan una respuesta en forma de diferencia del potencial eléctrico que puede medirse en un voltímetro. Se busca que el detector responda de acuerdo a la siguiente ecuación²²:

$$R = R_r + kI$$

$$I_0 < I < I_{sat}$$

donde R_r es la respuesta residual, es decir la respuesta del detector a la poca luz que se filtra conocida como luz parásita, k es la constante que representa la rapidez de respuesta lineal del detector, dR/dI ; I_0 es la intensidad umbral, esto es, la mínima cantidad de luz que genera una respuesta lineal del detector, I_{sat} es la intensidad de saturación, es decir la máxima cantidad de luz que proporciona una respuesta lineal y se caracteriza por $(dR/dI) \rightarrow 0$.

Un detector adecuado para fotocolorimetría es aquel que presenta las siguientes características: $R_r \approx 0$, $I_0 \approx 0$, $I_{sat} \uparrow$ y $k \uparrow$.

La determinación del cociente I/I_0 , conocido como transmitancia, T , puede efectuarse experimentalmente si se determina R_0 (la respuesta con la luz apagada), R_b (respuesta de la disolución blanco o medio reaccional) y R_i (la respuesta de la disolución del analito absorbente de concentración molar $[I]$), ya que:

para el blanco:

$$I_0 = (R_b - R_r)/k$$

para la disolución del analito absorbente:

$$I_i = (R_i - R_r)/k$$

entonces es posible determinar el parámetro adimensional T , conocido como transmitancia, por medio de la medición de la respuesta R del detector de la siguiente manera:

$$T = (I_t/I_0) = (R_t - R_s)/(R_0 - R_s)$$

Por lo tanto es posible determinar el parámetro adimensional T y con este, un segundo parámetro adimensional, $\log T$, es decir pI conocido comúnmente como absorbancia²:

$$A = -\log T = pI$$

La absorbancia o pI se asocia con los valores de concentración de disoluciones estándar para obtener una gráfica llamada curva de calibración ($pI = f(C)$), la cual puede usarse para calcular, por interpolación, la concentración del analito absorbente en muestras de concentración desconocida.

CAPÍTULO II



PARTE EXPERIMENTAL

En la parte experimental se explican los pasos que se siguieron para la obtención de datos experimentales. Los cuales se pueden dividir en 5 partes:

- I) Determinación del espectro de absorción y curva patrón; Esta técnica es importante ya que se necesita conocer la concentración de cobre en la entrada y salida del reactor electroquímico a diferentes intervalos de tiempo.
- II) Determinación del potencial de depósito, paso en que se determina el potencial apropiado para que exista el depósito de cobre en el electrodo cilíndrico rotante.
- III) Efecto del recubrimiento del electrodo, paso en que se determina que efecto tiene la formación de las capas de cobre depositadas en el electrodo cilíndrico rotante.
- IV) Determinación del coeficiente de transporte de masa con operación intermitente; paso en que se determina el comportamiento del coeficiente de transporte de masa como función del giro del electrodo y como función del tamaño del diámetro del electrodo cuando el reactor electroquímico trabaja intermitentemente.
- V) Determinación del coeficiente de transporte de masa con operación intermitente; paso en que se determina el comportamiento del coeficiente de transporte de masa como función del giro del electrodo y como función del tamaño del diámetro del electrodo cuando el reactor electroquímico trabaja continuamente.

MATERIAL:

- Vaso de vidrio con entrada inferior y salida superior.
- Manguera.
- Válvula para el control de flujo.
- Embudo de separación.
- Lámina de aluminio.
- Cilindros de acero inoxidable 316* de diferentes diámetros.

SUSTANCIAS:

- 1) Nitrato de cobre II RA ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) marca J. T. BAKER.
- 2) Ácido sulfúrico concentrado RA (H_2SO_4) 17.6M. J. T. BAKER.
- 3) Solución de amoníaco concentrado (NH_3) 15.8M.

APARATOS E INSTRUMENTOS:

- 1) Fuente de poder (Marca Imac, Mod. FP-LAB2, Rango 0-12 V).
- 2) Reostato (Ω/M).
- 3) Fotocolorímetro (Marca Perkin Elmer, Mod 44).
- 4) Motor eléctrico.

* Acero inoxidable AISI 316 con composición 16% de Cr, 10% Ni, 2% Mo, 0.08% C, 1% Si, 2.0% Mn.

MÉTODO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

1) Realizar un espectro de absorción y una curva de calibración para determinar la concentración de cobre en agua por un método colorimétrico (ver apéndice).

MONTAJE DEL EQUIPO

2) Armar el dispositivo que se muestra en la figuras No. 2.1 Y 2.2

FIGURA No. 2.1

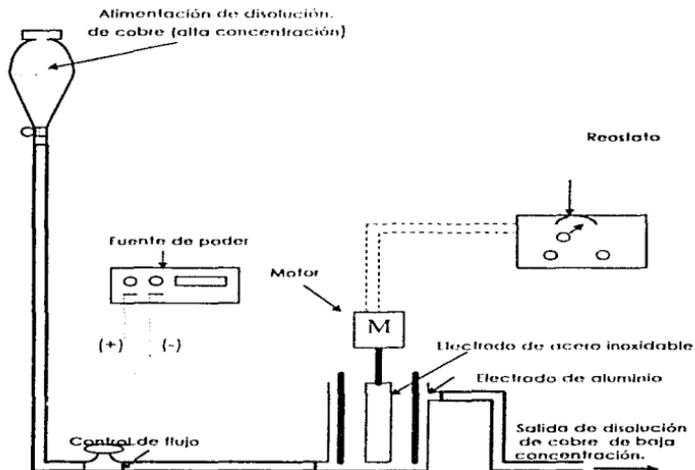
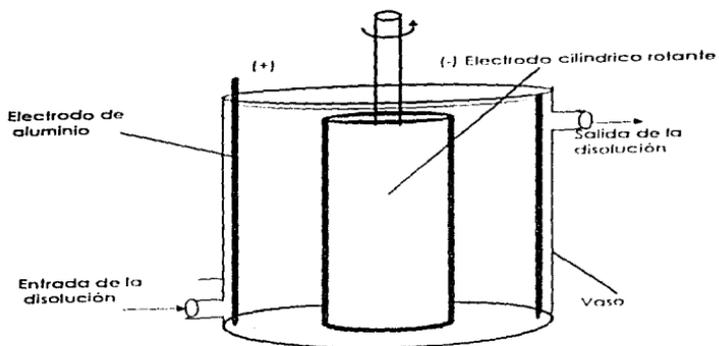


FIGURA No 2.2 Electrodo cilíndrico rotante



PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN

3) Preparar 1 litro disolución de nitrato de cobre aproximadamente 0.014 F y una concentración aproximada de H_2SO_4 0.1F.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE DEPÓSITO

4) En estado intermitente (batch):

- a) Alimentar la disolución de cobre al reactor.
- b) Hacer girar el electrodo a 300 rpm.
- c) Variar el potencial; comenzando de 0 a 3 V.
- d) Anotar las observaciones hechas al variar el potencial.

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL RECUBRIMIENTO EN EL ELECTRODO DE TRABAJO

5) En estado intermitente (batch):

- a) Alimentar disolución de cobre al reactor.
- b) Hacer girar el electrodo a 300 rpm.
- c) Aplicar un potencial de 1.2 V**.
- d) Monitorear la concentración de cobre en el reactor cada cuatro minutos.
 - i) Limpiando el electrodo en cada monitoreo (con alguna lija, agua y jabón).
 - ii) Sin limpiar el electrodo en cada monitoreo.
- e) Elaborar gráficas de tiempo contra concentración, cuando se limpia el electrodo en cada monitoreo y otra cuando no se limpia.

* Esta determinación se hizo sin limpiar el electrodo, ya que posteriormente se observó que no influyó si el electrodo estaba ya recubierto.

** Valor obtenido en la parte de determinación del potencial de depósito

DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSPORTE CON OPERACIÓN INTERMITENTE

6) En estado Intermitente (batch):

a) Alimentar la disolución de cobre al reactor.

b) Hacer girar el electrodo a una determinada velocidad.

c) Aplicar un potencial de 1.2 V**.

d) Monitoriar la concentración de cobre en la solución del reactor cada 4 minutos durante 24 minutos.

e) Elaborar las gráficas de concentración contra tiempo para determinar la constante de rapidez.

7) Repetir el paso 6 a diferentes velocidades del electrodo.

8) Repetir la operación intermitente utilizando electrodos de diámetro diferente, a fin de observar como es función el coeficiente de transporte de masa con el diámetro del electrodo.

9) Con las ecuaciones apropiadas determinar el coeficiente de transporte de masa y determinar como es función de la velocidad del giro del electrodo.

** Valor obtenido en la parte de determinación del potencial de depósito.

DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA CON OPERACIÓN CONTINUA

10) En estado continuo:

a) Alimentar disolución de cobre al reactor a un flujo determinado (el flujo alimentado debe estar en estado estacionario, no debe variar con respecto al tiempo).

b) Hacer girar el electrodo a una determinada velocidad.

c) Aplicar un potencial de 1,0 V**.

d) Monitoriar la concentración en la salida del reactor, y dejar de monitoriar cuando la concentración ya no varíe.

