



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**MODELADO MATEMATICO Y SIMULACION DE UN REACTOR
ELECTROQUIMICO DE CILINDRO ROTATORIO PARA LA
RECUPERACION DE METALES DE LOS ENJUAGUES DE LA
INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA:

PAOLA GRANADOS MENDOZA

ASESOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U N A M
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES
ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Modelado matemático y simulación de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio para la recuperación de metales de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia.

que presenta la pasante: Paola Granados Mendoza
con número de cuenta: 40505731-7 para obtener el título de :
Ingeniera Química.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de junio de 2009

PRESIDENTE

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

VOCAL

Dr. Ricardo Paramont Hernández García

SECRETARIO

M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura

PRIMER SUPLENTE

I.Q. Paula Alvarez Fernández

SEGUNDO SUPLENTE

I.Q. Arturo Ortega Díaz

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas aquellas personas e instituciones que han contribuido a mi formación personal y profesional:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por brindarme una educación y formación profesional de excelencia.

Al Programa de Becas para el Fortalecimiento de Estudios de Licenciatura (PROFEL), por el apoyo económico otorgado durante los últimos semestres de la carrera.

A la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato, por permitirme cursar un enriquecedor semestre de intercambio, y al Programa de Movilidad Estudiantil Santander-ECOES, por brindar el apoyo financiero.

A la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, por el apoyo financiero para la realización del proyecto intitulado “Remoción electroquímica de cobre y níquel de las aguas de enjuague de la industria de la galvanoplastia”; convenio No. ICyTDF/013/2009.

A los distinguidos miembros del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus valiosas aportaciones que permitieron elevar la calidad del mismo:

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

Dr. Ricardo Paramont Hernández García

M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura

I.Q. Paula Alvarez Fernández

I.Q. Arturo Ortega Díaz

Al Dr. Ignacio González Martínez, con gran admiración y respeto, por permitirme colaborar en su grupo de trabajo, así como por todas las enseñanzas y el apoyo brindado.

Con un profundo respeto, al Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez por su certera asesoría y dirección de tesis, por orientarme y ayudarme a cumplir esta meta.

Al Dr. Ricardo Paramont Hernández García, por su paciencia y apoyo constante e incondicional a lo largo de toda mi carrera.

Al M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura por sus valiosas enseñanzas y generosidad, por mostrar siempre disposición a ayudarme.

Con especial gratitud a los compañeros de la UAM-Iztapalapa: I.Q. Fernando Felipe Rivera Iturbe, M.C. Oscar Germán Olvera Olmedo y M.C. Martín Rogelio Cruz Díaz, por proporcionarme bibliografía, orientarme y resolver mis innumerables dudas, pero sobre todo por brindarme su amistad y apoyo constante.

Al Dr. Israel Rodríguez Torres, por la bibliografía proporcionada, así como su minuciosa revisión del escrito, sus acertados comentarios y asesorías.

A la Dra. Esther Agacino Valdés, quien generosamente me dio la oportunidad de realizar mi servicio social bajo su asesoría, mostrando siempre disposición y apoyo.

A todos mis profesores de la FES-Cuautitlán, por su dedicación y entrega al trabajo, por compartir sus conocimientos y contribuir a mi formación profesional.

A la Profra. Ma. Cristina Jaso Ramírez, quien me inculcó el gusto por la Química y contribuyó de manera importante en mi formación.

Con mi eterna gratitud y mucho amor, a mis padres: Ma. Gilda Mendoza y Antonio Granados, quienes con su amor y sacrificio han logrado que yo cumpla esta y otras metas. Gracias por darme la vida y por llenarla de dichas y bendiciones.

Con gran admiración y cariño, a mis hermanos Carolina Granados, Gilda Granados y Arved Marín, por demostrarme siempre su amor y estar a mi lado apoyándome en todo momento. Gracias por ser siempre un ejemplo a seguir.

A mis abuelitas Flora Guzmán y Ninfa Salinas, a mi tía Flora Mendoza y a todos los miembros de mi familia, por compartir su amor y enseñarme sus valores.

Con mucho amor a Juan González Burgos, quien contribuyó de muchas maneras a que yo lograra este objetivo. Gracias por compartir tantos momentos conmigo y por esta nueva meta que nos espera.

A mis amigas y hermanas Yessica Paulina Trejo e Izamara Jazmín Hernández, quienes me acompañaron a lo largo de toda mi carrera, brindándome su amistad y compartiendo maravillosos momentos. A Elizabeth Cruz, con mucho cariño, por su sincera amistad. Gracias por estar a mi lado.

A Ariadna Velázquez, quien desde hace ya mucho tiempo ha sido una amiga irremplazable.

A todos mis compañeros de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato a quienes recuerdo con mucho cariño por tantos momentos y experiencias que compartieron conmigo. A Lilián Vega y Diana León por recorrer conmigo esa inolvidable experiencia de intercambio.

A Pedro Mandujano, quien además de ser mi compañero de gimnasia, se convirtió en mi mejor amigo. Gracias por estar ahí.

A mis entrenadoras y amigas Violeta Selene López Zepeda y Jeymi Cazares Arellano, por enseñarme siempre a dar lo mejor de mí, y por permitirme descubrir de lo que soy capaz.

Gracias a Dios por todas las bendiciones que me ha dado y por poner en mi camino a personas tan maravillosas.

ÍNDICE

	Pag.
Índice	i
Resumen	iii
Introducción	1
Objetivo general	3
Objetivos particulares	3
1. Antecedentes	4
1.1. Ingeniería electroquímica	4
1.2. Reactores electroquímicos de cilindro rotatorio	4
1.3. Flujo de fluidos	7
1.4. Transporte de materia	9
1.4.1. Correlaciones adimensionales	12
1.5. Distribución de corriente	14
1.5.1. Distribución de corriente primaria	15
1.6. Métodos matemáticos y recursos computacionales	16
2. Metodología	20
2.1. Descripción del reactor RCE y el electrolito	21
2.2. Distribución de corriente primaria	22
2.3. Hidrodinámica	23
2.4. Transporte de masa	24
3. Resultados y discusión	27
3.1. Distribución de corriente primaria	27
3.1.1. Electrodo de placas paralelas	27
3.1.2. Celda de Hull de cilindro rotatorio	31
3.1.3. Electrodo de cilindro rotatorio	35
3.1.3.1. Contra-electrodos concéntricos y de placas	35
3.1.3.2. Variación de la altura del electrodo de trabajo	40
3.2. Hidrodinámica	44
3.2.1. Hidrodinámica del cilindro rotatorio, Pine Instruments® QC3 Serie ACQ012CY316	44

3.2.2. Reactor electroquímico de cilindro rotatorio	49
3.2.2.1. Régimen laminar	52
3.2.2.2. Régimen turbulento	56
3.3. Transporte de masa	65
3.3.1. Estabilización numérica para la ecuación de convección-difusión	66
3.3.2. Variación de la concentración en función del tiempo	68
4. Conclusiones	72
Anexo	74
Referencias	77
Nomenclatura	79
Lista de tablas	81
Lista de figuras	82

RESUMEN

En este trabajo se presenta la simulación de un reactor electroquímico de electrodo de cilindro rotatorio (RCE, por sus siglas en inglés) como una herramienta útil para el análisis de variables que afectan el desempeño del reactor, como son: la distribución primaria de potencial, el campo de velocidad y el perfil de concentración. Se formulan los modelos matemáticos que permiten llevar a cabo los cálculos de dichas variables en un reactor RCE, así como la simulación numérica, utilizando software comercial para resolver las ecuaciones diferenciales gobernantes. Se estudia la electrodeposición de cobre, ya que éste es uno de los metales que se encuentran presentes en los enjuagues de la industria de la galvanoplastia.

Se utiliza una técnica de estabilización numérica para la resolución de la ecuación de convección-difusión que describe el transporte de masa en el proceso de electrodeposición estudiado. Así mismo, se contrastan los resultados obtenidos en la simulación con los datos experimentales.

Además, se muestran ejemplos de simulación de la distribución de corriente primaria, así como de la hidrodinámica, de distintos sistemas, comparando los resultados obtenidos con soluciones analíticas, expresiones empíricas o resultados reportados en la literatura. En todos los casos mostrados se observa una buena concordancia de los datos obtenidos en la simulación realizada y lo reportado en la literatura.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe preocupación por el impacto ambiental que tienen las industrias químicas debido a los efluentes que se generan durante sus procesos. En las últimas décadas, la legislación en materia ambiental ha sido más rigurosa con el fin de tener un mayor control sobre las corrientes de desecho que generan dichas industrias (NOM-ECOL 002, 1996). Por esta razón se han invertido tiempo y recursos en la investigación y desarrollo de procesos menos dañinos al ambiente, o bien, de tecnologías que permitan el tratamiento de los desechos generados. Para este último fin, existen métodos químicos, físicos y biológicos que en general satisfacen los requerimientos de eficiencia y economía. En específico, los métodos electroquímicos son adecuados para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, o con alto contenido salino, o emulsionadas con aceites, entre otras [1].

La industria de la galvanoplastia genera grandes cantidades de efluentes acuosos provenientes de los enjuagues del proceso, los cuales contienen metales pesados, como Cr, Cu y Ni. Estos metales deben ser removidos para disminuir el daño ambiental que ocasionan y para ello existen diversas tecnologías. Tradicionalmente las industrias mexicanas optan por la precipitación de los iones, la cual en ocasiones resulta ineficiente al no cumplir con los límites ambientales establecidos en las normas vigentes. En adición, esta técnica genera residuos sólidos peligrosos, en forma de lodos, que deben ser confinados [2]. Una alternativa viable para el tratamiento de estos efluentes es la tecnología electroquímica. Se ha reportado que el reactor con electrodo de cilindro rotatorio (RCE por sus siglas en inglés) es idóneo para esta clase de aplicaciones. Por ejemplo, este reactor es utilizado comúnmente para recuperar la plata fotográfica [1].

Estos reactores permiten altas velocidades de transferencia de masa y son celdas relativamente compactas. Los reactores de cilindro rotatorio pueden o no utilizar separadores o membranas. Los contra-electrodos generalmente son estáticos y los hay de diferentes geometrías. En la mayoría de los casos, el metal es removido del cátodo a intervalos, generalmente de forma manual. El movimiento del electrodo de trabajo favorece la transferencia de masa en régimen turbulento ya que el perfil de velocidades que se genera en la superficie axial del cilindro, favorece el transporte de los iones desde el seno de la solución a la superficie del electrodo [3].

En general, la velocidad de transferencia de masa en el RCE se describe mediante correlaciones empíricas, cuyos parámetros tienen que ser determinados experimentalmente para la geometría y dimensiones particulares de cada reactor [4-6]. Por lo tanto, para diseñar reactores de tamaño industrial es necesario llevar a cabo un plan experimental que involucre diferentes criterios de diseño (dinámica de fluidos, geometría de electrodos, transferencia de masa) a distintas escalas, con la finalidad de asegurar el desempeño deseado. Una manera de disminuir el número de experimentos necesarios para dicho propósito es modelando matemáticamente y simulando el comportamiento del reactor.

Por lo tanto, el modelado matemático y la simulación de los procesos electroquímicos permiten reducir el esfuerzo experimental requerido para el diseño y optimización de un reactor de tamaño industrial. En general, resulta más económico llevar a cabo experimentos de simulación que realizarlos en campo. Una vez que se han desarrollado el modelo y la simulación, los resultados obtenidos pueden ser comparados con los datos de laboratorio, convirtiéndose en una herramienta útil para el diseño [7].

F. F. Rivera, *et al.* han realizado la caracterización del transporte de masa en el proceso de electrodeposición de Cu(II) en un reactor RCE a escala laboratorio [4]. Con la finalidad de profundizar y complementar dichos estudios, así como dar pauta al escalamiento de un reactor industrial, en el presente trabajo se realizó un estudio de la distribución de corriente y potencial primarios en un reactor RCE con dos tipos de contra-electrodos. A partir de la configuración de contra-electrodo seleccionada se calcularon los perfiles de velocidad en régimen laminar y turbulento, así como los perfiles de concentración en régimen turbulento para un caso de electrodeposición controlado por transferencia de masa.

La pertinencia de este trabajo se fundamenta, en primer lugar, en la viabilidad del uso de los reactores electroquímicos RCE para la remoción de los metales contenidos en los enjuagues de la industria de la galvanoplastia [2]; y por otra parte en la necesidad de una simulación que permita la comprensión de los fenómenos que ocurren en el interior del reactor para facilitar el escalamiento de dichos reactores.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar el modelo matemático para un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) a escala laboratorio, y llevar a cabo la simulación computacional bajo diferentes condiciones de operación para analizar el efecto de las variables más importantes en la remoción de metales.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la simulación computacional de la distribución de corriente primaria en un reactor RCE analizando los factores geométricos de los que depende.
- Analizar la hidrodinámica de un reactor RCE en régimen laminar por medio de una simulación computacional, y obtener los perfiles de velocidad del fluido generados a bajas velocidades de rotación del cilindro.
- Mediante un modelo de turbulencia, analizar el desempeño hidrodinámico de un reactor RCE por medio de una simulación computacional, y obtener los perfiles de velocidad que permitan calcular la transferencia de masa.
- Analizar la transferencia de masa para un caso controlado por difusión-convección para obtener los perfiles de concentración, utilizando como reacción modelo, el sistema Cu(II)/Cu(0) en ácido sulfúrico.
- Realizar la comparación de datos experimentales con los perfiles de concentración obtenidos en la simulación computacional.

1. ANTECEDENTES

1.1. INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA

En términos generales, la Ingeniería Electroquímica se encarga del diseño, caracterización y operación de los componentes, equipos y procesos que involucran la conversión de energía química y eléctrica. Se puede definir como el estudio y desarrollo de procesos y aplicaciones prácticas que involucren la transferencia de carga en la superficie del electrodo [8].

En este contexto, los parámetros de los cuales depende el buen funcionamiento de un reactor electroquímico son [9]:

- La conversión, que hace referencia a la fracción de los iones transformados.
- La productividad o cantidad de materia transformada o producida por unidad de tiempo o volumen.
- El transporte de los iones de un punto a otro, así como la transferencia hasta el electrodo (transferencia de masa) debido a la reacción electroquímica.
- El potencial eléctrico de los electrodos, la caída óhmica, la distribución de densidad de corriente en los electrodos, entre otras variables.
- La hidrodinámica del electrolito en el compartimiento.

1.2. REACTORES ELECTROQUÍMICOS DE CILINDRO ROTATORIO

Existen diversos tipos de electrodos rotatorios que son de utilidad para estudios de transporte de masa y diversas aplicaciones. Entre los más usados, tanto a escala laboratorio como industrial, destacan los electrodos de disco rotatorio (RDE por sus siglas en inglés) y los electrodos de cilindro rotatorio (RCE). Estos últimos tienen aplicaciones industriales tales como la recuperación de plata fotográfica, extracción hidrometalúrgica, refinamiento de metales preciosos y tratamiento de efluentes.

Los reactores electroquímicos con electrodos de cilindro rotatorio se han usado ampliamente para la remoción de metales en soluciones diluidas, en donde el metal se deposita sobre la superficie de dicho cilindro en condiciones de turbulencia. El diseño y aplicación de estos reactores para la remoción de iones tienen en cuenta las siguientes consideraciones [6]:

- La velocidad periférica aplicada da lugar a condiciones de régimen turbulento alrededor del cátodo interno RCE.
- Las distribuciones de corriente y potencial son uniformes, promoviendo una velocidad de reacción uniforme sobre el cátodo.
- La velocidad de transporte de masa es alta y puede ser mejorada por medio de un depósito rugoso que actúe como promotor de microturbulencia.
- Dependiendo de las condiciones de operación y la geometría del reactor, el depósito metálico formado puede tener distintas formas, desde laminillas que se adhieren a la superficie del cátodo, hasta polvo que se desprende constantemente.

La figura 1.1 muestra un esquema de un reactor de cilindros concéntricos, donde el cilindro interno o cátodo se encuentra rotando, y el cilindro exterior es estático. Se puede observar que el reactor cuenta con un compartimiento catódico y uno anódico separados por una membrana. Así mismo, cuenta con una aleta raspadora que sirve para retirar mecánicamente y constantemente el depósito metálico.

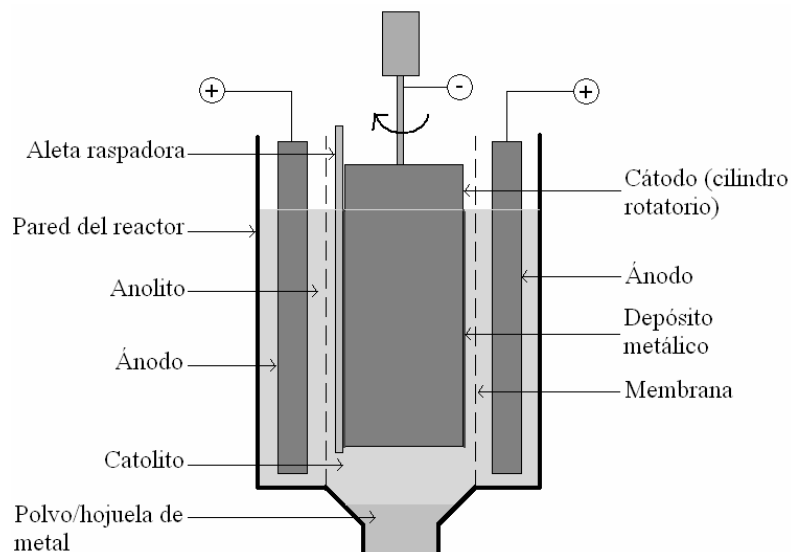


Fig. 1.1 Esquema de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio.