11) Repetir el punto (10) variando el diámetro del electrodo, con el fin de observar como es función el coeficiente de transporte de masa con el diámetro del electrodo.

12) Con las ecuaciones apropiadas determinar el coeficiente de transporte de masa, y comprobar como es función de la velocidad del giro del electrodo.

** Valor obtenido en la parte de determinación del potencial de depósito.

CAPÍTULO III



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales que se presentan a continuación, se dividen en cinco partes:

- I) Espectro de absorción y curva patrón para la determinación de la concentración de cobre en agua.
- II) Potencial de trabajo.
- III) Efecto del recubrimiento del electrodo.
- IV) Coeficiente de transporte de masa obtenido con operación intermitente.
- V) Coeficiente de transporte de masa obtenido con operación continua.

I.- ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y CURVA PATRÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN AGUA

En la figura No. 3.1 se muestra el espectro de absorción para el cobre en agua, en la cual se observa que a una longitud de onda de 560nm existe la máxima absorción.

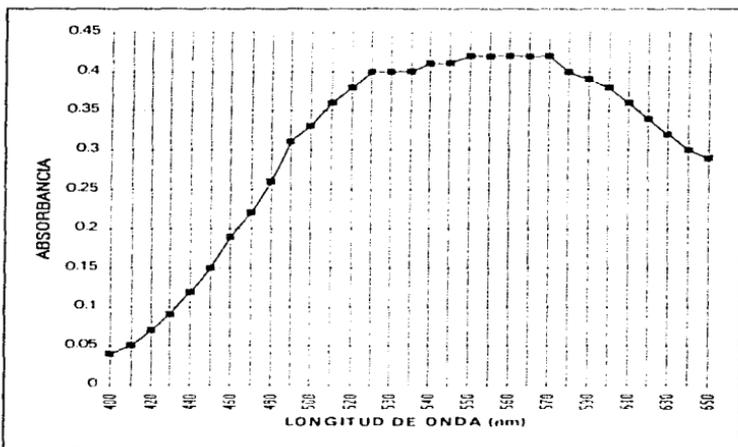


FIGURA 3.1: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2^{2+}$ Y UNA CONCENTRACIÓN DE 0.01M.

En la tabla 3.1 se muestran los valores experimentales de absorbancias leídas a diferentes concentraciones de cobre, mientras que en la figura 3.2 se presenta la curva de calibración, en la cual se observa la absorbancia como función de la concentración y por medio de regresión lineal se obtiene que:

$$[\text{Abs}] = 42.83(C) - 0.0043 \dots \dots \dots [26]$$

C = CONCENTRACIÓN (mol/L)

TABLA No 3.1

TUBO	CONCENTRACIÓN (mol/L)	ABSORBANCIA
1	0	0
2	0.0006	0.03
3	0.002	0.075
4	0.004	0.16
5	0.006	0.25
6	0.008	0.35
7	0.01	0.42

CURVA PATRON

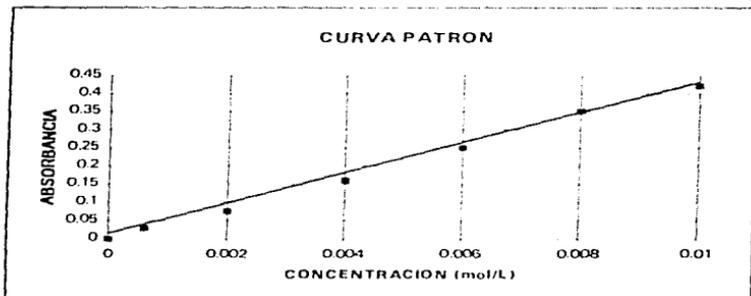


FIGURA No 3.2: CURVA PATRON PARA LA DETERMINACION DE COBRE EN AGUA.

II.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE DEPÓSITO

En la tabla 3.2 se muestran las observaciones hechas cuando se varió el potencial aplicado, a 200 rpm y un tiempo de 12 minutos, con un diámetro de electrodo de 0.8cm.

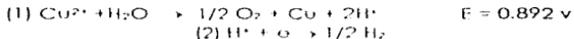
POTENCIAL (VOLTS)	Cf / Co	OBSERVACIONES
0	1	No existe depósito de cobre
0.6	1	No existe depósito de cobre
1.2	0.748	Existe un depósito de cobre en el electrodo cilíndrico rotante, la cual es de un color rojizo brillante, el depósito es una capa fina y uniforme en todo el electrodo existe además un burbujeo en el ánodo.
1.8	0.69	Se aprecia un depósito de cobre en el electrodo cilíndrico rotante, la cual es de un color rojizo, pero el depósito es de un aspecto lechoso, el depósito es uniforme en todo el electrodo, existe un burbujeo en el ánodo y cátodo.
2.4	0.57	Existe un depósito de cobre en el electrodo cilíndrico rotante, la cual es de un color café y de aspecto áspero con grumos azules, el depósito es uniforme en toda la superficie del cátodo y el desprendimiento de gas en los electrodos aumenta.
3.0	0.52	Se observan las mismas características que cuando se aplica 2.4V pero el electrodo de aluminio se comienza a atacar.

TABLA No.3.2. OBSERVACIONES HECHAS EN EL ELECTRODO CILÍNDRICO ROTANTE A 200rpm.

De la tabla No 3.2 se observa que a potenciales bajos como 0.6V no existe depósito de cobre, pero a 1.2 V se observa un depósito de cobre, en este voltaje se da un depósito de cobre (reacción 1) donde el cobre que se encuentra en la solución se deposita en el cátodo, mientras que en ánodo existe la oxidación del agua (por tal motivo hay desprendimiento de oxígeno gas).

Al aumentar el potencial (1.8V) el depósito es de aspecto lechoso, ya que también se desprende hidrógeno del cátodo haciendo que el área efectiva disminuya (reacción 1 y 2).

Si se aumenta aún más el potencial (2.4 y 3.0 V) el agua se comienza a electrolizar aun más desprendiéndose hidrógeno y oxígeno como gas y el cobre que se deposita se comienza a oxidar en óxido de cobre, por lo que es de un color café, al mismo tiempo que se comienza a atacar el electrodo de aluminio. Por lo tanto el potencial de depósito apropiado para hacer los experimentos es de 1.2V.



Los resultados de concentración que se presentaron en la tabla 3.2 se muestran en forma gráfica en la figura 3.3.

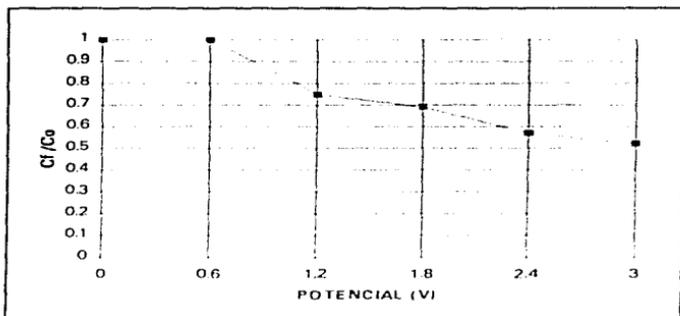


FIGURA No 3.3: VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL DE DEPOSITO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN INICIAL, DESPUÉS DE UN TIEMPO DE 12 MINUTOS Y UNA VELOCIDAD DE GIRO DEL ELECTRODO DE 200 rpm.

III) DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO

En la tabla 3.3 y 3.4 se presentan los resultados del efecto del recubrimiento del electrodo.

En la tabla 3.3 se presentan los resultados cuando se elimina el recubrimiento cada cuatro minutos, mientras que en la tabla 3.4 se muestran los resultados cuando no se elimina el recubrimiento ya formado en el electrodo cilíndrico rotante.

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_i / C_o
0	0,0127	1
4	0,0122	0,960
8	0,0113	0,899
12	0,0095	0,748
16	0,0090	0,708
20	0,0081	0,637
24	0,0072	0,566

TABLA No. 3.3 (ELECTRODO LIMPIO)

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_i / C_o
0	0,0127	1
4	0,119	0,937
8	0,110	0,913
12	0,0093	0,732
16	0,0084	0,661
20	0,0078	0,614
24	0,0075	0,590

TABLA No. 3.3 (ELECTRODO RECUBIERTO)

Analizando los resultados anteriores (tabla 3.3 y 3.4) y observando la figura No 4.4 se demuestra que no existe diferencia entre utilizar el electrodo limpio y el ya recubierto en cada muestreo. Por lo tanto cuando se deposita cobre lo hace sobre una capa de cobre, ya que la depósito de la primera capa es muy rápida.