Los estudios del transporte de masa para los procesos de electrodeposición de metales en este tipo de reactores siguen dos categorías o líneas de investigación: a) el modelado numérico o semi-analítico del mecanismo de electrodeposición y la distribución de corriente y b) los estudios cuantitativos de la electrodeposición utilizando técnicas electroquímicas. En cuanto a la primera línea de investigación se mencionan a continuación dos ejemplos.

C.T.J. Low, *et al.*, han reportado el modelado y simulación numérica de la distribución de corriente, potencial y concentración en una celda Hull de cilindro rotatorio (RCH) utilizando el método de elementos finitos [10]. En este trabajo se estudiaron los efectos de la densidad de corriente aplicada sobre la distribución de potencial y corriente a lo largo del cátodo, así como la influencia de la velocidad de rotación del cilindro por medio de una correlación que relaciona el espesor de la capa de difusión con la velocidad periférica del cilindro de trabajo. Sin embargo, no se realizó un estudio sobre el comportamiento de los campos de velocidad que se desarrollan en la celda.

Un estudio de la hidrodinámica y las propiedades del transporte de masa ha sido reportado por Ph. Mandin, *et al.* [11]. En dicho trabajo se resuelve la hidrodinámica en régimen laminar para una configuración de RCE por el método de volumen finito, y se reportan los perfiles de velocidad que se generan en el interior de la celda. Los resultados reportados son parte de un estudio completo de la configuración RCE, en donde se plantea como siguiente propósito el análisis del régimen turbulento.

Siguiendo la segunda línea de investigación, el reactor electroquímico RCE que se simula en este trabajo, ha sido caracterizado por F. F. Rivera, *et al.* [4]. Se ha reportado la influencia del uso de contra-electrodos de placas y concéntricos en la transferencia de masa del proceso de electrólisis de una solución modelo de Cu(II) en ácido sulfúrico. En dicha publicación, se realizó un estudio de microelectrólisis en un electrodo de disco rotatorio para determinar el rango en el que el proceso de Cu(II)/Cu(0) es controlado por el transporte de masa. Por otra parte, se caracterizó el transporte de masa en el reactor RCE utilizando tres tipos de ánodos (ver figura 1.2) a diferentes números de Reynolds.

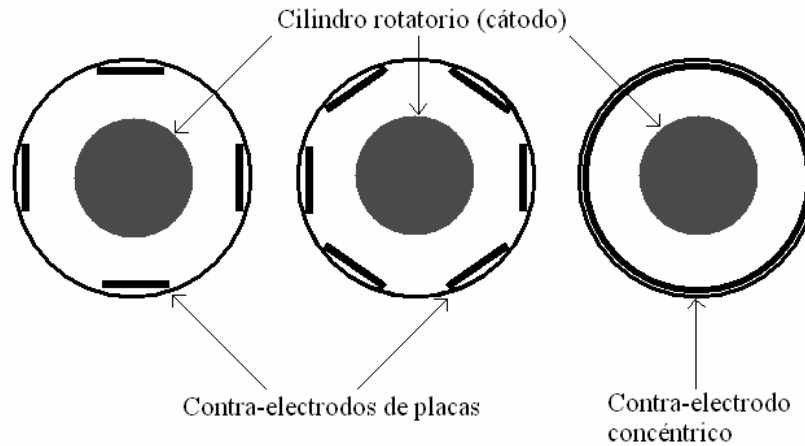


Fig. 1.2 Tipos de contra-electrodos utilizados para la caracterización del reactor RCE.

Basándose en el análisis de la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.356}$ se asociaron los valores de las constantes a y b con la forma y dimensiones de la celda como se muestra en la tabla 1.1:

Tabla 1.1 Constantes de la correlación de transporte de masa determinadas en la caracterización experimental del reactor RCE.

Tipo de contra-electrodo	a	b
Cuatro placas	0.012	0.95
Seis placas	0.014	0.91
Cilindro concéntrico	0.022	0.91

Sin embargo, en la caracterización del transporte de masa de dicho reactor no se consideran las distribuciones de corriente y potencial. Por otra parte, no se ha realizado el estudio de la hidrodinámica de dicho reactor, lo cual es de suma importancia para comprender de mejor manera los fenómenos que ocurren en el interior del reactor, y facilitar el escalamiento.

1.3. FLUJO DE FLUIDOS

Para el flujo entre dos cilindros concéntricos rotatorios se presentan estratificaciones inestables causadas por fuerzas centrífugas. Las partículas de fluido que se encuentran cerca del

cilindro rotatorio debido a la presencia de una fuerza centrífuga mayor, son expulsadas hacia afuera.

G. I. Taylor estableció que cuando se excede un determinado número de Reynolds (Re) aparecen en el flujo vórtices que ahora son conocidas como vórtices de Taylor, los cuales se esquematizan en la figura 1.3. Los ejes de estos vórtices se localizan a lo largo de la circunferencia y giran alternadamente en direcciones opuestas. Las condiciones de flujo bajo las cuales el fluido se convierte en inestable se pueden expresar mediante el número de Taylor, Ta de la siguiente manera [12]:

$$Ta = \frac{u_i(r_2 - r_1)}{\nu} \sqrt{\frac{(r_2 - r_1)}{r_1}} \geq 41.3 \quad (1.1)$$

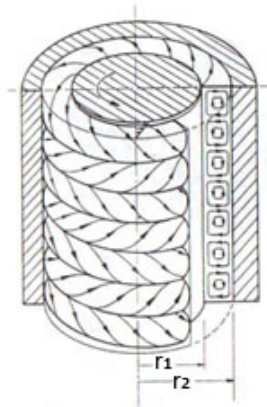


Fig. 1.3 Esquema de los vórtices de Taylor [12].

El criterio de estabilidad de Taylor concuerda bastante bien con las mediciones. El flujo turbulento no se desarrolla completamente hasta que el número de Taylor y por consiguiente el número de Reynolds exceden ampliamente el límite de estabilidad. De acuerdo al número de Taylor, se pueden distinguir tres regímenes de flujo para un cilindro rotatorio de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Ta < 41.3 & : \text{flujo laminar} \\ 41.3 < Ta < 400 & : \text{flujo laminar con vórtices de Taylor} \\ Ta > 400 & : \text{flujo turbulento} \end{aligned} \quad (1.2)$$

De acuerdo a la teoría de mecánica de fluidos, las propiedades de un fluido, como son la densidad, temperatura, etc., pueden considerarse como funciones continuas de la posición y el tiempo. Bajo este concepto, el campo de velocidades de un fluido en coordenadas cilíndricas está dado por:

$$\mathbf{u} = u(r, z, \theta, t) \quad (1.3)$$

Si las propiedades del fluido en un punto del campo no cambian con respecto al tiempo, se dice que el flujo es estacionario. El cálculo del campo de velocidad de un fluido incompresible (densidad constante) y estacionario se obtiene a partir del balance de momentum, el cual está dado por las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad [13]:

$$(\rho \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + F \quad (1.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1.5)$$

1.4. TRANSPORTE DE MATERIA

Considerando el proceso electroquímico isotérmico de la figura 1.4, los iones A deben transportarse desde el seno de la solución electrolítica hasta el electrodo en donde reacciona electroquímicamente produciendo la especie B de acuerdo a la reacción: $A + e^- \rightarrow B$

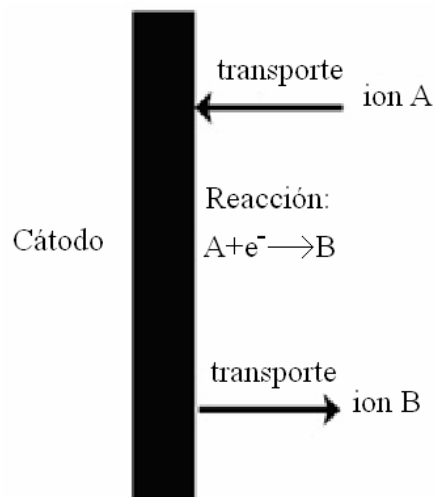


Fig. 1.4 Esquema representativo de las etapas del transporte de los iones en un proceso electroquímico.

Este proceso puede simplificarse en tres etapas:

1. El transporte del ión A desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.
2. La reacción electroquímica sobre la superficie del electrodo para la conversión de A en B.
3. En el caso en que el componente B sea soluble, se lleva a cabo el transporte de la especie B desde la interfase electrodo-electrolito hasta el seno de la solución. Si el componente B es un gas, las burbujas salen de la solución.; si B es un sólido, éste queda en la interfase.

De estas etapas mencionadas, la que ocurra con menor velocidad será la que controle el proceso electroquímico. Estas etapas pueden ser estudiadas a través de la obtención de curvas densidad de corriente generada (j) vs. potencial aplicado (E). En este tipo de curvas, de acuerdo a las condiciones de experimentación y del sistema electroquímico en estudio, se pueden distinguir tres zonas de control en el proceso electroquímico [9].

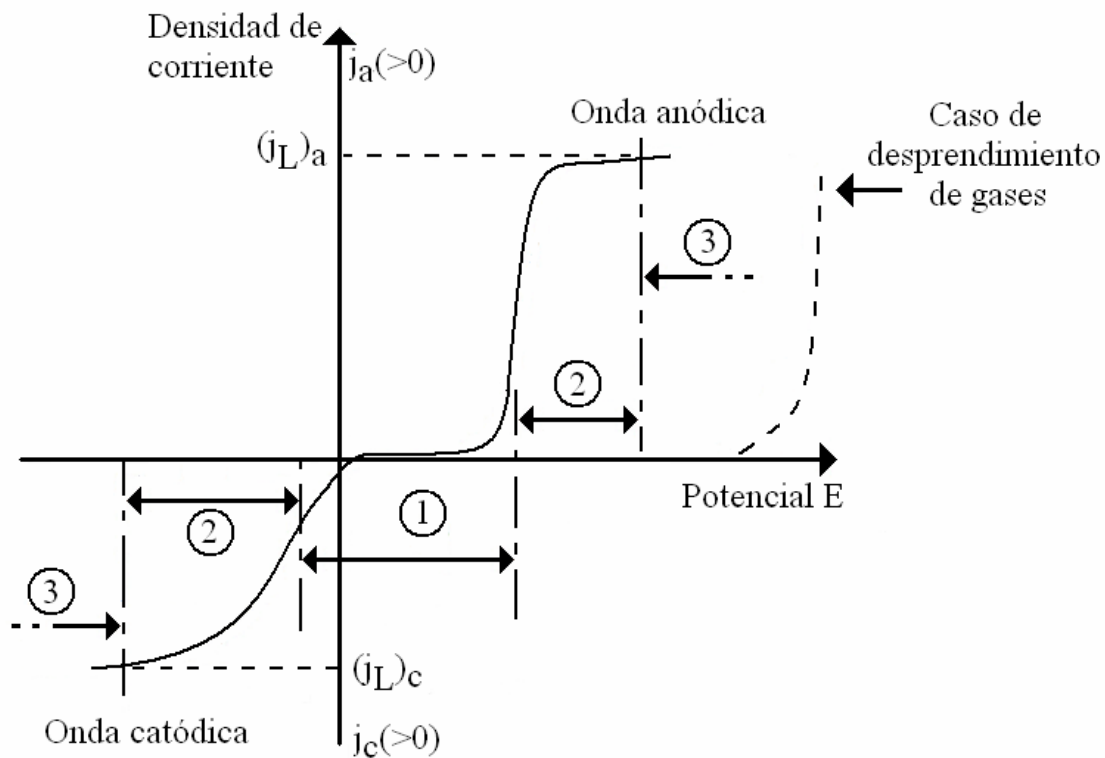


Fig. 1.5 Curvas densidad de corriente (j) vs. potencial (E) y zonas de control en el proceso electroquímico.

1. Control cinético (zona 1 en la figura 1.5): cuando la cinética de la reacción electroquímica controla el proceso. En esta zona prácticamente sólo interviene el sobrepotencial de activación.
2. Control difusional (zona 3 en la figura 1.5): cuando la transferencia de materia controla el proceso. En este caso la densidad de corriente es máxima y se conoce como densidad de corriente límite. En esta zona predomina el sobrepotencial de concentración.
3. Control mixto (zona 2 en la figura 1.5): intervienen los dos procesos anteriores de forma simultánea.

Una parte esencial de los procesos electroquímicos es el movimiento de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo. Comúnmente, se eligen intervalos de potencial donde el proceso está controlado por transferencia de masa, es decir, por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo. Existen reactores diseñados específicamente para proporcionar una alta velocidad de transporte de masa. Esto se logra haciendo que el electrodo y/o el electrolito se encuentren en movimiento.

La velocidad de transporte de masa debe ser preferentemente alta y uniforme. Esto es importante para aspectos que afectan el desempeño del reactor. Por ejemplo, en el caso en que el transporte de masa es uniforme a lo largo de la superficie del electrodo se tiene igualmente una densidad de corriente uniforme, lo que minimiza la aparición de reacciones secundarias. Asimismo, ya que el transporte de masa se encuentra relacionado con las condiciones de flujo, la caracterización del desempeño del reactor en un rango de velocidades del fluido resulta indispensable.

En general, existen tres contribuciones al transporte de materia [8]:

- Difusión: se define como el movimiento de las especies debido a un gradiente de concentración y ocurre cuando se lleva a cabo algún cambio químico en la superficie del electrodo, como es el caso de la reducción de los iones metálicos. Esto ocasiona una concentración más baja de dichos iones en la superficie del electrodo que en el seno de la solución.

- **Convección:** es el movimiento de las especies ocasionado por el movimiento del fluido. Existen dos tipos de convección. Cuando se manifiestan diferencias en la densidad de la solución (ocasionadas por cambios químicos o por variaciones puntuales de temperatura) se produce un movimiento del fluido conocido como convección natural. Por otro lado, la convección forzada se lleva a cabo cuando los cambios en la velocidad son inducidos por el movimiento del electrodo y/o del electrolito; este es el tipo de convección predominante en el transporte de masa.
- **Migración:** se presenta cuando hay gradientes de potencial y es el fenómeno responsable del paso de la corriente iónica a través del electrolito. La migración ocurre debido a fuerzas electrostáticas y está en función de la carga de los iones.

Estas tres formas de transporte de masa se representan matemáticamente en la ecuación de Nernst-Planck;

$$N_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} + c_i u - \frac{D_i c_i z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (1.6)$$

En la práctica es común que exista una alta concentración de especies que no participan en una reacción electroquímica y sólo transporten la corriente (electrolito soporte). En esta situación, las especies electroactivas se encuentran presentes en una baja concentración y la corriente de migración asociada a su movimiento es despreciable. Se dice entonces que el transporte de estas especies se da por la combinación de los fenómenos de convección y difusión.

1.4.1. CORRELACIONES ADIMENSIONALES

En la Ingeniería Electroquímica es frecuente el uso de correlaciones adimensionales para la caracterización de la velocidad de transferencia de masa en reactores electroquímicos. Para un reactor de cilindro rotatorio, la forma de la correlación de transporte de masa es [5]:

$$Sh = a Re^b Sc^{0.365} Le^c \quad (1.7)$$

Esta correlación adimensional puede ser expandida de la siguiente forma:

$$\frac{k_m d}{D} = a \left(\frac{ud}{\nu} \right)^b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.365} \left(\frac{\varepsilon}{d} \right)^c \quad (1.8)$$

El número de Sherwood, Sh, expresa el transporte de masa bajo condiciones de convección forzada. El número de Reynolds, Re, caracteriza el flujo de fluidos, en sistemas de convección forzada, como la relación de las fuerzas inerciales (asociadas con el flujo) y las fuerzas viscosas (debidas al arrastre del electrolito a la superficie del electrodo). El grupo adimensional Le, permite cuantificar la relación del grado de rugosidad con respecto al diámetro del cilindro. Las constantes a, b y c se encuentran asociadas con el tipo y grado de rugosidad, la forma y área del contra electrodo, la composición del electrolito y el régimen hidrodinámico. La tabla 1.2 muestra los valores de dichas constantes para distintos tipos de cilindros rotatorios y los rangos de número de Reynolds aplicables para cada caso.

En la práctica, la geometría más común para reactores de cilindros concéntricos es aquella en donde el electrodo interno se encuentra rotando ocasionando un flujo turbulento. El régimen turbulento en esta geometría se observa incluso a bajas velocidades de rotación. El número de Reynolds de transición generalmente se encuentra en el rango de 50 a 300, para cilindros lisos a escala laboratorio.

Algunas de las ventajas que proporciona el electrodo de cilindro rotatorio es su gran área superficial, además de que se pueden llevar a cabo estudios de electrodeposición en régimen turbulento. Existen electrodos de este tipo a escala industrial, con diámetros de hasta 0.7 m. En la industria son usados principalmente para la remoción de metales, y en especial para la recuperación de plata en procesos fotográficos.

Tabla 1.2. Constantes para la correlación empírica de transferencia de masa para reactores de cilindro rotatorio [6,8].