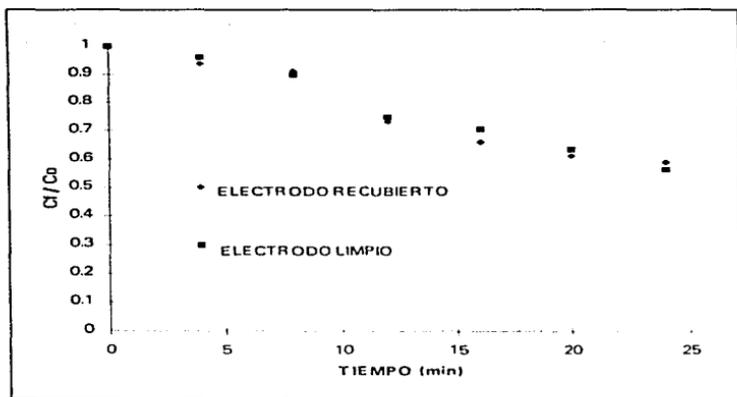


FIGURA No. 3.4. EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DEL ELECTRODO (OPERACION INTERMITENTE)

IV) COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA DETERMINADO CON OPERACIÓN INTERMITENTE

Para la determinación del coeficiente de transporte de masa con operación intermitente se utilizaron dos electrodos de diferente diámetro:

Electrodo No 1 diámetro = 0.8cm

Electrodo No 2 diámetro = 1.2cm

ESTUDIO PARA EL ELECTRODO No 1 $d = 0.8\text{cm}$

Para la determinación del coeficiente de transporte de masa se tiene que determinar la constante de rapidez, asumiendo una reacción de primer orden, por lo tanto se utiliza la ecuación No 17, la cual se desarrollo en el capítulo I (anteriores).

$$\ln(C_{(t)} / C_{(0)}) = -kt \dots \dots \dots (17)$$

Donde con los datos experimentales se grafica el tiempo contra $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$. Para obtener la concentración apartir de los datos de los datos experimentales (donde se midieron valores de absorbancia) se utiliza la ecuación No. 26:

$$C(t) = \frac{1}{5/2} \{ (ABS) + 0.0043 \} / 42.83 \quad (26)$$

Donde el término $\{ (ABS) + 0.0043 \} / 42.83$ se refiere a la ecuación (25) que se obtiene de la curva patrón, mientras que al multiplicar por $(5/2)$ se refiere al factor de dilución, ya que se tomaron 2 ml de la solución de cobre del reactor y se le añadió 3 ml de NH_3 concentrado, para formar el complejo colorido y poder medir la absorbancia en el colorímetro*.

* EN EL APÉNDICE SE DETALLA LA TÉCNICA UTILIZADA

En las siguientes tablas y figuras se presentan los resultados experimentales de la relación de la concentración en cada tiempo y la concentración inicial como función del tiempo a fin de determinar la constante de rapidez de reacción en el depósito de cobre a diferentes velocidades del electrodo cilíndrico rotante.

En la tabla No. 3.5 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilindrico rotante fue de 0 rpm.

TABLA No. 3.5

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0136	1	0
4	0.0133	0.977	0.023
8	0.0130	0.955	0.046
12	0.0128	0.941	0.060
16	0.0127	0.897	0.108
20	0.0113	0.830	0.186
24	0.1070	0.786	0.239

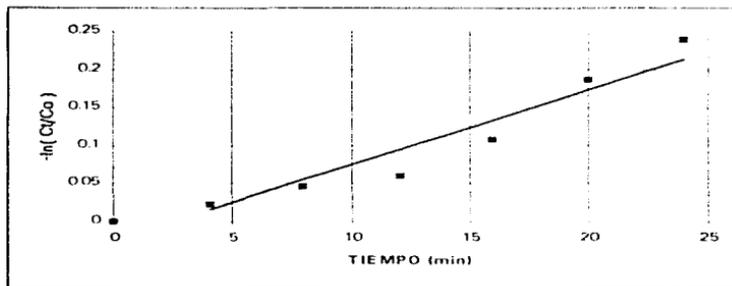


FIG. 3.5 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 0 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.0098 min^{-1}

En la tabla No. 3.6 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 66 rpm.

TABLA No. 3.6

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln (C_t/C_0)$
0	0.0133	1	0
4	0.0122	0.917	0.086
8	0.0116	0.872	0.136
12	0.0113	0.849	0.163
16	0.0107	0.804	0.218
20	0.0101	0.759	0.275
24	0.0095	0.714	0.336

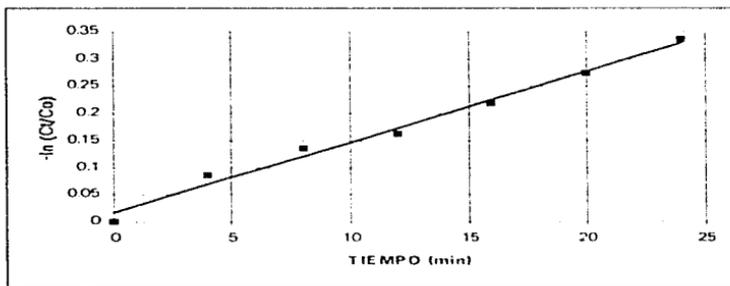


FIG. 3.6 $-\ln (C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 66 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.0131 min^{-1}

En la tabla No. 3.7 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 100 rpm.

TABLA No. 3.7

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0,0127	1	0
4	0,0119	0,937	0,065
8	0,0107	0,842	0,171
12	0,0099	0,779	0,249
16	0,0093	0,732	0,312
20	0,0087	0,685	0,378
24	0,0084	0,661	0,414

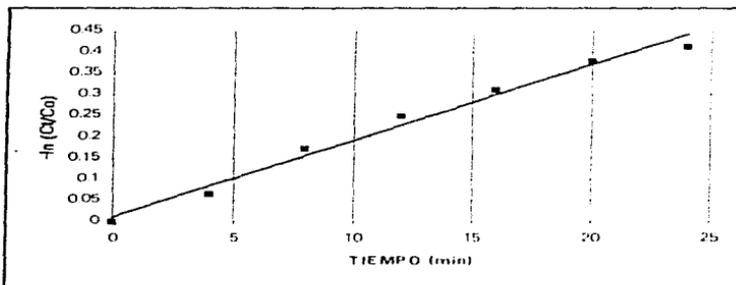


FIG. 3.7 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 100 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0,0180 min⁻¹

En la tabla No. 3.8 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 200 rpm.

TABLA No. 3.8

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0127	1	0
4	0.0122	0.960	0.040
8	0.0113	0.899	0.116
12	0.0095	0.748	0.290
16	0.0090	0.708	0.344
20	0.0081	0.637	0.449
24	0.0072	0.566	0.567

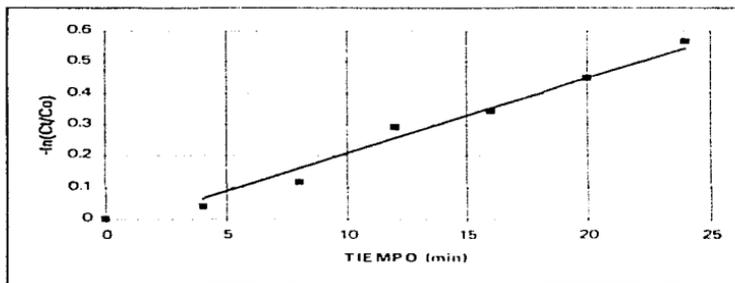


FIG. 3.8 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 200 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.024 min^{-1}

En la tabla No. 3.9 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 300 rpm.

TABLA No. 3.9

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln (C_t/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.0125	0.88	0.127
8	0.0110	0.77	0.255
12	0.0095	0.66	0.401
16	0.0084	0.59	0.525
20	0.0072	0.50	0.679
24	0.0063	0.44	0.812

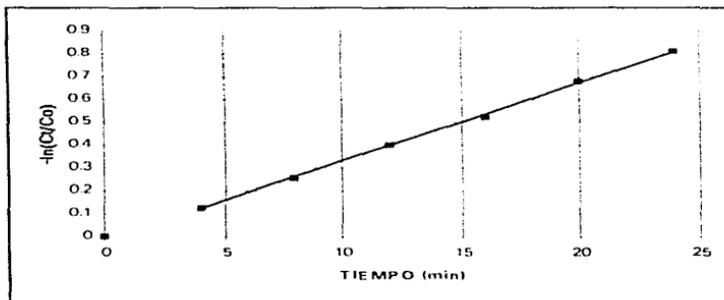


FIG. 3.9 $-\ln (C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 300 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.034 min^{-1}

En la tabla No. 3.10 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilindrico rotante fue de 400 rpm.

TABLA No. 3.10

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_i/C_0	$-\ln (C_i/C_0)$
0	0.0140	1	0
4	0.0122	0.87	0.37
8	0.0104	0.74	0.297
12	0.0090	0.64	0.444
16	0.0072	0.51	0.664
20	0.0060	0.43	0.832
24	0.0055	0.39	0.930

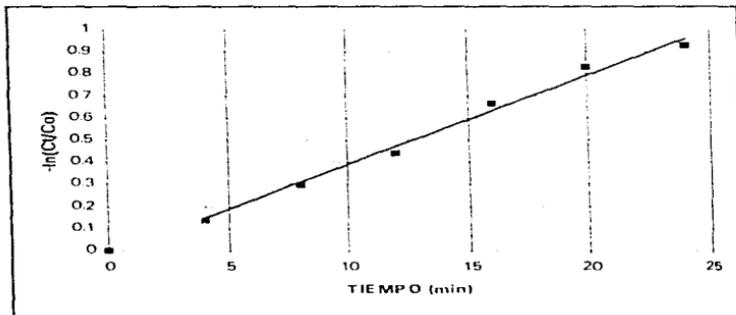


FIG. 3.10 $-\ln (C_i/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 400 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.0405min^{-1}

En la tabla No. 3.11 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 0.8 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 500 rpm.

TABLA No. 3.11

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln (C_t/C_0)$
0	0.0145	1	0
4	0.0107	0.73	0.303
8	0.0090	0.62	0.478
12	0.0066	0.45	0.787
16	0.0052	0.35	1.025
20	0.0046	0.32	1.148
24	0.0040	0.28	1.287

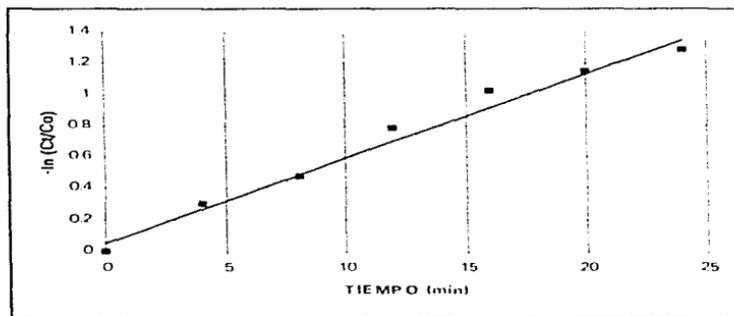


FIG. 3.11 $-\ln (C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 500 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.054 min^{-1}

Agrupando en una tabla los valores de k (Constante de rapidez) y las velocidades del electrodo en revoluciones por minuto se tiene que:

RPM	66	100	200	300	400	500
k (min^{-1})	0.0131	0.018	0.024	0.034	0.040	0.054

TABLA No 3.12

Transformando a revoluciones por segundo y calculando $k_t A$ (coeficiente de transporte de masa) por la ecuación (18) se tiene que :

$$k_t A = kV \dots \dots \dots (18)$$

$$\text{donde } V = 3.47 \times 10^5 \text{ m}^3$$

RPS	1.1	1.66	3.33	5.0	6.66	8.33
$k_t A$ (m^3/min)	4.54×10^{-7}	6.25×10^{-7}	8.28×10^{-7}	1.17×10^{-6}	1.40×10^{-6}	1.88×10^{-6}
$K_t A$ (m^2/s)	7.57×10^{-9}	1.04×10^{-8}	1.38×10^{-8}	1.96×10^{-8}	2.34×10^{-8}	3.14×10^{-8}

TABLA 13.13

Cambiando las revoluciones por segundo del electrodo a velocidad perimetral con la ecuación (9) :

$$U = \omega \pi d \dots \dots \dots (9)$$

$$\text{donde } \omega = \text{RPS}$$

$$d = 0.008 \text{ m}$$

U (m/s)	0.0275	0.0415	0.832	0.125	0.166	0.208
$K_{L,A}$ (m ³ /s)	7.57×10^{-9}	1.04×10^{-8}	1.38×10^{-8}	1.96×10^{-8}	2.34×10^{-8}	3.14×10^{-8}

TABLA No 3.14

Y graficando $\ln(U)$ contra $\ln(K_{L,A})$ se tiene que:

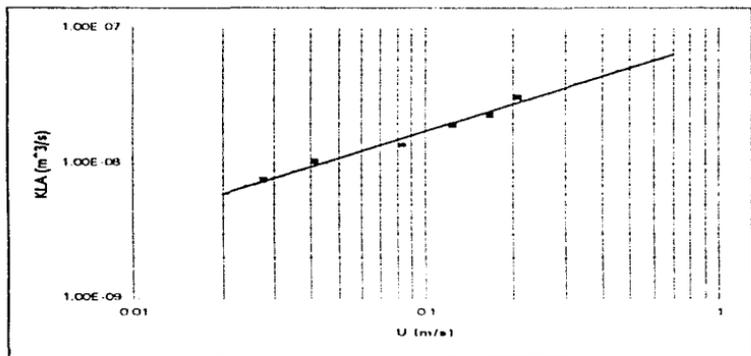


FIG 3.12: COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DEL GIRO DEL ELECTRODO

En la gráfica No. 3.12 se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al parámetro "a" de la ecuación (5).

$$a = 0.672$$

Mientras que la ordenada de origen es $\ln(K')$:

$$\ln(K') = -16.31$$

$$K' = 8.25 \times 10^{-8}$$

Por la ecuación (12) se encuentra el valor de K:

$$K' = K \pi l d^a v^{(0.35-a)} D^{0.644} \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

$$\begin{aligned} l &= 0.036 \text{ m} \\ d &= 0.008 \text{ m} \\ v &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ a &= 0.672 \\ D &= 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Despejando de la ecuación (12) y sustituyendo los valores se encuentra que:

$$K = 0.0.232$$

Por lo tanto la ecuación (5) para este tipo de reactor se expresa como:

$$Sh = 0.232 (Re)^{0.672} Sc^{0.356}$$

Por lo que se considera un tipo de electrodo cilíndrico rotante como liso, ya que la ecuación (10) dice que cuando el electrodo es liso el valor de "a" se encuentra entre 0.74.

ESTUDIO PARA EL ELECTRODO No 2 d=1.2cm

Para la determinación del coeficiente de transporte de masa se tiene que determinar la constante de rapidez, asumiendo una reacción de primer orden, por lo tanto se utiliza la ecuación No 17:

$$\ln(C_{(t)} / C_{(0)}) = -kt \dots \dots \dots (17)$$

Donde con los datos experimentales se gráfica el tiempo contra $\ln(C_{(t)} / C_{(0)})$. La concentración se obtiene a partir de los datos experimentales (donde se midió valores de absorbancia), se utiliza la ecuación No. 26:

$$C(t) = [((ABS) + 0.0043) / 42.83] (5/2) \quad (26)$$

El término $[((ABS) + 0.0043) / 42.83]$ se refiere a la ecuación (25) que se obtiene de la curva patrón, mientras que al multiplicar por $(5/2)$ se refiere al factor de dilución, ya que se tomaron 2 ml. de la solución de cobre del reactor y se le añadió 3 ml. de NH_4OH para formar el complejo colorido y poder medir la absorbancia en el colorímetro.*

*** EN EL APÉNDICE SE EXPLICA LA TÉCNICA UTILIZADA.**

En la tabla No. 3.16 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 0 rpm.

TABLA No. 3.16

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln (C_t/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.1360	0.957	0.043
8	0.1340	0.943	0.058
12	0.0125	0.880	0.127
16	0.0116	0.816	0.203
20	0.0113	0.795	0.229
24	0.0110	0.774	0.257

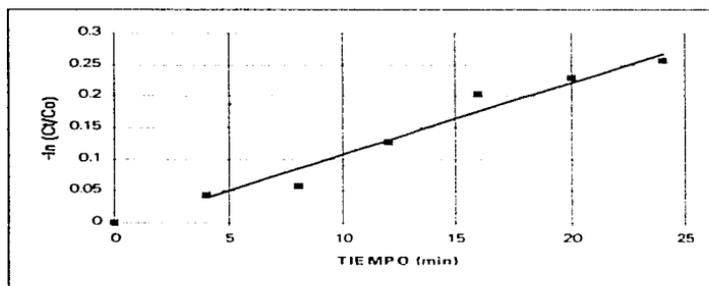


FIG. 3.13 $-\ln (C_t/C_0)$ COMO FUNCION DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 0 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.0114 min^{-1}

En la tabla No. 3.17 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 66 rpm.

TABLA No. 3.17

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0136	1	0
4	0.0127	0.933	0.069
8	0.0113	0.830	0.186
12	0.0101	0.742	0.298
16	0.0087	0.639	0.447
20	0.0081	0.595	0.518
24	0.0075	0.551	0.596

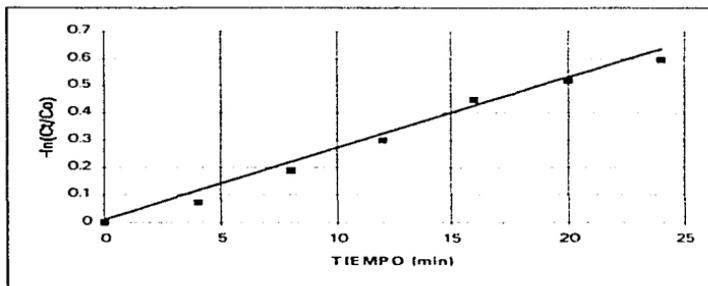


FIG. 3.14 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 66 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.026min^{-1}

En la tabla No. 3.18 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilindrico rotante fue de 100 rpm.

TABLA No. 3.18

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.0116	0.82	0.198
8	0.0960	0.68	0.385
12	0.0084	0.59	0.572
16	0.0066	0.46	0.776
20	0.0058	0.41	0.891
24	0.0046	0.32	1.139

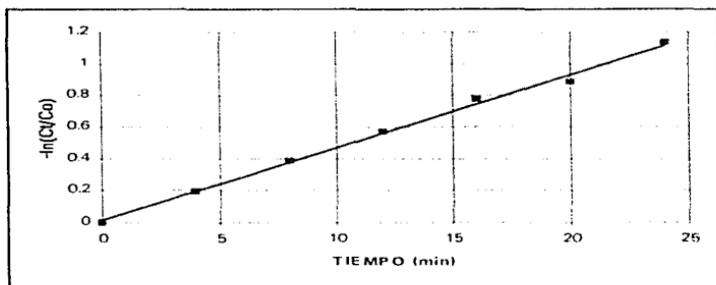


FIG. 3.15 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 100 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.046 min^{-1}

En la tabla No. 3.19 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 150 rpm.