	Tipo de superficie	Rango del Reynolds	a	b	c
A	Liso	210 – 240 000	0.079	0.70	0
B	Corrugado piramidal	600 – 250 000	1	1	-2
C	Aletas longitudinales	1050 – 10 500	0.714	0.61	-0.2
D	Envuelto con alambre cilíndrico	4500 – 71 000	0.0062	1	0
E	Depósito metálico en polvo	80 000 – 8700 000	0.079	0.92	0

1.5. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE

En ocasiones, se supone que la contribución del flux de migración de la especie electroactiva de interés es despreciable debido a la presencia en exceso de un electrolito soporte. En este caso la ecuación de Nernst-Planck se simplifica a:

$$N_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} + c_i u \quad (1.9)$$

En el caso en que la concentración de la especie iónica activa no se encuentra en una baja concentración con respecto al electrolito soporte, entonces la contribución del transporte por migración debe ser tomada en cuenta. En este caso, la densidad de corriente límite suele ser distinta (y generalmente más grande) que la predicha considerando únicamente la difusión-convección.

Particularmente, la influencia de la migración iónica en las distribuciones de corriente y potencial se estudia para electrodos en dos y tres dimensiones. En el caso de reactores de placas paralelas de igual área (cuando las placas ocupan completamente los lados de la celda), y de cilindros concéntricos (cuando tienen la misma longitud que el reactor), se supone que las distribuciones de potencial y corriente son espacialmente independientes [14]. La figura 1.6 muestra las distribuciones uniformes de potencial y corriente correspondientes a los casos antes mencionados.

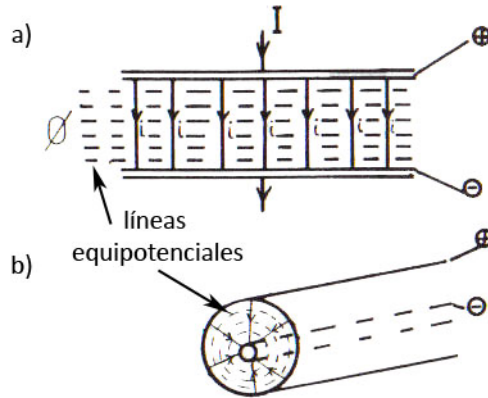


Fig. 1.6 Distribución de corriente primaria: a) placas paralelas y b) cilindro concéntricos.

Existen tres tipos de distribución de corriente [3]:

- Primaria: asume que tanto la transferencia de carga y las condiciones del transporte de masa son despreciables. Por lo tanto, lo que determina la distribución de corriente es la resistencia óhmica de la celda, y por consecuencia, depende solamente de la geometría.
- Secundaria: se obtiene cuando la reacción electroquímica depende solamente de la transferencia de carga, y el gradiente de concentración es despreciable.
- Terciaria: es el caso en el que el gradiente de concentración es importante, y la reacción electroquímica depende de la transferencia de carga y del transporte de masa.

1.5.1. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA

La distribución primaria se calcula no tomando en cuenta los sobrepotenciales por activación y concentración y resolviendo la ecuación de Laplace,

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1.10)$$

La solución de la distribución primaria se obtiene considerando un potencial constante, $\phi = \text{constante}$, sobre la superficie de los electrodos, un flux de corriente igual a cero en

las paredes aislantes del contenedor, $\nabla\phi=0$, y por último, relacionando la corriente y el potencial de la solución con la ley de Ohm.

Para el diseño de un reactor electroquímico es necesario lograr una buena distribución primaria. Estas distribuciones se ven afectadas por factores geométricos, y para configuraciones geométricas más complicadas es necesario el uso de métodos numéricos para resolver la ecuación de Laplace.

Cabe mencionar que la suposición de un potencial constante a lo largo de los electrodos no siempre es correcta. Los electrodos fabricados con materiales de baja conductividad eléctrica pueden mostrar variaciones del potencial eléctrico entre el punto de alimentación de corriente y un extremo opuesto. Por esta razón se prefiere el uso de electrodos delgados y lo más cortos posibles [9].

1.6. MÉTODOS MATEMÁTICOS Y RECURSOS COMPUTACIONALES

El método de diferencias finitas es ampliamente utilizado para resolver diversas ecuaciones parciales. Sin embargo, cuando la geometría es más compleja, es decir las fronteras tienen una forma complicada, se vuelve difícil satisfacer las condiciones de frontera utilizando este método. Así mismo, la convergencia puede ser muy lenta. Existen otros métodos, basados en el cálculo variacional, como el método Rayleigh-Ritz, el de Galerkin y el de mínimos cuadrados [15].

El método Rayleigh-Ritz no resuelve directamente la ecuación diferencial. Por el contrario, permite encontrar una función con un valor extremo de un funcional, generalmente un mínimo, el cual reemplaza la ecuación diferencial original. Esta función es aproximada por una suma de funciones base con coeficientes multiplicativos desconocidos, los cuales se deben determinar para minimizar el funcional dado. Con el fin de determinar los coeficientes, se resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas lineales. El número de ecuaciones a resolver es menor en comparación con el usado en el método de diferencias finitas para obtener una buena aproximación. El método Galerkin sigue un procedimiento similar.

Entre las dificultades que se presentan en la resolución por estos métodos se encuentran las siguientes: son sensibles a la elección correcta de las funciones base, las condiciones de frontera no se satisfacen cuando la geometría es muy complicada, es complicado encontrar la matriz de ecuaciones para los coeficientes que minimicen el funcional, y en ocasiones son lentos y difíciles de programar. Algunas de estas desventajas son parcialmente eliminadas en el método de elementos finitos.

En los métodos variacionales clásicos descritos, la función buscada es aproximada en todo el dominio. Por el contrario, en el método de elementos finitos, este dominio se divide en subdominios, llamados elementos, y la solución es aproximada por una función en cada uno de dichos elementos. Este método de localizar las funciones de aproximación en pequeñas regiones (elementos finitos) se hace posible con las herramientas computacionales que existen actualmente.

Como se mencionó, una de las dificultades de estos métodos variacionales es la elección de las funciones de aproximación, las cuales deben describir de manera adecuada la geometría y material, entre otras características físicas, además de satisfacer las condiciones del problema en cuestión. Es por eso que en ocasiones se opta por dividir el dominio de integración en un número determinado de subdominios geoméricamente similares, por ejemplo triángulos o cuadrados, y se elige una función de aproximación polinomial del mismo grado para cada elemento. Los coeficientes de este polinomio se derivan de los valores de la función en los puntos particulares o nodos del elemento.

En resumen, los pasos básicos que se deben seguir para el planteamiento del método de elementos finitos son [15]:

- a) discretización del problema seleccionando los elementos interconectados en los puntos nodales,
- b) evaluación de las matrices de los elementos,
- c) formulación de la matriz del sistema,
- d) aplicación de las condiciones de frontera,

- e) solución del sistema de ecuaciones resultante y
- f) cálculo de otras funciones de los nodos desconocidos.

Actualmente, el uso de la simulación numérica de fenómenos de interés en la ingeniería se vuelve más frecuente. En el desarrollo de nuevos productos, procesos o tecnologías, es una práctica común la contrastación por métodos computacionales de los resultados obtenidos.

La dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés) es una rama de la mecánica de fluidos que utiliza métodos numéricos y algoritmos para resolver y analizar problemas que involucren movimiento de fluidos. Las computadoras son utilizadas para resolver millones de operaciones requeridas para simular la interacción de fluidos y gases con superficies complejas utilizadas en ingeniería mediante la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad.

Los métodos numéricos utilizados se basan en la construcción de una malla de tamaño definido (h) para el sistema de estudio (elemento finito). Cuando se utiliza una simulación numérica directa (DNS por sus siglas en inglés) se conoce la velocidad en cada una de las intersecciones y no en medio de los cuadros que forman las mallas. Esto es importante ya que en cuanto más fina sea la malla, mayor información se tendrá del fluido, sin embargo esto genera tiempos de cálculo prolongados. Para acortar el tiempo de cálculo se puede dar una aproximación de lo que sucede en medio del cuadro mediante los modelos de turbulencia en donde se obtienen en realidad valores promedio de velocidades, dando como resultado una serie de ecuaciones e incógnitas estadísticas

El modelo κ - ϵ es el modelo de turbulencia más simple y completo de los diferentes modelos que está incorporado en la mayoría de los códigos comerciales de CFD y por consiguiente ha sido utilizado ampliamente en diversos tipos de problemas incluyendo transferencia de calor, combustión y flujos en multi-fase.

El desarrollo de software basado en los métodos de elemento finito para la aproximación de ecuaciones diferenciales parciales, como es el caso de COMSOL Multiphysics®, ha tenido gran

auge en la ciencia y la ingeniería. Estas herramientas de análisis numérico permiten dar solución a problemas acoplados de física, química y otras disciplinas [16, 17].

Comsol Multiphysics® es un paquete de modelación para la simulación de procesos físicos descritos por medio de ecuaciones diferenciales parciales. En el presente trabajo, se eligió COMSOL Multiphysics® como herramienta de simulación ya que ofrece una interfaz accesible, flexible e intuitiva, facilita la visualización de resultados en forma práctica y sencilla, y además se encuentra bien documentado.

2. METODOLOGÍA

Para plantear la metodología que se llevó a cabo en este trabajo, se tomaron en cuenta las consideraciones generales que propone G. Prentice [7] para el modelado y simulación de procesos electroquímicos, las cuales se resumen a continuación:

- Se deben mantener las características esenciales que describen el proceso electroquímico, sin embargo, es necesario realizar simplificaciones del modelo para evitar la complejidad matemática que pudiera resultar. Estas simplificaciones se realizan por medio de las suposiciones apropiadas en el modelo matemático.
- Las características esenciales de la mayoría de los modelos se basan en las leyes fundamentales, como la conservación de materia y energía, así como en leyes empíricas como las expresiones del flux y velocidades de reacción. Cuando se deben considerar los gradientes de concentración, es necesario también un modelo de la dinámica de fluidos.
- Además de la descripción fisicoquímica del sistema, se debe definir la geometría del mismo. Se evita cierta complejidad si el sistema puede ser modelado adecuadamente en 1 ó 2 dimensiones, como en el caso de los sistemas con un alto grado de simetría.
- Una vez elegido el modelo matemático que describe el sistema, es necesario elegir el método para llevar a cabo la simulación. En los sistemas complejos, frecuentemente es necesario implementar un método numérico que permita resolver las ecuaciones resultantes del modelo matemático.
- Por último, se debe determinar si los resultados de la simulación son pertinentes. Una comparación directa de los resultados de la simulación y los valores experimentales es el mejor método para corroborar el modelo.

2.1. DESCRIPCIÓN DEL REACTOR RCE Y EL ELECTROLITO

La figura 2.1 presenta un esquema del reactor de cilindro estudiado. El electrodo de trabajo del reactor es un cilindro rotatorio de 3.8 cm de diámetro y 11 cm de altura. Los dos tipos de contra-electrodos a considerar son un cilindro concéntrico y un arreglo de seis placas. Se considera un volumen de reacción de 350 cm^3 , por lo que la altura del electrolito en el recipiente es de 6.7 cm [18]. La tabla 2.1 detalla las dimensiones del reactor.

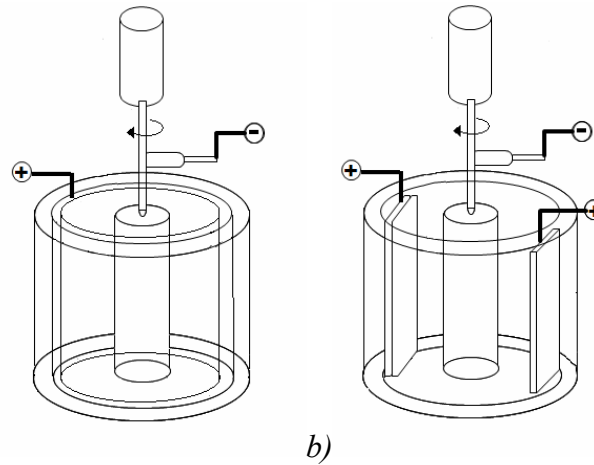


Fig. 2.1 Reactor RCE: a) contra-electrodo concéntrico y b) contra-electrodo de placas.

Tabla 2.1 Parámetros geométricos del reactor RCE y características del electrolito.

Parámetros de modelado	
Volumen de Reacción, V_R	$3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
Diámetro del reactor, d_R	0.085 m
Diámetro del RCE, d	0.038 m
Longitud del RCE, L	0.11 m
Diámetro del cilindro usado como ánodo	0.073 m
Longitud del cilindro usado como ánodo	0.11 m
Longitud y ancho de las placas usadas como ánodos	$0.11 \times 0.02 \text{ m}$
Coefficiente de difusión, D	$5.94 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Viscosidad cinemática, ν	$1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Concentración inicial de Cu(II)	12 mol m^{-3}

La caracterización experimental de la transferencia de masa en el reactor en estudio reportados por F. F. Rivera *et al.* [4,18], y en los cuales se basa el presente trabajo, emplean una solución modelo de Cu(II) en H₂SO₄ 1.0 M que se describe en la tabla 2.2. La elección de esta solución modelo se basa en la composición de un enjuague de cobrizado proveniente de una industria de cromado de plásticos, que como lo muestra la tabla 2.2 está compuesta mayoritariamente de Cu(II).

Tabla 2.2 Composición de la solución modelo y del enjuague de cobrizado [18].

Solución	[Cu(II)] mol m ⁻³	[Ni(II)] mol m ⁻³	[Cr] mol m ⁻³	[Fe(III)] mol m ⁻³
Modelo	12.00	0	0	0
Enjuague de cobrizado	8.66	0.33	0.05	0.015

El estudio del reactor RCE realizado en este trabajo se dividió en tres partes que se listan a continuación.

2.2. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA

Para mostrar que la selección de los parámetros y modelos en COMSOL fue adecuado y que la discretización (número de elementos para las mallas) fue apropiada, se calculó primeramente la distribución de corriente primaria para un electrodo de placas paralelas y una celda de Hull de cilindro rotatorio y contrastándose los resultados con soluciones analíticas para validar la simulación numérica propuesta.

Posteriormente se llevó a cabo el cálculo de la distribución de corriente primaria en el reactor estudiado. Se consideraron dos factores geométricos que afectan dicha distribución de corriente: el tipo de contra-electrodos y la separación del electrodo de trabajo respecto al fondo del reactor.

Como se mencionó, la distribución de corriente primaria corresponde a la situación en la que no existe sobrepotencial de activación en los electrodos y además es despreciable la variación de la concentración en la solución. Por tanto, se refiere a la situación en la que ni la cinética de la

reacción, ni el transporte de materia intervienen en el proceso. Ya que no existe producción ni desaparición de cargas eléctricas en el volumen al que se hace referencia en el reactor, la ecuación de Laplace para el potencial en coordenadas cartesianas (x, y, z) resulta en:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (2.1)$$

En coordenadas cilíndricas (r, θ , z):

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (2.2)$$

2.3. HIDRODINÁMICA

Con el fin de validar la selección de los parámetros de la simulación se calculó en primera instancia la hidrodinámica de una celda de cilindro rotatorio Pine Instruments® y se compararon los resultados obtenidos de la simulación realizada con los reportados en la literatura para dicha celda.

Para el caso del reactor RCE estudiado, se llevó a cabo la simulación de tres patrones de flujo: laminar, laminar con vórtices de Taylor y turbulento. Para el caso del flujo laminar simple, los resultados se compararon con la solución analítica.

Para el estudio hidrodinámico se resuelve el balance de momentum, que está dado por las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad para un fluido incompresible (densidad constante) en estado estacionario:

$$(\rho \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + F \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.4)$$

2.4. TRANSPORTE DE MASA

Por último, para el reactor descrito en la figura 2.1, se simuló el proceso de electrodeposición de Cu(II) controlado por el transporte de masa bajo condiciones de corriente límite y en régimen turbulento. Para calcular el transporte de masa, se utilizaron los resultados hidrodinámicos calculados para el régimen turbulento; y se contrastaron las curvas de concentración en función del tiempo obtenidas en la simulación con los datos experimentales disponibles.

Con la finalidad de llevar a cabo el estudio de un reactor RCE se consideró la geometría de cilindros concéntricos para la simulación de la hidrodinámica y la transferencia de masa, ya que se puede resolver en 2-D haciendo la suposición de simetría axial. Cabe mencionar que para realizar la simulación de los reactores de 6 placas y comparar su desempeño con el de cilindros concéntricos, es necesario llevar a cabo cálculos en 3 dimensiones. Dichos cálculos son costosos en tiempo computacional, y no son obtenidos en este trabajo.

Para llevar a cabo el cálculo de la transferencia de masa se parte de la ecuación que describe el flux de una especie iónica i en una solución:

$$\mathbf{N}_i - D\nabla c_i - z_i u_{mi} F c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u} \quad (2.5)$$

El balance de materia para dicha especie está dado por la ecuación:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i \quad (2.6)$$

R_i representa el término de reacción homogénea en la solución, el cual se elimina en este caso de estudio ya que se considera que no se llevan a cabo reacciones químicas homogéneas en la solución. Se propone el sistema Cu(II)/Cu(0) en H₂SO₄ como electrolito para el modelado del reactor electroquímico de cilindro rotatorio. Por lo tanto, para la especie de interés, Cu(II), en la ecuación anterior se elimina el término de migración ya que la concentración de H₂SO₄ es

superior con respecto a la de cobre (ver tabla 2.2), y la distribución de concentración queda en función de los términos de difusión y convección. Combinando estas dos ecuaciones se obtiene la ecuación que describe el transporte de masa para cada especie iónica:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = +D_i \nabla^2 c_i \quad (2.7)$$

La combinación del transporte de masa por convección y difusión puede generar perfiles de velocidad y de concentración complejos, sobre todo en la cercanía de la superficie del electrodo. Generalmente se utiliza el modelo de la capa de difusión de Nernst [8] para simplificar el análisis de este proceso. La figura 2.2 esquematiza dicho modelo, el cual considera que cerca de la superficie del electrodo hay una capa estática de espesor δ_N , tal que sólo ocurre la difusión como modo de transporte de masa. Fuera de esta capa ($x \geq \delta_N$), ocurre principalmente la convección. En realidad no existe tal frontera entre la difusión pura y la convección pura, sino que hay un cambio gradual.