TABLA No. 3.19

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_i/C_0	$-\ln(C_i/C_0)$
0	0.0139	1	0
4	0.0130	0.935	0.067
8	0.0116	0.830	0.186
12	0.0092	0.660	0.415
16	0.0070	0.50	0.693
20	0.0057	0.410	0.891
24	0.0037	0.260	1.347

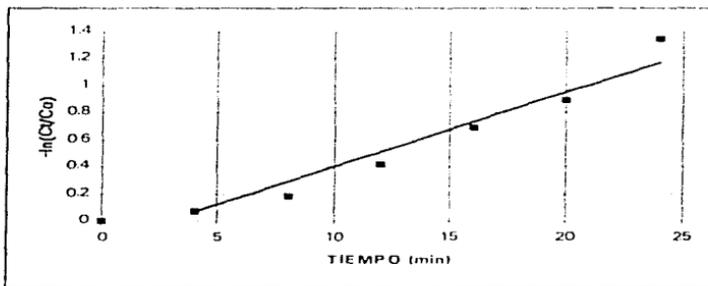


FIG. 3.16 $-\ln(C_i/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 150 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.055 min^{-1}

En la tabla No. 3.20 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilindrico rotante fue de 200 rpm.

TABLA No. 3.20

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_i/C_0	$-\ln(C_i/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.0125	0.880	0.127
8	0.0095	0.669	0.401
12	0.0072	0.807	0.679
16	0.0060	0.422	0.869
20	0.0052	0.366	1.005
24	0.0031	0.218	1.521

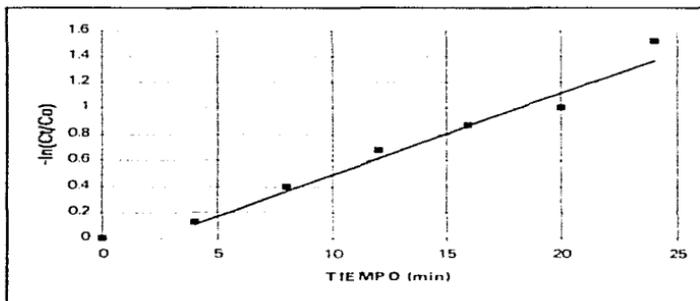


FIG. 3.17 $-\ln(C_i/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 200 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE= 0.063 min^{-1}

En la tabla No. 3.21 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajó con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 300 rpm.

TABLA No. 3.21

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.0119	0.838	0.176
8	0.0092	0.647	0.434
12	0.0069	0.485	0.721
16	0.0055	0.387	0.948
20	0.0040	0.281	1.266
24	0.0022	0.154	1.864

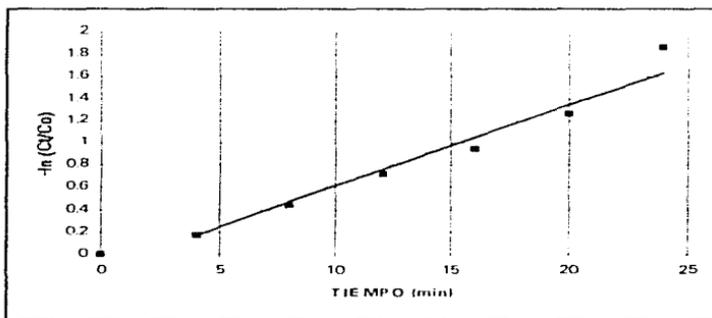


FIG. 3.18 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 300 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ \approx PENDIENTE = 0.073 min^{-1}

En la tabla No. 3.22 se presentan los valores de concentración de cobre a diferentes tiempos, en donde se trabajo con un diámetro de 1.2 cm y la velocidad del electrodo cilíndrico rotante fue de 350 rpm.

TABLA No. 3.22

TIEMPO (min)	CONCENTRACIÓN (mol/L)	C_t/C_0	$-\ln(C_t/C_0)$
0	0.0142	1	0
4	0.0104	0.732	0.311
8	0.0075	0.528	0.638
12	0.0052	0.366	1.004
16	0.0037	0.260	1.344
20	0.0025	0.176	1.737
24	0.0011	0.077	2.557

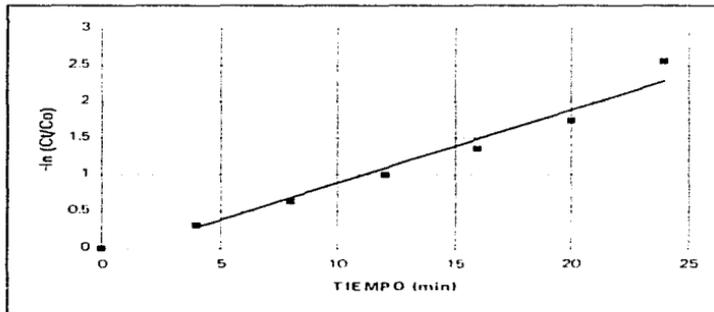


FIG. 3.19 $-\ln(C_t/C_0)$ COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON UNA VELOCIDAD DEL ELECTRODO DE 350 rpm. DE LA FIGURA SE OBTIENE LA CONSTANTE DE RAPIDEZ = PENDIENTE = 0.1 min^{-1}

Agrupando en una tabla los valores de k (Constante de rapidez) y las velocidades del electrodo en revoluciones por minuto se tiene que:

RPM	66	100	150	200	300	350
k (min^{-1})	0.026	0.046	0.055	0.063	0.071	0.1

TABLA No 3.23

Transformando a revoluciones por segundo y calculando $k_t A$ (coeficiente de transporte de masa) por la ecuación (18) se tiene que:

$$k_t A = kV \dots \dots \dots (18)$$

$$\text{donde } V = 3.19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

RPS	1.1	1.66	2.50	3.33	5.00	5.83
$k_t A$ (m^3/min)	2.28×10^{-7}	1.47×10^{-6}	1.75×10^{-6}	2.04×10^{-6}	2.62×10^{-6}	3.18×10^{-6}
$K_t A$ (m^2/s)	1.38×10^{-6}	2.45×10^{-6}	2.92×10^{-6}	3.34×10^{-6}	4.38×10^{-6}	5.31×10^{-6}

TABLA 13.24

Cambiando las revoluciones por segundo del electrodo a velocidad perimetral con la ecuación (9):

$$U = \omega \pi d \dots \dots \dots (9)$$

$$\text{donde } \omega = \text{RPS}$$

$$d = 0.012 \text{ m}$$

U (m/s)	0.041	0.062	0.094	0.125	0.188	0.220
$K_L A$ (m^3/s)	1.38×10^{-8}	2.45×10^{-8}	2.92×10^{-8}	3.34×10^{-8}	4.38×10^{-8}	5.31×10^{-8}

TABLA No 3.25

Y graficando $\ln(U)$ contra $\ln(K_L A)$ se tiene que:

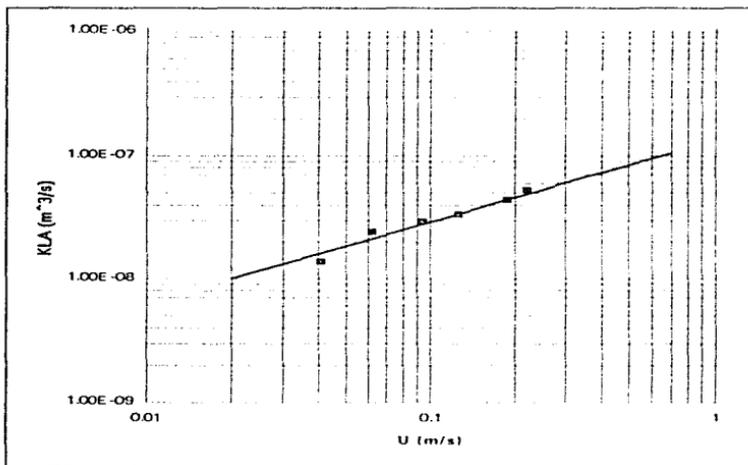


FIG 3.20 COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GIRO DEL ELECTRODO PARA UN DIÁMETRO DE 1.2 cm.

En la figura No. 3.20 se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al parámetro "a" de la ecuación (5).

$$a = 0.68$$

Mientras que la ordenada de origen es $\ln(K')$:

$$\ln(K') = -15.78$$

$$K' = 1.40 \times 10^{-7}$$

Por la ecuación (12) se encuentra el valor de K:

$$K' = K \pi l d^\alpha \nu^{(0.35-a)} D^{0.664} \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

$$\begin{aligned} l &= 0.036 \text{ m} \\ d &= 0.012 \text{ m} \\ \nu &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ a &= 0.68 \\ D &= 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Despejando de la ecuación (12) y sustituyendo los valores se encuentra que:

$$K = 0.258$$

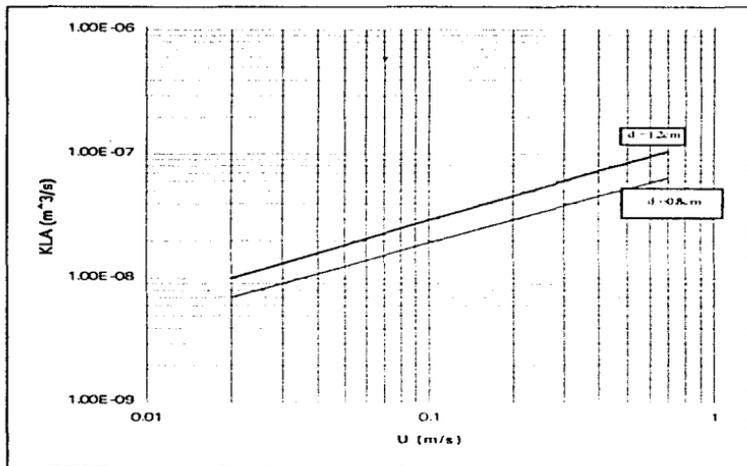
Por lo tanto la ecuación (5) para este tipo de reactor se expresa como:

$$Sh = 0.258 (Re)^{0.68} Sc^{0.356}$$

Por lo que se considera un tipo de electrodo cilíndrico rotante como liso, ya que la ecuación (10) dice que cuando el electrodo es liso el valor de "a" se encuentra entre 0.74.

En la figura No 21 se muestra la comparación entre los dos electrodos usados cada uno de diferente diámetro y se demuestra que al aumentar el diámetro del electrodo la recta se desplaza hacia arriba.

Por lo tanto al aumentar el diámetro mayor es el coeficiente de transporte de masa.



V) COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA DETERMINADO CON OPERACIÓN CONTINUA

Para la determinación del coeficiente de transporte de masa con operación continua se utilizaron tres electrodos cilíndricos de diferente diámetro.

Electrodo No. 1 $d = 0.8\text{cm}$

Electrodo No. 2 $d = 1.2\text{cm}$

Electrodo No. 3 $d = 2.5\text{cm}$

ESTUDIO PARA EL ELECTRODO No 1 DIÁMETRO = 0.8cm

Para la determinación del coeficiente de transporte de masa con operación intermitente se tiene que evaluar la constante de rapidez, asumiendo una reacción de primer orden y un reactor continuo, por lo tanto se utiliza la ecuación No 20, la cual se desarrolló en el capítulo I (anteriores):

$$k_1A = (C_{\text{entra}} / C_{\text{salida}} - 1) Q \quad (20)$$

Donde con los datos experimentales de absorbancia se obtiene la concentración de entrada y salida del reactor con la ecuación (26):

$$C = \left[\frac{(\text{ABS}) + 0.0043}{42.83} \right] \left(5/2 \right) \quad (26)$$

Donde el término $\left[\frac{(\text{ABS}) + 0.0043}{42.83} \right]$ se refiere a la ecuación (25) que se obtiene de la curva patrón, mientras que al multiplicar por $(5/2)$ se refiere al factor de dilución, ya que se tomaron 2 ml de la solución de cobre del reactor y se le añadió 3 ml de NH_3 concentrado para formar el complejo colorido y poder medir la absorbancia en el colorímetro.*

* EN EL APÉNDICE SE EXPLICA LA TÉCNICA UTILIZADA

Agrupando en una tabla los valores de k (Constante de rapidez), las revoluciones por minuto del electrodo y las concentraciones de entrada y salida del reactor se tiene que:

RPM	66	100	200	300	400	500
$C_{(out)}$	0.00958	0.00929	0.00900	0.00842	0.00783	0.00725
$C_{(ent)}$	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107

TABLA No 3.26

Pasando a revoluciones por segundo y calculando k_1A (coeficiente de transporte de masa) por la ecuación (20) se tiene que :

$$k_1A = (C_{(ent)} / C_{(out)} - 1) Q \dots \dots \dots (20)$$

DONDE $Q = 4\text{mL} / \text{min} = 6.66 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$

RPS	1.1	1.66	3.33	5.00	6.66	8.33
K_1A (m^3/s)	8.11×10^{-6}	1.05×10^{-5}	1.29×10^{-5}	1.85×10^{-5}	2.48×10^{-5}	3.21×10^{-5}

TABLA 3.27

Cambiando las revoluciones por segundo del electrodo por velocidad perimetral con la ecuación (9) :

$$U = \omega \pi d \dots \dots \dots (9)$$

donde $\omega = \text{RPS}$
 $d = 0.008\text{m}$

U (m/s)	0.027	0.0418	0.0837	0.1256	0.1675	0.2094
$K_L a$ (m^3/s)	8.11×10^{-9}	1.05×10^{-8}	1.29×10^{-8}	1.85×10^{-8}	2.48×10^{-8}	3.21×10^{-8}

TABLA No 3.28

Con la información anterior se elabora una gráfica de $\ln(U) = f[\ln(kLA)]$, la recta obtenida se observa en la figura 3.22:

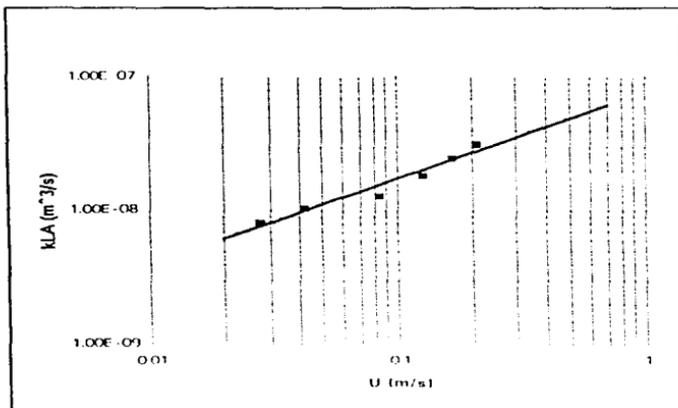


FIG 3.22: COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GIRO DEL ELECTRODO.

En la figura No. 3.22 se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al parámetro "a" de la ecuación (5), es:

$$a = 0.643$$

Mientras que la ordenada de origen es $\ln(K')$:

$$\ln(K') = -16.38$$

$$K' = 7.69 \times 10^{-8}$$

Por la ecuación (12) se encuentra el valor de K:

$$K' = K \pi l d^a v^{(0.35-a)} D^{0.664} \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

$$\begin{aligned} l &= 0.036 \text{ m} \\ d &= 0.008 \text{ m} \\ v &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ a &= 0.643 \\ D &= 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Despejando de la ecuación (12) y sustituyendo los valores se encuentra que:

$$K = 0.256$$

Por lo tanto la ecuación (5) para este tipo de reactor se expresa como:

$$Sh = 0.256(Re)^{0.643} (Sc)^{-0.356}$$

Por lo que se considera un tipo de electrodo cilíndrico rotante como liso, ya que la ecuación (10) dice que cuando el electrodo es liso el valor de "a" es 0.74.

ESTUDIO PARA EL ELECTRODO No 2 d = 1,2cm

Al igual que para el diámetro No 1 se obtiene datos experimentales los cuales se agrupan en una tabla los valores de k (Constante de rapidez), las revoluciones por minuto del electrodo y las concentraciones de entrada y salida se tiene que:

RPM	66	100	200	300	400	500
C _(out)	0.00958	0.00900	0.00813	0.00754	0.00725	0.00696
C _(in)	0.0110	0.0110	0.0110	0.0110	0.0110	0.0110

TABLA No 3.28

Expresando en revoluciones por segundo y calculando k_{1A} (coeficiente de transporte de masa) por la ecuación (20) se tiene que :

$$k_{1A} = (C_{(out)} / C_{(in)} - 1) Q \dots\dots\dots(20)$$

DONDE Q = 5ml / min = 8.33 x 10⁻⁶ m³/s

RPS	1.1	1.66	3.33	5.00	6.66	8.33
k _{1A} (m ³ /s)	1.27x10 ⁻⁶	1.89x10 ⁻⁶	2.99x10 ⁻⁶	3.87x10 ⁻⁶	4.36x10 ⁻⁶	4.89x10 ⁻⁶

TABLA 3.29

Expresando las revoluciones por segundo del electrodo a velocidad perimetral con la ecuación (9) :

$$U = \omega \pi d \dots\dots\dots(9)$$

donde ω = RPS
d = 0.012m

U (m/s)	0.041	0.0628	0.0125	0.1884	0.2513	0.3141
$K_L A$ (m^3/s)	1.27×10^{-8}	1.89×10^{-8}	2.99×10^{-8}	3.87×10^{-8}	4.36×10^{-8}	4.89×10^{-8}

TABLA No 3.30

Con los datos anteriores se elabora una gráfica $\ln(U) = f[\ln(K_L A)]$ la recta obtenida se muestra en la figura 3.23:

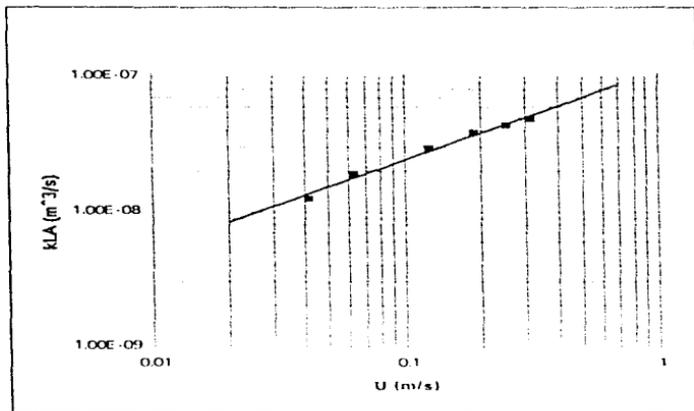


FIG 3.23: COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GIRO DEL ELECTRODO PARA UN DIÁMETRO DE 1.2 cm.