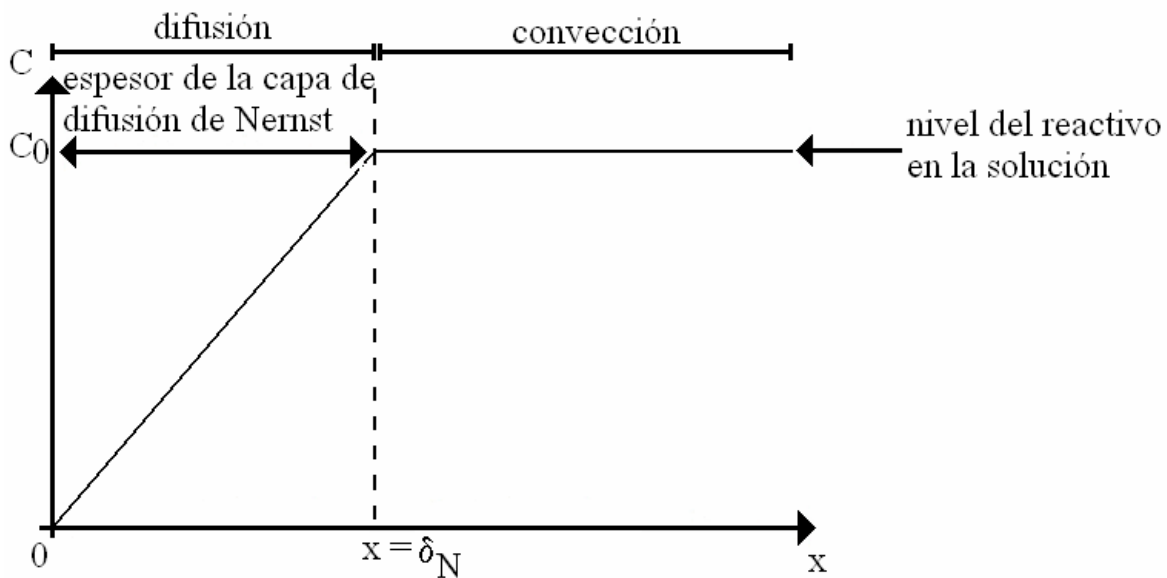


Fig. 2.2 Perfil idealizado de la concentración del reactivo en función de la distancia x al electrodo: perfil de la capa de difusión de Nernst.

Ya que el propósito de este trabajo es profundizar en el estudio de los perfiles de concentración, así como de velocidad, la simulación que se realiza es resolviendo la ecuación de convección-difusión en todo el dominio del sistema electroquímico propuesto. Para ello, se observa que en esta ecuación aparece el término de la velocidad de las corrientes convectivas \mathbf{u} . Este valor se obtiene de los resultados hidrodinámicos calculados previamente en la simulación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA

3.1.1. ELECTRODOS DE PLACAS PARALELAS

Un ejemplo para el cual existe la solución analítica de la distribución de corriente primaria es la celda de placas paralelas. Estas celdas son ampliamente empleadas para electrólisis, celdas de combustión, entre otros usos. Algunas de las ventajas que proporcionan son: simplicidad en su construcción y uniformidad en las distribuciones de potencial y corriente [19].

Como primer paso para ejemplificar la distribución de corriente primaria, se eligieron dos geometrías diferentes, de acuerdo a la figura 3.1.

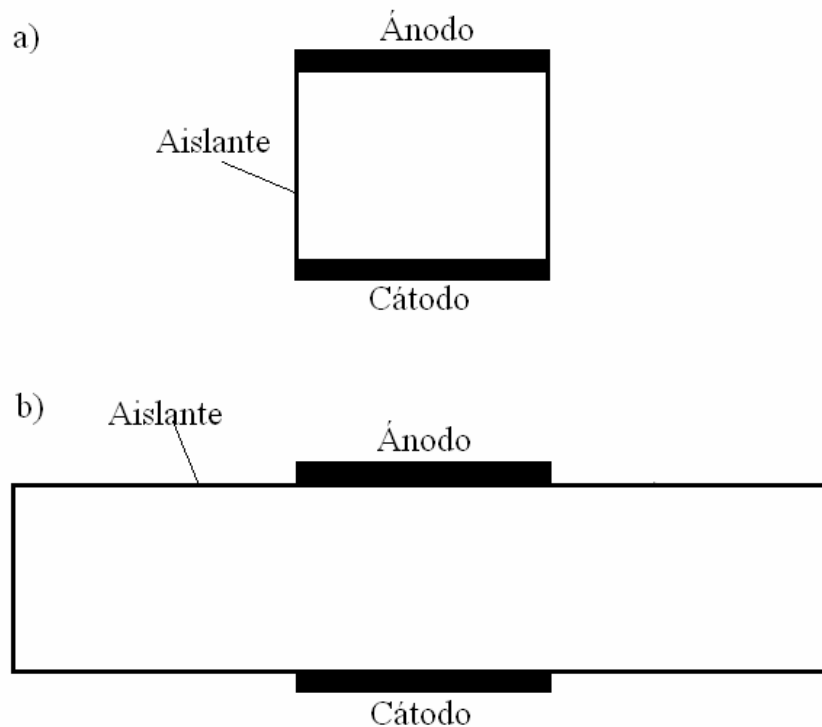


Fig. 3.1 Geometrías de placas paralelas utilizadas en la simulación. La longitud y la separación entre los electrodos es de 0.05 m. a) los electrodos cubren la longitud de la celda, b) a los lados de los electrodos hay un aislante de 1 m.

En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones a la frontera impuestas en ambos casos. Se considera un potencial constante en los electrodos y se utiliza un sistema de coordenadas cartesianas en dos dimensiones (x,y) para resolver la distribución primaria de potencial.

Tabla 3.1 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en placas paralelas.

Descripción	Condición de frontera
Cátodo	Potencial eléctrico: $\phi_c = cte$ $\phi_c = 0V$
Ánodo	Potencial eléctrico: $\phi_a = cte$ $\phi_a = 10V$
Paredes aislantes	Aislamiento eléctrico $\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0; \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$

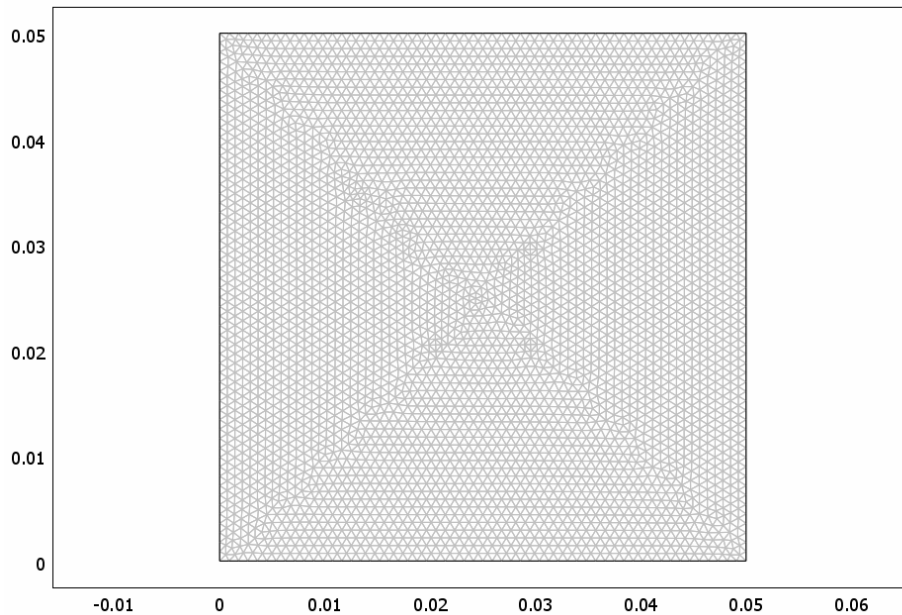


Fig. 3.2 Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en placas paralelas sin aislante. Número de elementos: 7816.

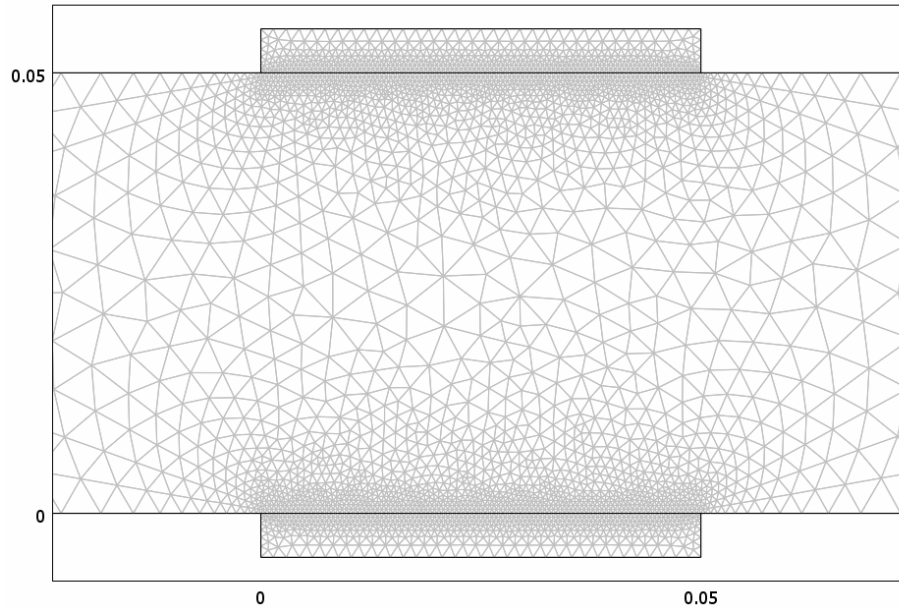


Fig. 3.3 Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en placas paralelas con aislante. Número de elementos: 6882 en total.

Los resultados obtenidos en la simulación numérica en COMSOL Multiphysics se muestran a continuación para ambos casos de placas paralelas:

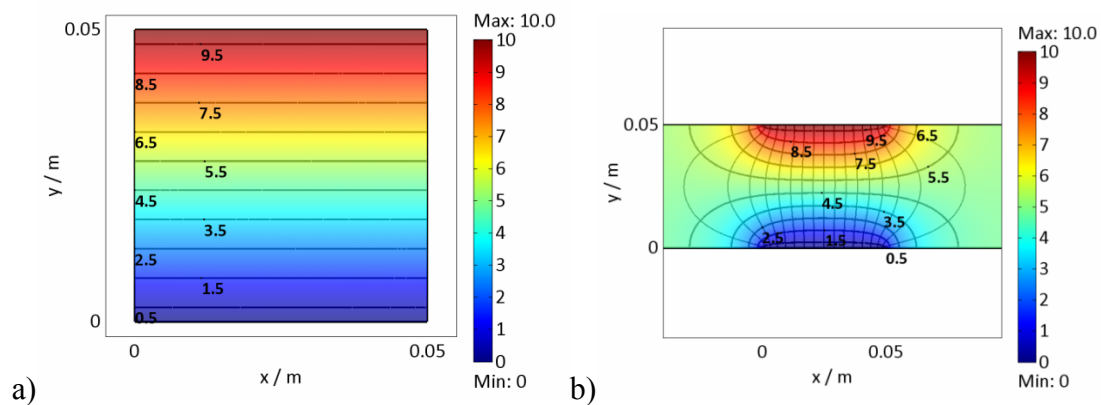


Fig. 3.4 Distribución primaria de potencial eléctrico en dos geometrías de placas paralelas. Superficie y líneas de contorno: potencial eléctrico (V). a) electrodos cubriendo la longitud de la celda, b) electrodos con aislante en ambos lados.

La figura 3.4 a) muestra una distribución uniforme debido a que los electrodos cubren en su totalidad la pared de la celda. En cambio, la figura 3.4 b) presenta una distribución de corriente primaria no uniforme ya que los electrodos no cubren la totalidad de la pared de la celda y por tanto la corriente trata de seguir el camino que oponga menos resistencia, y en esta configuración geométrica usa el espacio disponible en el electrolito más allá de los límites de los electrodos, por lo que se observa una deformación de las líneas de potencial con respecto a la figura 3.4 a).

Para comparar los resultados obtenidos en la configuración de la figura 3.4 b), se calcula la distribución de corriente usando la resolución analítica de Newman para esta geometría de celda [3]:

$$\frac{j}{j_{promedio}} = \frac{\varepsilon \cosh(\varepsilon) / K(\tanh^2(\varepsilon))}{\operatorname{senh}^2(\varepsilon) - \operatorname{senh}^2\left(\frac{2x'\varepsilon}{L}\right)} \quad (3.1)$$

Donde $\varepsilon = \pi L / 2d$, $K(m)$ es la integral elíptica completa de primer tipo (cuyos valores se encuentran tabulados) y x' es la distancia medida desde el centro del electrodo.

Esta expresión corresponde al caso ideal en que los electrodos se encuentran en un espacio infinito, consecuentemente calcula la densidad de corriente infinita en las esquinas de los electrodos. En el sistema propuesto en la figura 3.4 b) se consideran 100 cm de aislante antes y después de los electrodos (cuyas dimensiones son de 5 cm cada uno) con el fin de asemejar un espacio infinito.

De acuerdo a la figura 3.5, los resultados obtenidos con COMSOL se ajustan perfectamente a los obtenidos por la solución analítica, por lo que la discretización del sistema así como la elección de los modelos usados fue adecuada.

La simulación numérica se llevó a cabo en un sistema de coordenadas cilíndricas (r, z, θ), con simetría axial. Lo anterior supone que no hay cambio de ninguna variable con respecto a la coordenada angular θ ,

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \quad (3.2)$$

Por lo tanto la ecuación de la distribución de corriente primaria en coordenadas cilíndricas queda de la siguiente forma:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3.3)$$

En la tabla 3.2 se muestran las condiciones a la frontera impuestas en la simulación.

Tabla 3.2 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en la celda de Hull de cilindro rotatorio.

Descripción	Condición de frontera
Cátodo	Potencial eléctrico: $\phi_c = cte \quad \phi_c = 0V$
Ánodo	Potencial eléctrico: $\phi_a = cte \quad \phi_a = 10V$
Paredes aislantes	Aislamiento eléctrico $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$
Eje de simetría	Simetría axial en r=0 $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0$

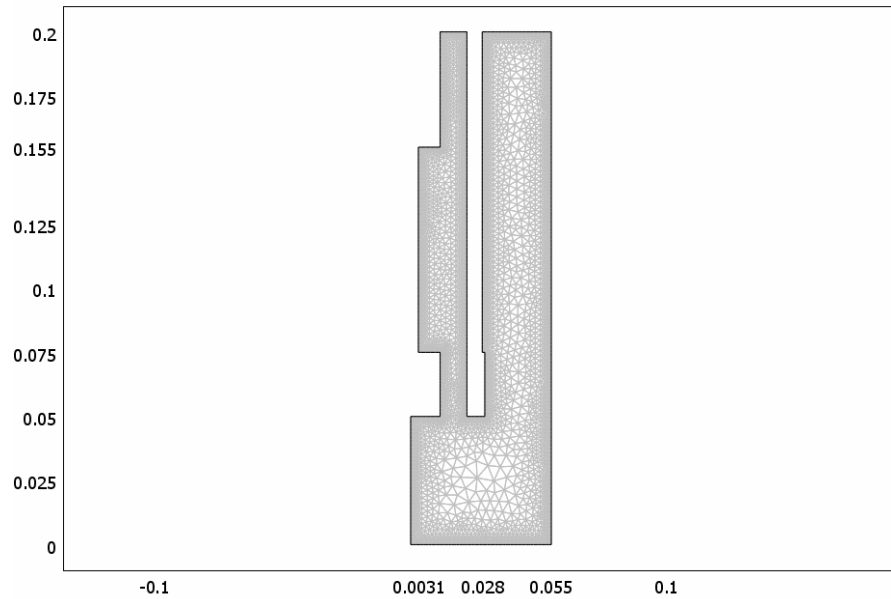


Fig. 3.7 Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en una celda de Hull de cilindro rotatorio. Número de elementos: 8473.

La distribución de potencial primaria para esta geometría de celda de Hull se muestra a continuación:

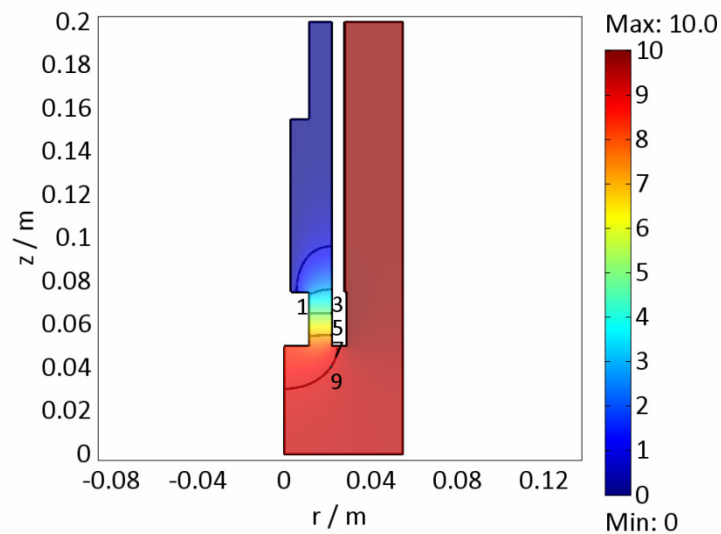


Fig. 3.8. Distribución primaria de potencial en la celda RotaHull®. Superficie y líneas de contorno: potencial eléctrico (V).