En la figura No. 3.23 se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al parámetro "a" de la ecuación (5):

$$a = 0.656$$

Mientras que la ordenada de origen es $\ln(K')$:

$$\ln(K') = -16.01$$

$$K' = 1.11 \times 10^{-7}$$

Por la ecuación (12) se encuentra el valor de K:

$$K' = K \pi l d^a v^{(1-a)} D^{0.664} \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

$$\begin{aligned} l &= 0.036 \text{ m} \\ d &= 0.012 \text{ m} \\ v &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ a &= 0.656 \\ D &= 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Despejando de la ecuación (12) y sustituyendo los valores se encuentra que:

$$K = 0.254$$

Por lo tanto la ecuación (5) para este tipo de reactor se expresa como:

$$Sh = 0.254 (Re)^{0.656} (Sc)^{-0.56}$$

Por lo que se considera un tipo de electrodo cilíndrico rotante como liso, ya que la ecuación (10) dice que cuando el electrodo es liso el valor de "a" es 0.74.

ESTUDIO PARA EL ELECTRODO No 3 d = 2.5cm

Al igual que para el electrodo No. 1 y 2 se obtuvieron datos experimentales los cuales se agrupan en una tabla los valores de k (Constante de rapidez), las revoluciones por minuto del electrodo y las concentraciones de entrada y salida del reactor se tiene que:

RPM	66	100	200	300	400	500
$C_{(sal)}$	0.00667	0.00608	0.00521	0.00404	0.00346	0.00316
$C_{(ent)}$	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107	0.0107

TABLA No 3.31

Expresando en revoluciones por segundo y calculando $k_t A$ (coeficiente de transporte de masa) por la ecuación (20) se tiene que :

$$k_t A = (C_{(ent)} / C_{(sal)} - 1) Q \dots \dots \dots (20)$$

DONDE $Q = 5 \text{ml} / \text{min} = 8.33 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$

RPS	1.1	1.66	3.33	5.00	6.66	8.33
$k_t A$ (m^3/s)	5.10×10^{-6}	6.39×10^{-6}	8.86×10^{-6}	1.38×10^{-5}	1.76×10^{-5}	1.99×10^{-5}

TABLA 3.32

Convirtiendo las revoluciones por segundo del electrodo a velocidad perimetral con la ecuación (9) :

$$U = \omega \pi d \dots \dots \dots (9)$$

donde $\omega = \text{RPS}$
 $d = 0.025 \text{m}$

U (m/s)	0.086	0.1309	0.2617	0.3926	0.5235	0.6544
$K_L a$ (m ³ /s)	5.10×10^{-8}	6.39×10^{-8}	8.86×10^{-8}	1.38×10^{-7}	1.76×10^{-7}	1.99×10^{-7}

TABLA No 3.33

Con los datos anteriores se hace una gráfica de $\ln(U) = f[\ln(k_L a)]$ y la línea que se obtiene se presenta en la figura No. 3.24:

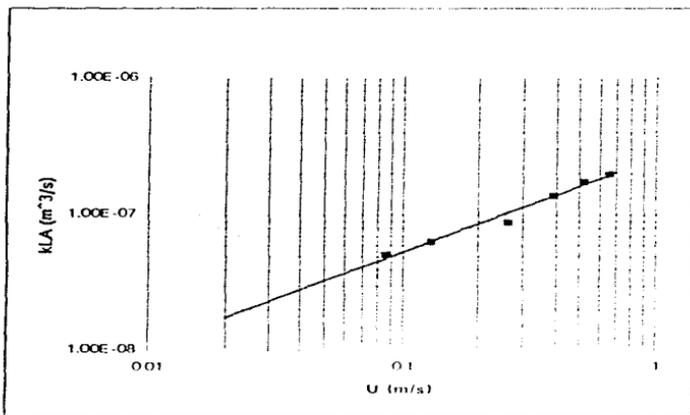


FIG 3.24: COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GIRO DEL ELECTRODO PARA UN DIÁMETRO DE 2.5 cm.

En la figura No. 3.23 se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al parámetro "a" de la ecuación (5).

$$a = 0.689$$

Mientras que la ordenada de origen es $\ln(K')$:

$$\ln(K') = -15.16$$

$$K' = 2.60 \times 10^{-7}$$

Por la ecuación (12) se encuentra el valor de K:

$$K' = K \pi l d^a v^{10.35-a} D^{0.644} \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

$$\begin{aligned} l &= 0.036 \text{ m} \\ d &= 0.025 \text{ m} \\ v &= 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ a &= 0.689 \\ D &= 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Despejando de la ecuación (12) y sustituyendo los valores se encuentra que:

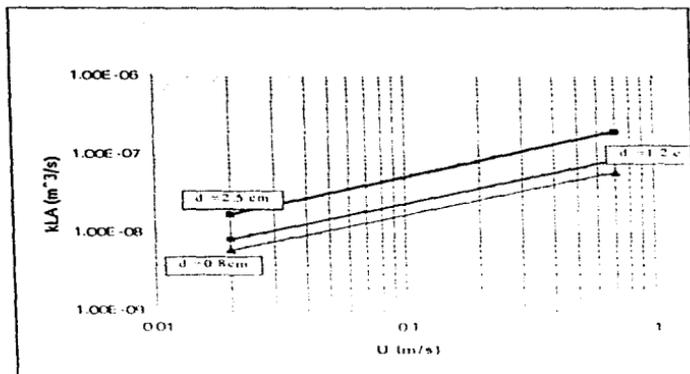
$$K = 0.263$$

Por lo tanto la ecuación (5) para este tipo de reactor se expresa como:

$$Sh = 0.263(Re)^{0.689} (Sc)^{0.354}$$

Por lo que se considera un tipo de electrodo cilíndrico rotante como liso, ya que la ecuación (10) dice que cuando el electrodo es liso el valor de "a" es 0.74

En la figura No 3.25 se hace una comparación de los tres diámetros de electrodos utilizados, en los cuales, al igual que en operación intermitente a mayor diámetro mayor es el coeficiente de transporte de masa, haciendo que la recta se mueva hacia arriba.



COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE MASA COMO FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DEL GIRO DEL ELECTRODO, PARA DIFERENTES TAMAÑOS DE DIÁMETRO Y TRABAJANDO CON OPERACIÓN CONTINUA.

Haciendo una comparación de los experimentos hechos, operando el reactor intermitente y continuamente, y entre los diferentes diámetros que se utilizaron para los experimentos, para encontrar los parámetros del sistema (ecuación (5)) se llega a los siguientes resultados:

$$St = K(Re)^a (Sc)^{0.56} \dots\dots\dots(5)$$

DIÁMETRO (cm)	a	K
0.8	0.64	0.232
1.2	0.68	0.258

TABLA No 3.34 OPERACIÓN INTERMITENTE

DIÁMETRO (cm)	a	K
0.8	0.643	0.256
1.2	0.656	0.254
2.5	0.689	0.263

TABLA No 3.35 OPERACIÓN CONTINUA

En las tablas 3.34 y 3.35 se observa que al comparar estos datos "a" varía de 0.64 a 0.689 en operación intermitente, mientras que "K" se encuentra entre 0.232 y 0.258.

En operación continua "a" varía de 0.643 a 0.689, mientras que "K" va de 0.254 a 0.263.

Generalizando se observa que se trata de un electrodo liso pues a es menor que de 0.74, ya que se trabajó con un electrodo cilíndrico rotante de acero inoxidable de superficie plana. Por lo tanto los

parámetros del sistema quedan determinados como un promedio de los datos obtenidos:

$$a = 0.661$$

$$K = 0.252$$

De esta manera se puede tener una ecuación general para el sistema:

$$Sh = 0.252(Re)^{0.661}(Sc)^{-0.6}$$

Con la ecuación anterior se puede conocer variables como la concentración, tiempo, etc. a diferentes velocidades del electrodo, observándose que al aumentar el giro del electrodo aumenta el depósito del metal y por lo tanto los tiempos de residencia en el reactor disminuyen.

CAPÍTULO IV



CONCLUSIONES

Se concluye que en este trabajo se cumplieron con todos los objetivos propuestos, ya que se construyó un reactor electroquímico equipándolo con un electrodo cilíndrico rotante y el cual opera intermitente o continuamente.

Con las ecuaciones apropiadas se evaluó el coeficiente de transporte de masa y de esta manera se encontró que el coeficiente de transporte de masa es función de la velocidad del giro del electrodo, es decir a un intervalo de velocidad del electrodo, a mayor velocidad mayor depósito de cobre en un mismo intervalo de tiempo, las ecuaciones encontradas fueron:

OPERACIÓN INTERMITENTE: $Sh = 0.245(Re)^{0.55}(Sc)^{0.33}$

OPERACIÓN CONTINUA : $Sh = 0.257(Re)^{0.57}(Sc)^{0.34}$

Por lo tanto se puede determinar cuanto cobre se depositará en un determinado tiempo y a una determinada velocidad del electrodo, y por consiguiente el electrodo cilíndrico rotante es un buen dispositivo para el depósito de cobre, ya que a un menor tiempo se deposita una mayor cantidad de cobre dando como resultado una mayor eficiencia de depósito.