Este perfil de distribución primaria se debe a la geometría de la celda de Hull y sigue un perfil no uniforme a lo largo del cátodo, como se demostrará a continuación. Se ha reportado una ecuación empírica de la distribución de corriente primaria en una celda de Hull similar a la de la figura 3.6 [20].

$$\frac{j}{j_{promedio}} = \frac{0.535 - 0.458 \times (x/L)}{[0.0233 + (x/L)^2]^{0.5}} + 8.25 \times 10^{-5} \times \exp[7.17 \times (x/L)] \quad (3.4)$$

Por lo tanto, se procedió a calcular la distribución de corriente primaria en el electrodo de trabajo con los datos obtenidos en la simulación numérica realizada y posteriormente, contrastar los resultados con la ecuación 3.4.

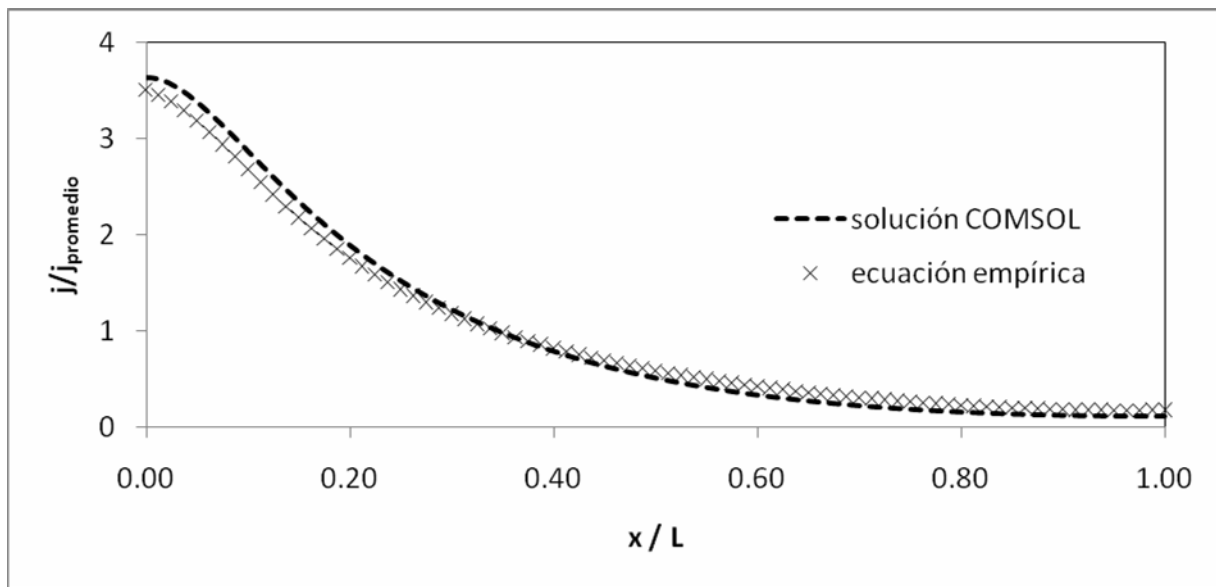


Fig. 3.9 Distribución de corriente primaria en el electrodo de trabajo de una celda de Hull.

La densidad de corriente adimensional en el cátodo decrece conforme éste se aleja del contraelectrodo. Se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos en la simulación numérica realizada y la correlación empírica propuesta en la literatura. Esto refuerza la elección de parámetros en la simulación, así como la validez del modelo planteado. Esto permite realizar posteriormente la simulación del reactor de cilindro rotatorio que se estudia en este trabajo.

3.1.3. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

Se procedió a estudiar la distribución primaria de corriente y potencial en el reactor descrito anteriormente. Se estudiaron dos factores que intervienen en la uniformidad de la distribución de corriente primaria en el cátodo de este tipo de reactores:

- La geometría de contra-electrodos que se utiliza.
- La influencia de la altura respecto al fondo del recipiente a la que se encuentra el electrodo de trabajo (cilindro rotatorio).

3.1.3.1. CONTRA-ELECTRODOS CONCÉNTRICOS Y DE PLACAS

Para comparar las distribuciones de corriente con distintos tipos de electrodos se hicieron las siguientes suposiciones:

- Los electrodos tienen un potencial constante en toda su superficie.
- El electrodo de trabajo (cilindro interno), así como los contra-electrodos (cilindro concéntrico o placas), tienen la misma longitud que las paredes del reactor. Esto da lugar a que no haya variación a lo largo del eje z.

Se planteó la simulación en un sistema de coordenadas cartesianas (x,y) que corresponde a la vista superior del reactor. Esto es posible ya que no hay variaciones en el eje z. Por lo tanto, el modelo matemático y las condiciones de frontera son las siguientes para ambas geometrías de contra-electrodos:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (3.5)$$

Tabla 3.3 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en el reactor RCE en coordenadas cartesianas.

Descripción	Condición de frontera
Cátodo	Potencial eléctrico: $\phi_c = cte$ $\phi_c = 0V$
Ánodo	Potencial eléctrico: $\phi_a = cte$ $\phi_a = 10V$
Paredes aislantes	Aislamiento eléctrico $\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$; $\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$

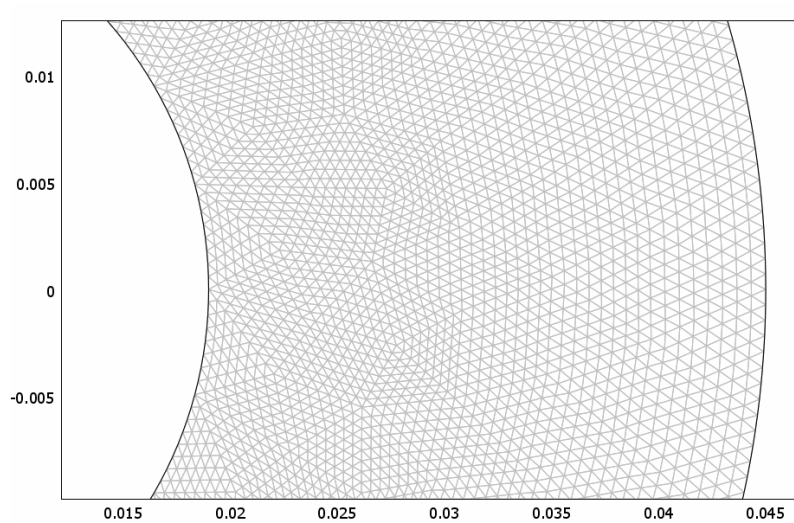


Fig. 3.10 Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con contra-electrodo concéntrico. Número de elementos: 34432 en total.

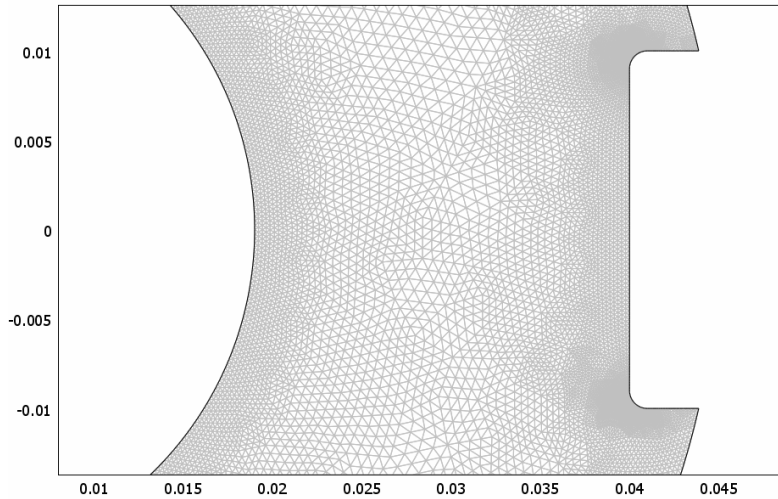


Fig. 3.11 Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con contra-electrodo de seis placas. Número de elementos: 99056 en total.

La comparación de la distribución de potencial eléctrico para ambas geometrías de contra-electrodos se muestra en la figura 3.12.

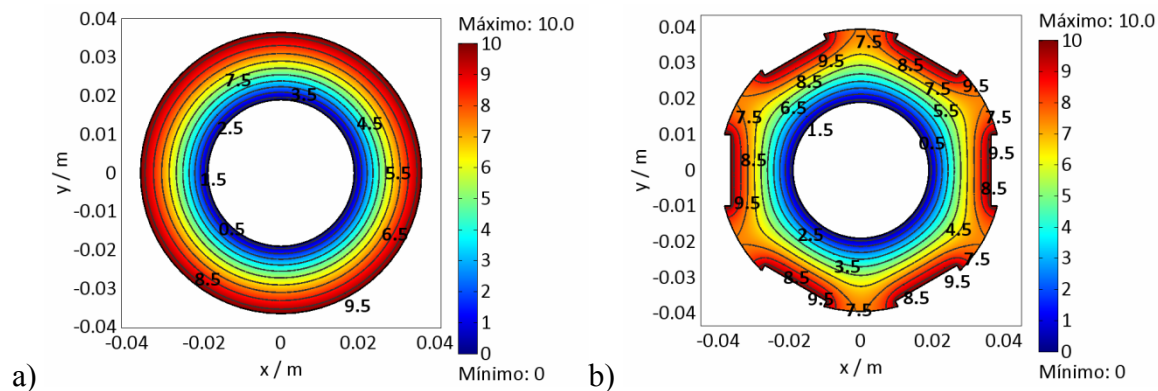


Fig. 3.12 Distribución de potencial eléctrico entre un cátodo cilíndrico y dos tipos de contra-electrodos. Superficie y líneas de contorno: potencial eléctrico (V). a) Cilindros concéntricos b) contra-electrodo de seis placas.

La figura 3.12 muestra que las líneas equipotenciales son uniformes para el caso de los cilindros concéntricos, sin embargo, para el caso de los seis ánodos, se tiene una distribución de potencial menos uniforme. Lo anterior ocurre debido a la disposición espaciada de los ánodos en el

reactor, es decir, la presencia de zonas de aislamiento eléctrico entre cada ánodo. En la figura 3.12 b) se observa cómo las líneas equipotenciales se deforman al aproximarse a los contraelectrodos.

Con la finalidad de corroborar que el planteamiento de la simulación fuera adecuado, se resolvió la ecuación de Laplace para los cilindros concéntricos, que en coordenadas cilíndricas es:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3.6)$$

Para el caso de cilindros concéntricos, no hay variaciones del potencial respecto a los ejes θ y z por lo tanto la ecuación 3.6 se reduce a:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.7)$$

Resolviendo la ecuación diferencial anterior se obtiene la siguiente expresión del potencial en función del radio, cuyas constantes c_1 y c_2 se determinan a partir de las condiciones a la frontera:

$$\phi = c_1 \ln(r) + c_2 \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \text{Cátodo: } & r = r_1, \phi = \phi_c \\ & \phi_c = c_1 \ln(r_1) + c_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \text{Ánodo: } & r = r_2, \phi = \phi_a \\ & \phi_a = c_1 \ln(r_2) + c_2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

La figura 3.13 muestra la comparación de la solución analítica y los resultados obtenidos de la simulación de la distribución primaria de potencial en función del radio, observándose una perfecta concordancia en los resultados. Lo anterior indica que los parámetros elegidos para la simulación, así como la discretización fueron adecuados.

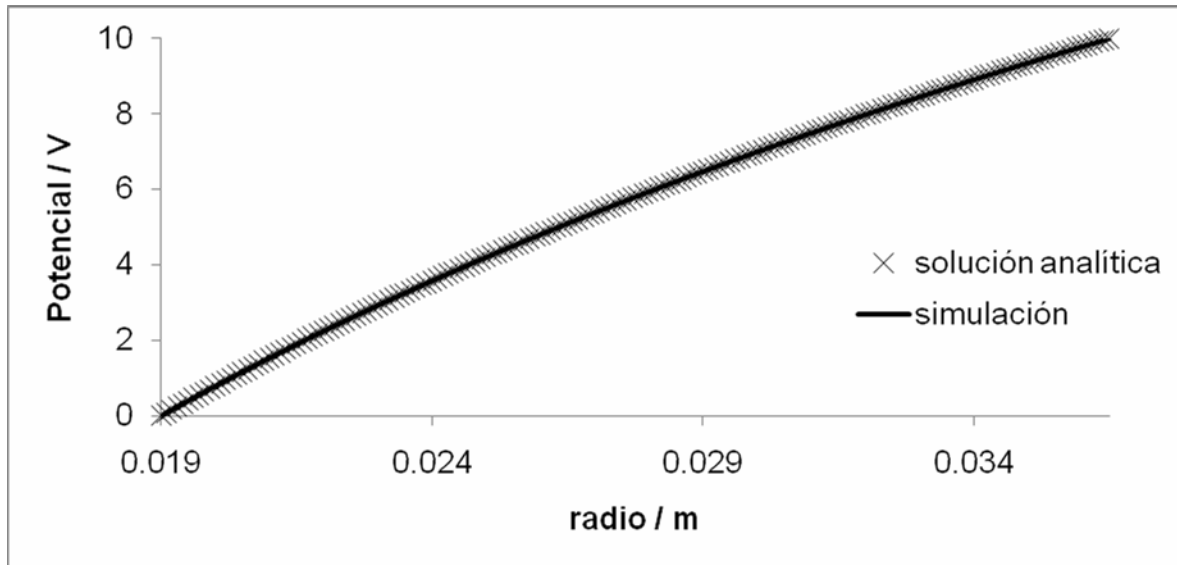


Fig. 3.13 Distribución primaria de potencial en cilindros concéntricos.

Para observar la no uniformidad de la densidad de corriente en el arreglo de seis placas se procedió a evaluar la distribución de corriente en el cátodo. En la figura 3.14 se grafica la densidad de corriente adimensional respecto a la longitud del arco que corresponde a la circunferencia del cátodo. Se confirma el comportamiento periódico esperado, ocasionado por la distribución de las placas respecto al electrodo de trabajo, sin embargo el cambio de uniformidad de distribución de corriente es pequeño, alrededor de $\pm 1.5\%$.

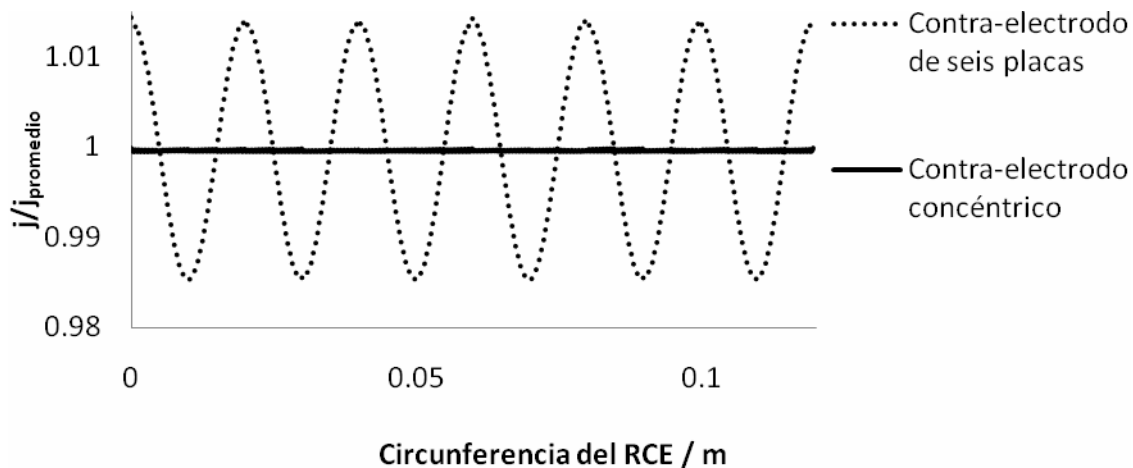


Fig. 3.14 Distribución de corriente primaria en el cátodo del reactor RCE.

3.1.3.2. VARIACIÓN DE LA ALTURA DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Para evaluar la influencia de la coordenada axial del electrodo de trabajo (cátodo) respecto al fondo del recipiente se estudia únicamente el caso de los cilindros concéntricos. La altura del contra-electrodo se consideró constante, así como la altura del electrolito en la celda. Cabe mencionar que la longitud (L) del electrodo de trabajo disminuye conforme aumenta la altura (z') a la que se posiciona dicho electrodo. Esto se debe a que el cátodo se va separando del fondo del recipiente y por tanto el espacio sumergido en el electrolito es menor. En el caso de que posteriormente se quisieran verificar experimentalmente los resultados obtenidos será muy importante considerar esto, ya que el volumen del electrolito cambiará de igual forma, así como el área catódica.

En este caso se considera un sistema de coordenadas cilíndricas (r, z, θ), con simetría axial tomando constante la distribución en coordenadas angulares.

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \quad (3.11)$$

Esto quiere decir que hay variación respecto a la altura (eje z) debida a la variación de la posición del electrodo de trabajo, así como respecto al radio (eje r) debida a la distancia entre los electrodos. Sin embargo, ya que el contra-electrodo es un cilindro concéntrico no hay variación respecto a la coordenada angular θ . Por lo tanto la ecuación de la distribución de corriente primaria en coordenadas cilíndricas queda de la siguiente forma:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (3.12)$$

En la tabla 3.4 se muestran las condiciones a la frontera impuestas en la simulación. Las condiciones son semejantes a las utilizadas en la simulación de la distribución de corriente primaria en la celda de Hull.

Tabla 3.4 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en el reactor RCE en coordenadas cilíndricas.

Descripción	Condición de frontera
Cátodo	Potencial eléctrico: $\phi_c = cte \phi_c = 0V$
Ánodo	Potencial eléctrico: $\phi_a = cte \phi_a = 10V$
Paredes aislantes	Aislamiento eléctrico $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0; \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$
Eje de simetría	Simetría axial en $r=0$ $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0$

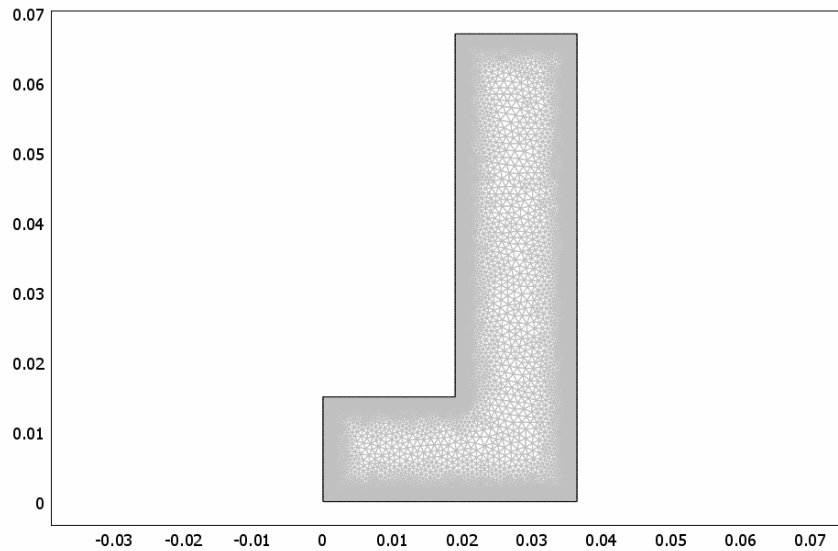


Fig. 3.15 Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con una separación del cátodo de 0.015 m respecto al fondo. Número de elementos: 79820.

En este caso se espera una variación de la distribución de corriente a lo largo del electrodo de trabajo, debido a su posición con respecto a la pared del fondo del reactor así como al borde inferior de los contra-electrodos. La figura 3.16 muestra los resultados de distribución de potencial para diferentes distancias entre el borde inferior del electrodo de trabajo y el fondo del reactor.

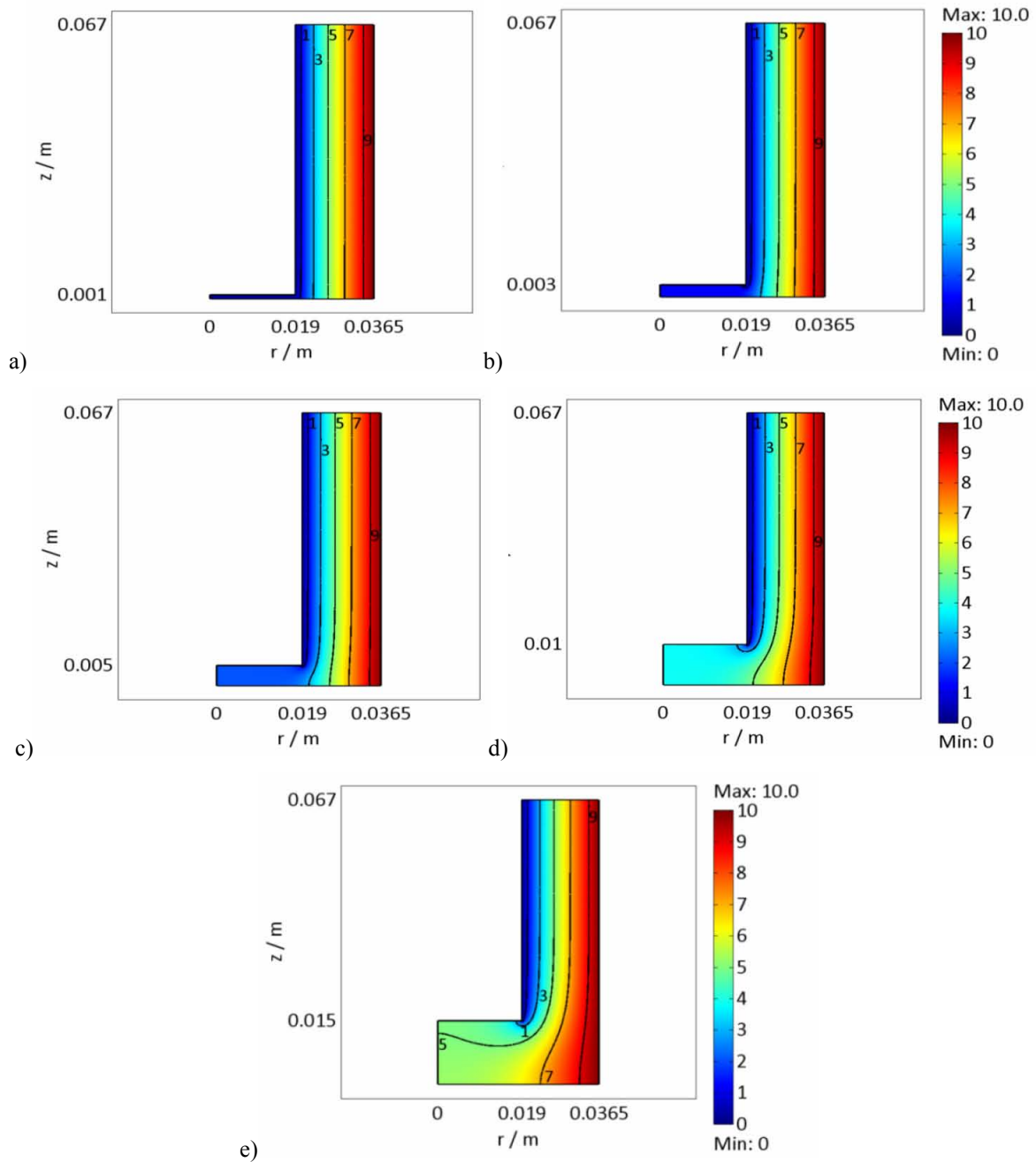


Fig. 3.16 Distribuciones de potencial a diferentes alturas del electrodo respecto al fondo z' .

Se aprecia en la figura 3.16 que conforme aumenta la separación entre el cátodo y el recipiente, las líneas isopotenciales se deforman de forma más notoria. Sin embargo se observa que este efecto es más remarcado en la parte inferior del cátodo. Para estimar el cambio en la distribución de corriente primaria en el cátodo respecto a la altura z' se calculó la densidad de corriente adimensional.

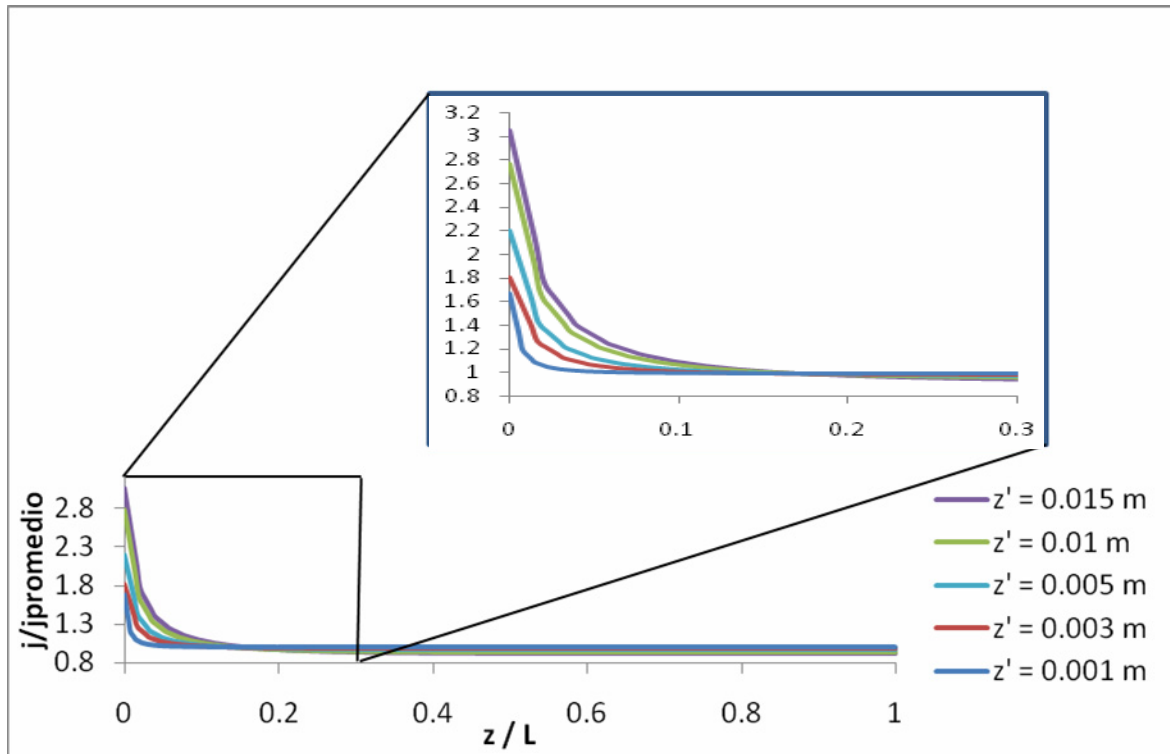


Fig. 3.17 Distribución de corriente en el cátodo: altura respecto al fondo (z') variable.

En la figura 3.17 muestra, para cada valor de z' , la variación de la densidad de corriente adimensional respecto a la longitud adimensional del electrodo (0 corresponde a la parte inferior del electrodo y 1 a la parte superior del mismo). Se observa que en el sistema propuesto, el efecto que tiene la separación del cátodo y el recipiente sólo es apreciable en un 30% de la longitud total de dicho electrodo.

De acuerdo a los resultados teóricos obtenidos, a mayor altura de la coordenada z se obtienen valores mayores de la densidad de corriente en la parte inferior del cátodo, por lo que para el diseño experimental de este trabajo se considerará trabajar colocando el electrodo de trabajo lo más cercano posible al fondo del reactor electroquímico.

3.2. HIDRODINÁMICA

3.2.1. HIDRODINÁMICA DEL CILINDRO ROTATORIO, PINE INSTRUMENTS QC3 SERIE ACQ012CY316

En esta parte se presenta, a modo de ejemplo, el estudio de la hidrodinámica en régimen laminar de una celda comercial a escala laboratorio con electrodo de cilindro rotatorio [11]. Las dimensiones de esta celda se muestran en a figura 3.17. El cilindro rotatorio tiene un diámetro de 1.5×10^{-2} m y se encuentra sumergido 5.9×10^{-2} m en la solución electrolítica. El contra-electrodo es una malla concéntrica de 7.6×10^{-2} m, y la altura de la celda (desde el fondo del recipiente hasta la altura del líquido) es de 11×10^{-2} m.

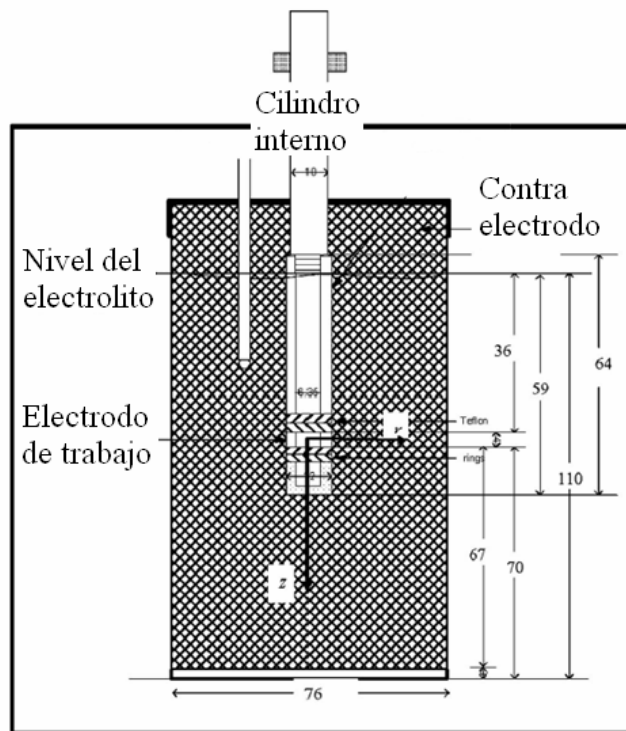


Fig. 3.18 Diagrama de la celda Pine Instruments ® Serie ACQ012CY316 [11].

Es importante mencionar que el flujo hidrodinámico es tricomponente: $\mathbf{u}(r; z) = [u_r(r; z); u_\theta(r; z); u_z(r; z)]$; sin embargo cada componente (asumiendo la condición de simetría axial) es bidimensional y depende únicamente de $(r; z)$.

Se dice entonces que se tiene un flujo en remolino en dos dimensiones con simetría axial. Como se especificó en el caso de la distribución de corriente primaria, la simetría axial implica que no hay cambio de ninguna variable con respecto a la coordenada angular θ ,

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \theta} = 0 \quad (3.13)$$

Las condiciones de frontera establecidas en esta simulación se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Condiciones de frontera de la hidrodinámica de la celda de cilindro rotatorio.

Descripción	Condición de frontera
Cilindro rotatorio	Velocidad angular $U = r * \omega$
Pared del reactor	No deslizamiento $\mathbf{u} = (0,0,0)$
Superficie del líquido	Interfase líquido-aire $\tau = 0$

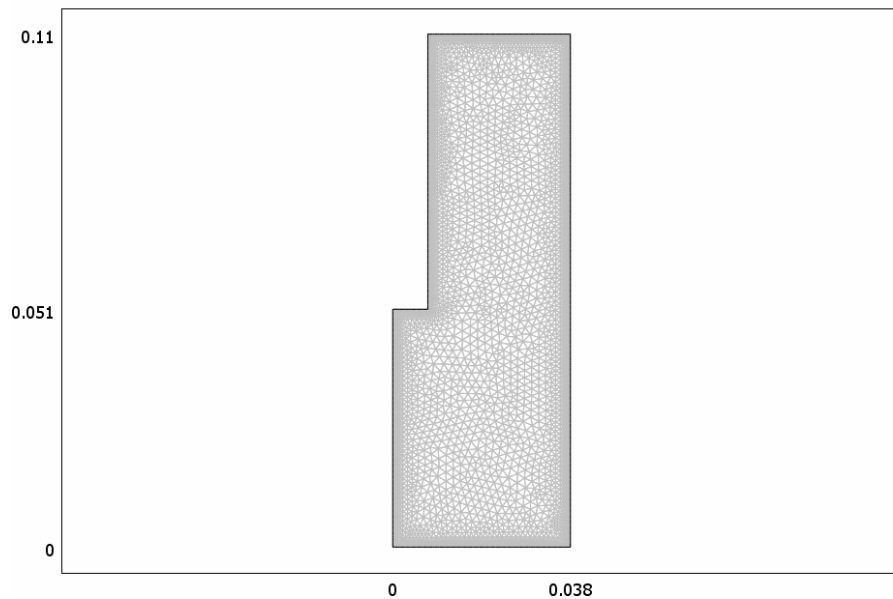


Fig. 3.19 Malla de elementos triangulares generada para el cálculo hidrodinámico de una celda de cilindro rotatorio Pine Instruments ®. Número de elementos: 8016.

Para comparar los resultados obtenidos en la simulación numérica llevada a efecto en este trabajo con aquellos que se reportan en la literatura [11] se presentan los gráficos de superficie y contorno de las tres componentes de la velocidad para esta celda: la figura 3.20 muestra los resultados obtenidos en este trabajo, y la figura 3.21 muestra aquellos reportados en la literatura. Se realizó la simulación de la hidrodinámica a dos temperaturas y velocidades de rotación. Por lo cual, como se indica en la tabla siguiente, las propiedades del fluido varían.

Tabla 3.6 Condiciones experimentales reproducidas en la simulación de la hidrodinámica del cilindro Pine Instruments ®.