Se concluye que el reactor con electrodo cilíndrico rotante es un buen dispositivo para la eliminación de cobre en descargas de aguas, por lo que puede ser utilizado como un dispositivo para el control de contaminantes además de que se puede ampliar para otro tipo de contaminantes metálicos.

Se concluye que el reactor con electrodo cilíndrico rotante es una alternativa para la recuperación de cobre, y este puede ser de alta pureza gracias a que los procesos electroquímicos son muy selectivos.

Por lo tanto la caracterización del reactor electroquímico es una técnica que se hace a nivel laboratorio para después aplicarla al escalamiento de equipos de un nivel laboratorio a un nivel industrial, ya que se conoce el comportamiento del sistema por medio de correlaciones de transporte de masa como función de las dimensiones (altura y diámetro del electrodo) así como de la velocidad del giro del electrodo, y por lo tanto se puede construir un nuevo reactor electroquímico equipado con un electrodo cilíndrico rotante el cual trabaje a las condiciones óptimas y su costo sea el más bajo.

Algunas sugerencias para trabajos posteriores donde se puedan manejar otras variables a fin de obtener un mejor provecho del reactor con electrodo cilíndrico rotante; son la de utilizar electrodos cilíndricos rotantes de diferente material, utilización de diferentes electrolitos soportes, depositar otros tipos de metales, diferentes arreglos de reactores, etc.



BIBLIOGRAFÍA

- (1) DIARIO OFICIAL DE NORMAS MEXICANAS
Segunda sección
1993.

- (2) Bray L. John
METALURGIA EXTRACTIVA DE LOS METALES NO FÉRREOS
Ediciones Interciencia
Primera edición
España, 1962.

- (3) Erroy G. Kelly
INTRODUCCIÓN AL PROCESAMIENTO DE LOS MINERALES
Editorial Limusa.
Primera edición
México, 1990.

- (4) Guy G. Albert
PHYSICAL METALLURGY FOR ENGINEERS
Editorial Addison-Wesley
Primera edición
Estados Unidos, 1962.

- (5) Catalán Lafuente José
QUÍMICA DEL AGUA
Editorial Blume
Primera edición
España, 1969.

- (6) Bockris John
ELECTROQUÍMICA MODERNA
Editorial Reverte
Segunda edición
México, 1988.

- (7) Genders J. David
ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENTS
The electrosynthesis Company Inc

Estados Unidos. 1992.

- (8) Welty James
FUNDAMENTALS OF MOMENTUM, HEAT AND TRANSFER
Editorial John Wiley and Sons
Singapore. 1984.
- (9) Charles Tobias
ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY AN ELECTROCHEMICAL
Vol. 2, Interscience publishers
Estados Unidos. 1988.
- (10) Smith J. M
INGENIERIA DE LA CINÉTICA QUÍMICA
Compañía Editorial Continental S. A. de C. V.
México, 1986.
- (11) Willard Hobart H.
MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS
Editorial Compañía Continental
Primera edición.
México. 1965.
- (12) MINERAL INDUSTRY
Mc Graw-Hill Book Co.
Primera edición.
- (13) METALS HANDBOOK
Vol. 2, tercera edición.
- (14) Kemmer Frank
MANUAL DEL AGUA; SU NATURALEZA, TRATAMIENTO Y APLICACIONES
Editorial Mc Graw-Hill
Primera edición, Tomo I y II
México 1989.

- (15) Bird R. B.
TRANSPORT PHENOMENA
Editorial John Wiley International
Estados Unidos, 1960.
- (16) Ismais M. Y:
ELECTROCHEMICAL REACTOR
Editorial Elsevier
Estados Unidos, 1989.
- (17) Plelice Georfff Rey
ELECTROCHEMICAL ENGINEERING PRINCIPLES
Editorial Prelice -Hall
Estados Unidos, 1991.
- (18) Palin G. R.
ELECTROCHEMISTRY FOR TECHNOLOGISTS
Editorial Pergamon
Estados Unidos, 1969.
- (19) Bokchris John O. M.
ELECTROCHEMISTRY FOR ECOLOGISTS
Editorial Plenum
Estados Unidos, 1974.
- (20) F. H. Lohman
THE MATHEMATICAL COMBINATION OF LAMBERT'S
Journal of Chemical Education, 32 (1953)155
- (21) Swokowski Earl W.
CALCULO CON GEOMETRIA ANALITICA
Grupo editorial Iberoamericana
1982.
- (22) Reiller C. and Crawford C. M.
PRINCIPLES OF PRECISION COLORIMETRY .
'AN GENERAL APPROACH TO PHOTOELECTRIC SPECTROSPHOTOMETRY'
Analytical Chemistry, 27(1955)716.

- (23) SPECTROMETRY NOMENCLATURE
Analytical Chemistry, 46(1974)2257.
- (24) Bakchris John O. M.
ELECTROCHEMICAL ENERGY
Editorial Plenum
Estados Unidos, 19981.
- (25) Willan Blum
GALVANOJEENIA Y GALVANOPLASMA
Editorial CESSA
México, 1981.
- (26) Riedel Wolfgang
ELECTROLESS NICKEL PLATING
ASTM International
Estados Unidos, 1991.
- (27) Mantell C. L.
INFORMACIÓN EXHAUSTIVA DE LA TEORÍA Y PRÁCTICA DE LOS
PROCESOS ELECTROQUÍMICOS INDUSTRIALES Y LAS APLICACIONES DE
LOS PRODUCTOS
Editorial Reverté
España, 1962.
- (28) Mantell C. L.
INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY
Editoria Mc- Crow-Hill
Estados Unidos, 1950.
- (29) EL COBRE Y SUS ALEACIONES EN LA TECNOLOGÍA
Publicación CIDEK
España, 1974.

- (30) Sharp DWA
MIALS DICCIONARIO DE QUÍMICA
Editorial Alhambra
España, 1989.
- (31) ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Vol. 7, Cuarta edición
Editorial John Wiley and Sons
Estados Unidos, 1993.

APÉNDICE

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN AGUA.

El presente método está basado en la formación de complejos coloridos (azules) entre el ion cúprico y el NH_3 .

Cu^{2+} y NH_3 forman cuatro complejos:



las constantes de disociación sucesivas son las siguientes:

$$pK_1 = 4.13, pK_2 = 3.48, pK_3 = 2.87 \quad \text{y} \quad pK_4 = 2.11$$

En un medio suficientemente concentrado en amoníaco, sólo predominan los complejos superiores. Ya que cada complejo tiene su propio espectro de absorción, el color de la disolución depende no sólo de la concentración de la disolución total de Cu^{2+} , sino también de la proporción relativa de cada complejo, la cual es función de la concentración del NH_3 libre en la disolución.

Para la determinación de cobre se realiza una disolución de la muestra de modo que el cobre que se encuentra en forma de Cu^{2+} , por adición de amoníaco a la disolución se forma el complejo colorido y por lo tanto con un método instrumental (según la ley de Beer) la absorbancia A de una sustancia absorbente es directamente proporcional a la longitud (l) del paso óptico y a la concentración (C) de la sustancia:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\epsilon: \text{actividad molar})$$

Para trabajar en condiciones más precisas, se necesita eliminar las radiaciones que no sufran ninguna absorción por la sustancia absorbente, esto se logra imponiendo filtros coloridos entre la fuente de radiación y la cubeta que contiene la sustancia absorbente.

El fotocolorímetro permite elegir varios dominios de longitudes de onda, la longitud de onda correcta es aquella que da la mayor absorbancia para una concentración dada de sustancia absorbente.

Con una prueba "en blanco" pueden eliminarse las eventualidades interferencias de sustancias parásitas que contienen todas las especies con las mismas concentraciones que las del problema exceptuando la sustancia absorbente, esto sirve para ajustar el aparato de medida en valor de $A = 0$ ó $1\% = 100$. Se reemplaza después el blanco por el problema y se lee directamente el valor de absorbancia. las mismas operaciones se realizan con una serie de disoluciones estándares de la misma sustancia absorbente, lo cual permite trazar una curva estándar $A = f(C)$ que se realiza para deducir la concentración del problema.

PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES:

En la preparación de los estándares se procura tener las mismas condiciones que en la muestra problema.

Se preparan inicialmente, 100ml de disolución de nitrato de cobre 0.05F que contenga 1ml de H_2SO_4 concentrado, se lleva al aforo a 100ml con agua destilada.

A partir de esta disolución se preparan los estándares tomando alícuotas de 1, 2, 3, 4ml y se lleva al aforo a 50ml con amoníaco 1F.

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACION DE COBRE:

Para determinar la concentración de cobre se utiliza el fotocolorímetro, en donde el blanco debe prepararse en la misma manera que los estándares, sin introducir el nitrato de cobre, colocar el blanco en la celda y ajustar $A = 0$, en otra celda introducir sucesivamente los estándares y leer la absorbancia de cada uno. Hacer lo mismo con el problema.