Simulación	Temperatura, T (°C)	Vel. de rotación, ω (rad s ⁻¹)	Densidad, ρ (kg m ⁻³)	Viscosidad, μ (mPa s)
A	45	1	1170.8	1.079
B	64	2.6	1158.7	0.766

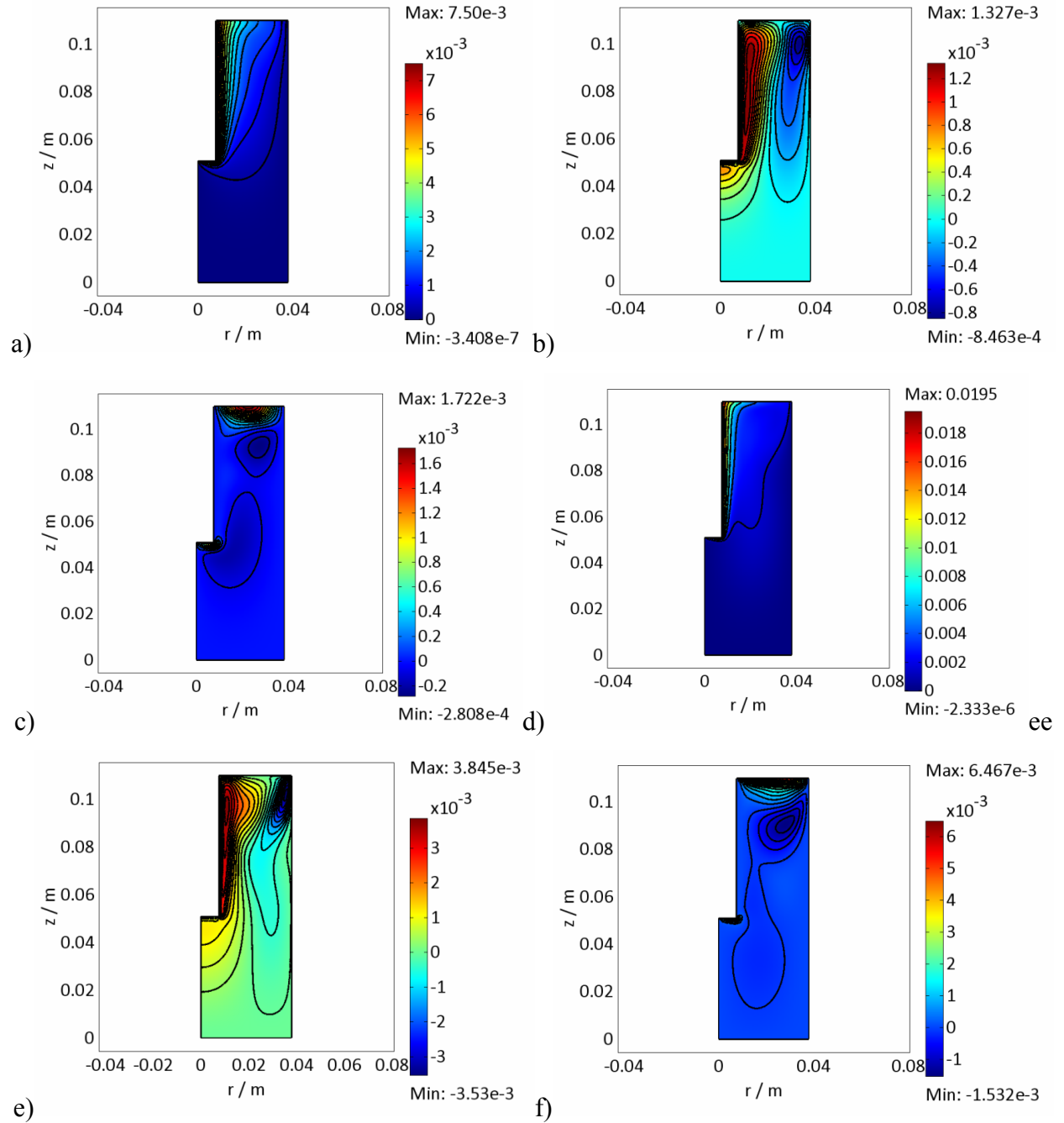


Fig. 3.20. Resultados obtenidos de la hidrodinámica de la celda Pine Instruments®. Superficie y líneas de contorno: velocidad ($m s^{-1}$). Arriba simulación A ($45^{\circ}C$ y $1 rad s^{-1}$): a) velocidad θ , b) velocidad z , c) velocidad r ; abajo simulación B ($64^{\circ}C$ y $2.6 rad s^{-1}$): d) velocidad θ , e) velocidad z , f) velocidad r .

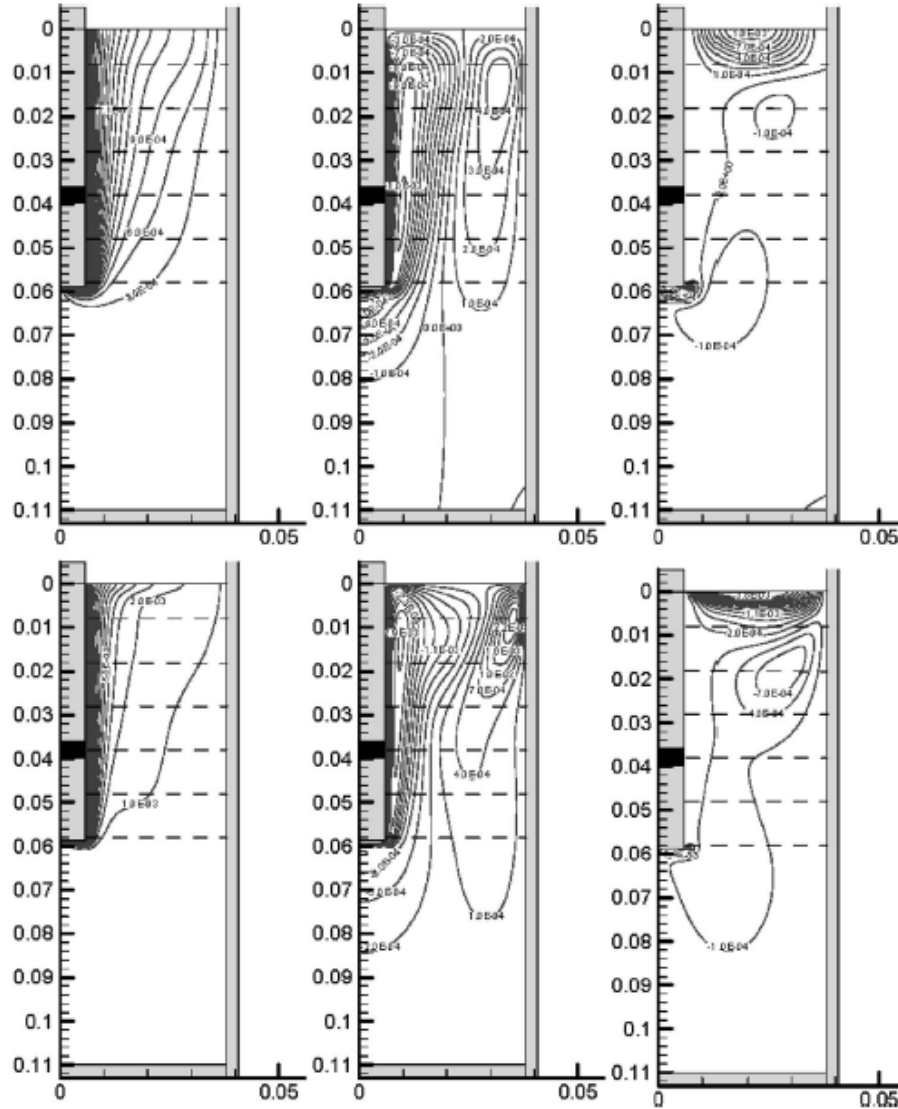


Fig. 3.21. Resultados publicados [11] de la hidrodinámica de la celda Pine Instruments ®. Líneas de contorno: velocidad ($m s^{-1}$). Arriba experimento A ($45^{\circ}C$ y $1 rad s^{-1}$), de izquierda a derecha; velocidad θ , velocidad z , velocidad r . Abajo experimento B ($64^{\circ}C$ y $2.6 rad s^{-1}$), de izquierda a derecha: velocidad θ , velocidad z , velocidad r .

En las figuras 3.20 y 3.21 se observa que hay concordancia entre el comportamiento de las componentes de la velocidad obtenidas en la simulación con el que se reporta para esta celda. Para el interés particular del proceso de electrodeposición metálica, es importante analizar la cercanía al electrodo de trabajo. Por lo tanto, a partir de los datos obtenidos en la simulación, se obtuvieron gráficos de corte transversal a distintas alturas para cada una de las componentes de la velocidad en función del radio en la cercanía del electrodo de trabajo.

Como se observa en la figura 3.22 la contribución de la componente radial a lo largo del electrodo es muy pequeña, y esto justifica que generalmente se supone una velocidad radial igual a cero en la configuración de cilindro rotatorio. La mayor contribución al campo de velocidad está dada por la componente angular, así mismo se observa también que la componente axial tiene importancia en la proximidad del electrodo.

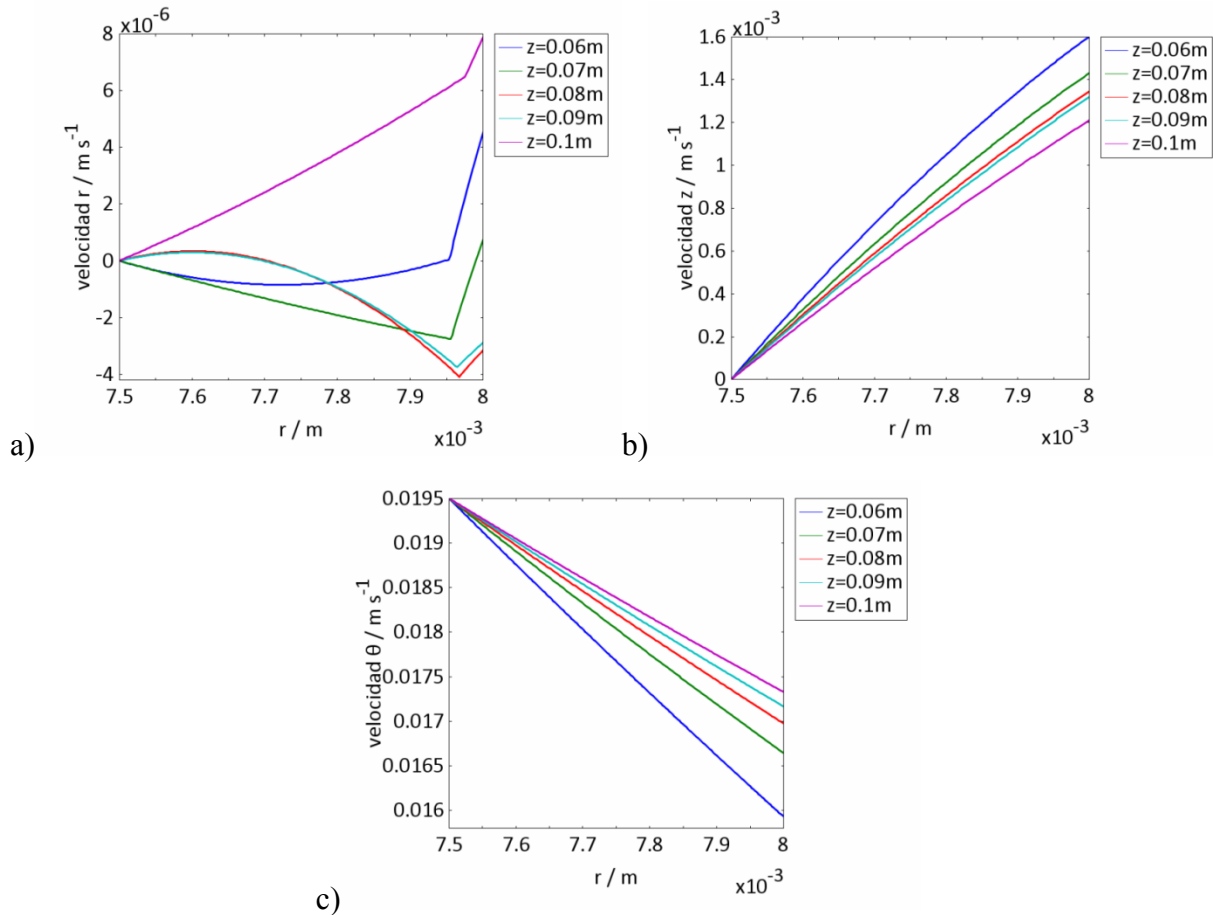


Fig. 3.22 Gráficos de corte transversal de las componentes de la velocidad a seis alturas a lo largo de la celda Pine Instruments®, en función del radio: a) velocidad r , b) velocidad z , c) velocidad θ .

3.2.2. REACTOR ELECTROQUÍMICO DE CILINDRO ROTATORIO

Como se menciona en el capítulo 1, el régimen de flujo que se presenta en este tipo de geometrías puede ser laminar, laminar con vórtices de Taylor y turbulento; y depende del número de Taylor, el cual define el tipo de régimen como sigue:

$Ta < 41.3$: flujo laminar

$41.3 < Ta < 400$: flujo laminar con vórtices de Taylor (3.14)

$Ta > 400$: flujo turbulento

Por lo tanto, el patrón de flujo dependerá de la velocidad periférica del cilindro rotatorio, la viscosidad del fluido, y los radios equivalentes. Entonces, se debe hacer un análisis previo del número de Taylor para las dimensiones del reactor, con el fin de determinar los valores de rapidez de rotación del cilindro que pertenecen a cada régimen de flujo. A continuación se muestra un gráfico que exhibe la variación del número de Taylor para este reactor en función de la rapidez de rotación del cilindro.

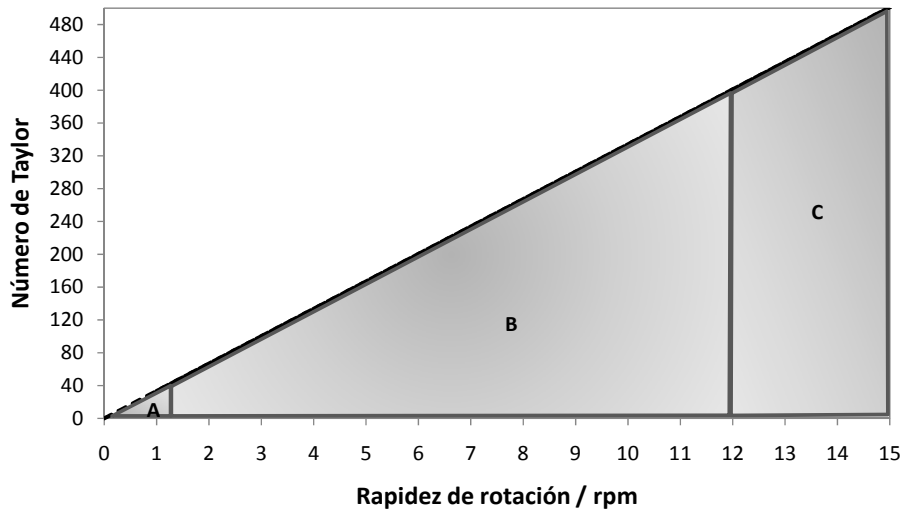


Fig. 3.23 Número de Taylor en función de la rapidez de rotación del RCE: A) Laminar, B) Laminar con vórtices de Taylor, C) Turbulento.

En la figura 3.23 se ilustran las transiciones entre los diferentes regímenes. La transición de régimen laminar a turbulento ocurre a una baja rapidez de rotación. Sin embargo debe tenerse en cuenta que aún superando las 12 rpm (revoluciones por minuto) que en teoría es donde ocurre dicha transición, no se garantiza que se tenga un régimen turbulento plenamente desarrollado. Para estudiar los diferentes patrones de flujo se eligieron los siguientes valores de la rapidez de rotación que se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Velocidades angulares elegidas para la simulación de la hidrodinámica del reactor RCE.

rpm	$U / \text{m s}^{-1}$	Re	Ta	Régimen
1	0.0020	75.6	33.4	Laminar
10	0.0199	756.1	334.2	Laminar con vórtices
300	0.5969	22682.3	10025.0	Turbulento
500	0.9948	37803.8	16708.3	Turbulento
700	1.3928	52925.4	23391.6	Turbulento
900	1.7907	68046.9	30075.0	Turbulento
1100	2.1886	83168.4	36758.3	Turbulento

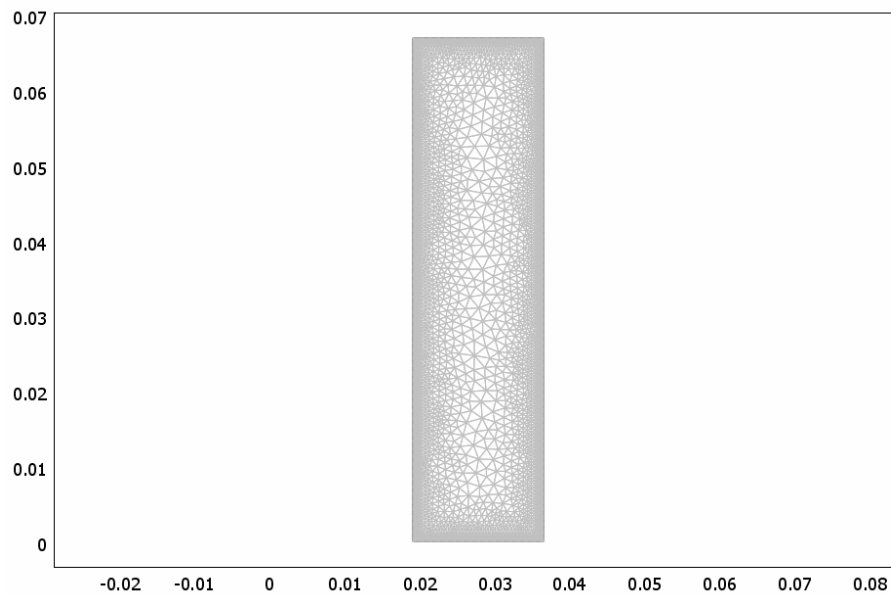


Fig. 3.24 Malla de elementos triangulares generada para el cálculo hidrodinámico del reactor RCE. Número de elementos: 7836.

Para plantear el sistema de coordenadas en que se llevó a cabo la simulación, se hace la misma suposición de simetría que en el ejemplo presentado anteriormente así como para las condiciones de frontera.

3.2.2.1. RÉGIMEN LAMINAR

Para estudiar este patrón de flujo se utilizaron dos velocidades. La figura 3.25 muestra la superficie del campo de velocidad generado en el interior del reactor debido a la rotación del cilindro para 1 y 10 rpm.

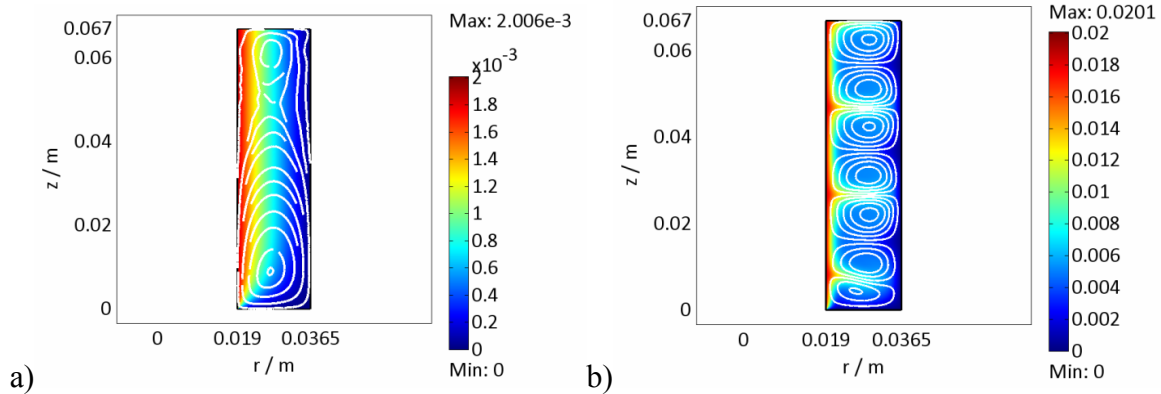


Fig. 3.25 Resultados de hidrodinámica obtenidos para el reactor RCE a dos velocidades de rotación. Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad (m s^{-1}). a) 1 rpm, b) 10 rpm.

Para 1 rpm se obtiene el perfil laminar simple esperado. Sin embargo, las líneas del campo de velocidad indican que se comienzan a formar vórtices de Taylor, por lo que se deduce que el intervalo teórico en el que se presenta el régimen laminar simple para este tipo de reactor es muy pequeño y en consecuencia es poco probable que se obtenga un régimen laminar simple aún a bajas velocidades. A 10 rpm se observan los vórtices de Taylor esperados. Para corroborar que los vórtices giran alternadamente en direcciones opuestas se presenta la figura 3.26, la cual incluye la dirección de los vectores de velocidad.

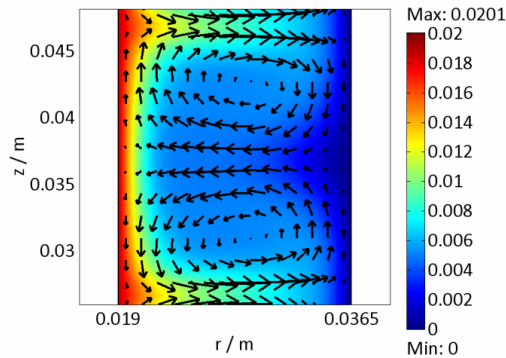


Fig. 3.26 Detalle de los vórtices de Taylor en el reactor RCE. Superficie y vectores: campo de velocidad (m s^{-1}) a 10 rpm.

La figura 3.26 muestra una sección del reactor en donde se presentan dos vórtices. De acuerdo a la dirección de los vectores de velocidad, se observa que los vórtices giran en direcciones opuestas con ejes localizados a lo largo de la circunferencia. Este patrón de flujo propiciaría un depósito de cobre irregular [3]. El número de vórtices que se puedan presentar está en función de la relación de radios, las propiedades del fluido, así como la velocidad periférica del cilindro rotatorio. Sin embargo, en este trabajo no se profundizará en el análisis de estos patrones de flujo a diferentes condiciones. A continuación se presenta la comparación del campo de velocidad (figura 3.27) y sus componentes (figura 3.28) para las dos velocidades estudiadas (1 y 10 rpm). Se muestran gráficos en función del radio donde se realizan 6 cortes transversales a distintas alturas a lo largo de la componente axial para el electrodo para evaluar el campo de velocidad y sus componentes.

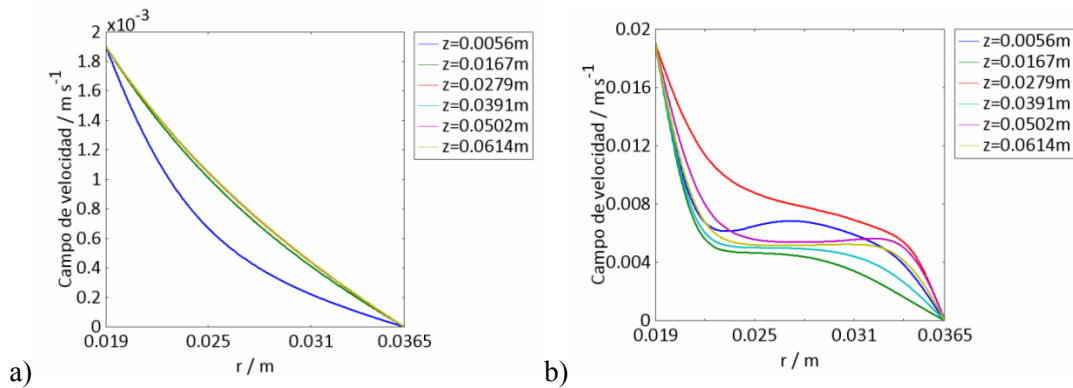


Fig. 3.27 Gráficos de corte transversal del campo de velocidad en régimen laminar a seis alturas del reactor en función del radio: a) 1 rpm, b) 10 rpm.

En la figura 3.28 a) se aprecia que en el régimen laminar simple la disminución del campo de velocidad es prácticamente constante a lo largo del reactor, y es en el fondo del reactor donde se encuentran variaciones en los perfiles de velocidad. Por el otro lado, el régimen laminar con vórtices de Taylor (figura 3.27 b) presenta variaciones del perfil de velocidades a diferentes alturas, debido a los vórtices formados. Se observa en este caso que para todas las alturas, conforme el radio se aleja del electrodo de trabajo la velocidad disminuye proporcionalmente, hasta que llega a un estado donde la velocidad se mantiene prácticamente constante. Conforme se acerca el contra-electrodo, la velocidad vuelve a disminuir proporcionalmente hasta que llega a un valor mínimo. Es necesario entonces realizar un análisis de las componentes del campo de velocidad para ambos casos.

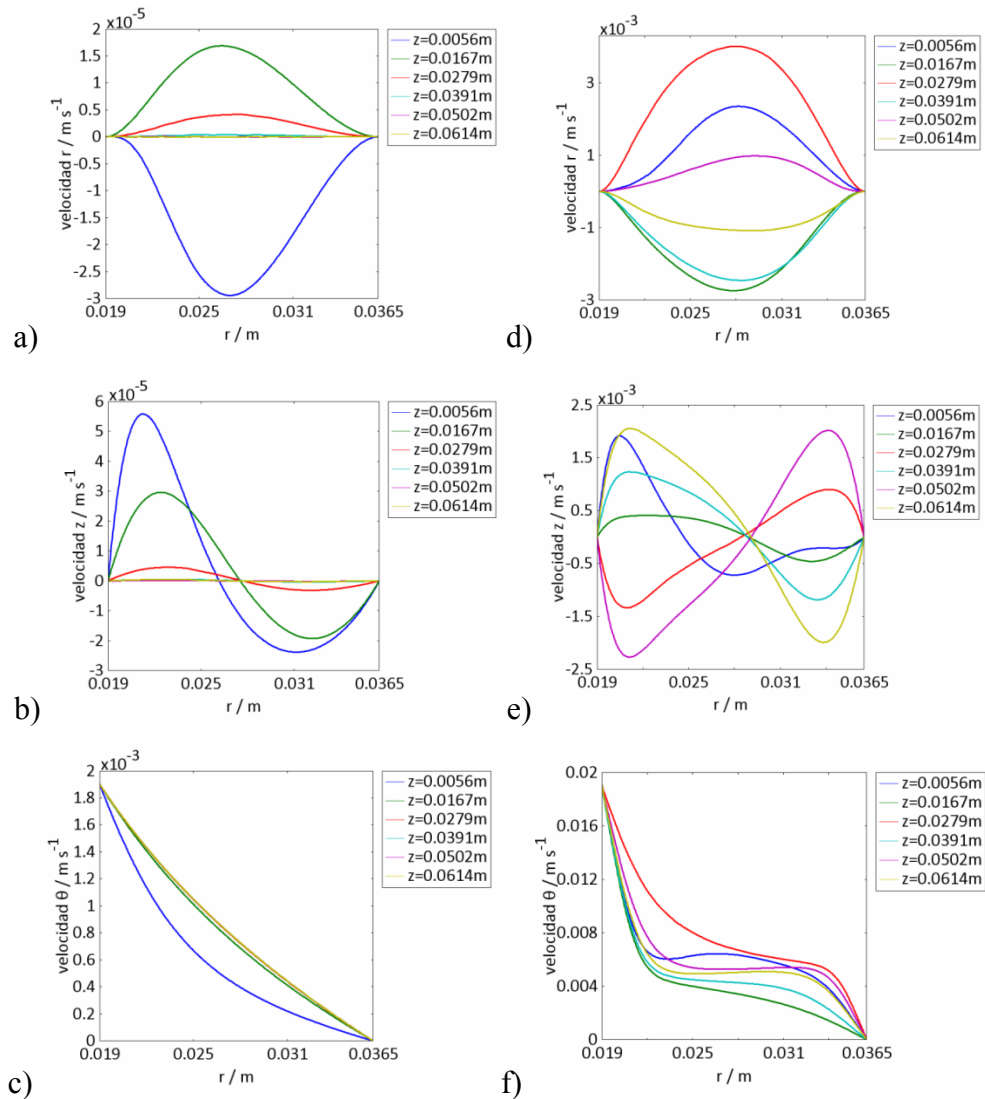


Fig. 3.28 Gráficos de corte transversal de las componentes de la velocidad en régimen laminar a seis alturas del reactor en función del radio. Izquierda 1 rpm: a) velocidad r , b) velocidad z , c) velocidad θ . Derecha 10 rpm: d) velocidad r , e) velocidad z , f) velocidad θ .

En ambos casos se observa que la mayor contribución al campo de velocidad lo hace la componente en θ . Para 1 rpm, las componentes radial y axial sólo tienen cambios de importancia en el fondo del reactor, ya que dichas componentes se mantienen casi constantes para alturas mayores de 0.03 m. En contraste, a 10 rpm se tienen variaciones de la componente radial y axial de importancia a lo largo de todo el reactor debido a los vórtices de Taylor formados.

Con el fin de comparar los resultados de la simulación del régimen laminar se plantea la solución analítica [21]. Se considera que el fluido se mueve con movimiento circular; la velocidad en la dirección radial es cero al igual que en la dirección axial. Además, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ en estado estacionario. Existe gradiente de presión en dirección radial y axial, pero no hay gradiente de presión en la dirección θ . La ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas, para estado estacionario, es

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho u_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.15)$$

En esta ecuación todos los términos son cero. La ecuación de movimiento en coordenadas cilíndricas se reduce a la siguiente para la velocidad angular:

$$0 = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r u_\theta)}{\partial r} \right) \quad (3.16)$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene,

$$u_\theta = c_1 r + \frac{c_2}{r} \quad (3.17)$$

Los valores de las constantes se obtienen aplicando las siguientes condiciones de frontera:

cuando el radio r es igual al radio interno r_1 : $u_\theta = \omega r_1 = c_1 r_1 + \frac{c_2}{r_1}$ cuando el radio r es igual al

radio externo r_2 : $u_\theta = 0 = c_1 r_2 + \frac{c_2}{r_2}$.

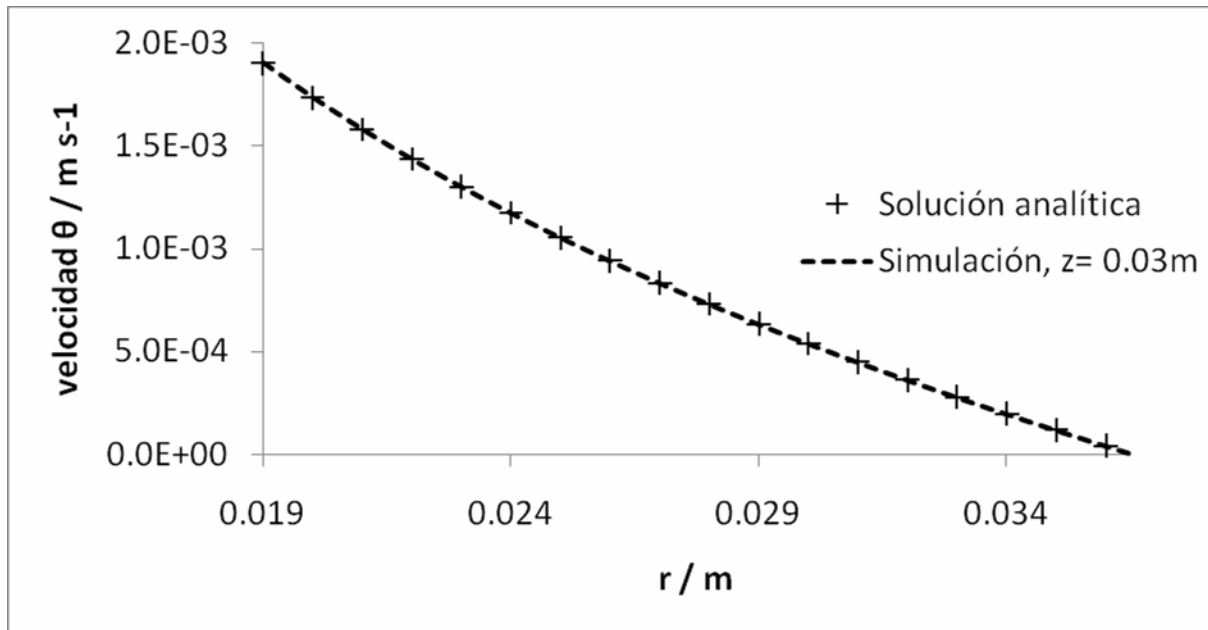


Fig. 3.29 Comparación entre la simulación y la solución analítica del perfil de velocidades en régimen laminar.

La figura 3.29 muestra el gráfico del perfil de la velocidad θ a una altura (0.03 m) obtenido de la simulación realizada (línea punteada), así como los resultados de la solución analítica (cruces). Se puede observar que hay una excelente concordancia con los perfiles de velocidad calculados en la simulación numérica y con la solución analítica. Sin embargo, la solución analítica considera que no hay variaciones a lo largo del eje z , por lo que no se puede apreciar el perfil de velocidades que se desarrolla en el fondo del reactor. Por tanto, se considera a la simulación una herramienta valiosa para comprender los fenómenos que ocurren en el interior del reactor de forma más detallada.

3.2.2.2. RÉGIMEN TURBULENTO

Es de suma importancia efectuar el estudio hidrodinámico de la turbulencia en el reactor RCE ya que es este régimen el considerado para los datos experimentales a simular. La turbulencia puede ser considerada como un estado del flujo que sólo puede describirse de manera estadística y cuando se necesita predecir su comportamiento la simulación numérica resulta una herramienta importante para disminuir el número de experimentos que deben efectuarse.

Para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad en flujo turbulento, se requiere un gran número de elementos para calcular la dinámica del flujo, por lo que una alternativa es considerar las ecuaciones promediadas.

Para resolver la serie de ecuaciones e incógnitas estadísticas resultantes se utilizan las relaciones de cerradura, como la viscosidad de remolino. El concepto de viscosidad turbulenta o de remolino está relacionado con la cantidad de movimiento por los remolinos, que origina una fricción interna del fluido, de modo análogo a la acción de la viscosidad molecular en el flujo laminar, pero que tiene efecto a escala mucho mayor. El software COMSOL Multiphysics® incluye los modelos de turbulencia $k-\epsilon$ y $k-\omega$ [17]. En el análisis del régimen turbulento del reactor se utilizó el modelo de turbulencia $k-\epsilon$ y a continuación se presentan los resultados para los valores de la rapidez de rotación que se definieron con anterioridad. Con el fin de comparar los resultados de ambos modelos de turbulencia, se presenta también la comparación de los perfiles de velocidad obtenidos con el modelo $k-\omega$ para 700 rpm.

Las siguientes figuras (3.30 - 3.34) muestran la superficie, las líneas de flujo y los vectores del campo de velocidad, así como las gráficas de corte transversal a 6 alturas del campo de velocidad y sus componentes en función del radio, para las 5 velocidades de rotación elegidas.

A 300 rpm se observa un comportamiento no esperado del campo de velocidad, ya que se presentan dos zonas de alta velocidad. La primera zona es la esperada cerca del electrodo de trabajo, el cual se encuentra rotando. La otra zona se localiza en la proximidad del contra-electrodo, el cual es estático. Se observa en la figura 3.30 que se alcanza una mayor velocidad en las cercanías del contra-electrodo. El campo de velocidad generado a 300 rpm es distinto a los generados a mayores valores de la rapidez de rotación. Esto puede implicar que a bajas revoluciones por minuto no se tiene un régimen turbulento plenamente desarrollado aún.

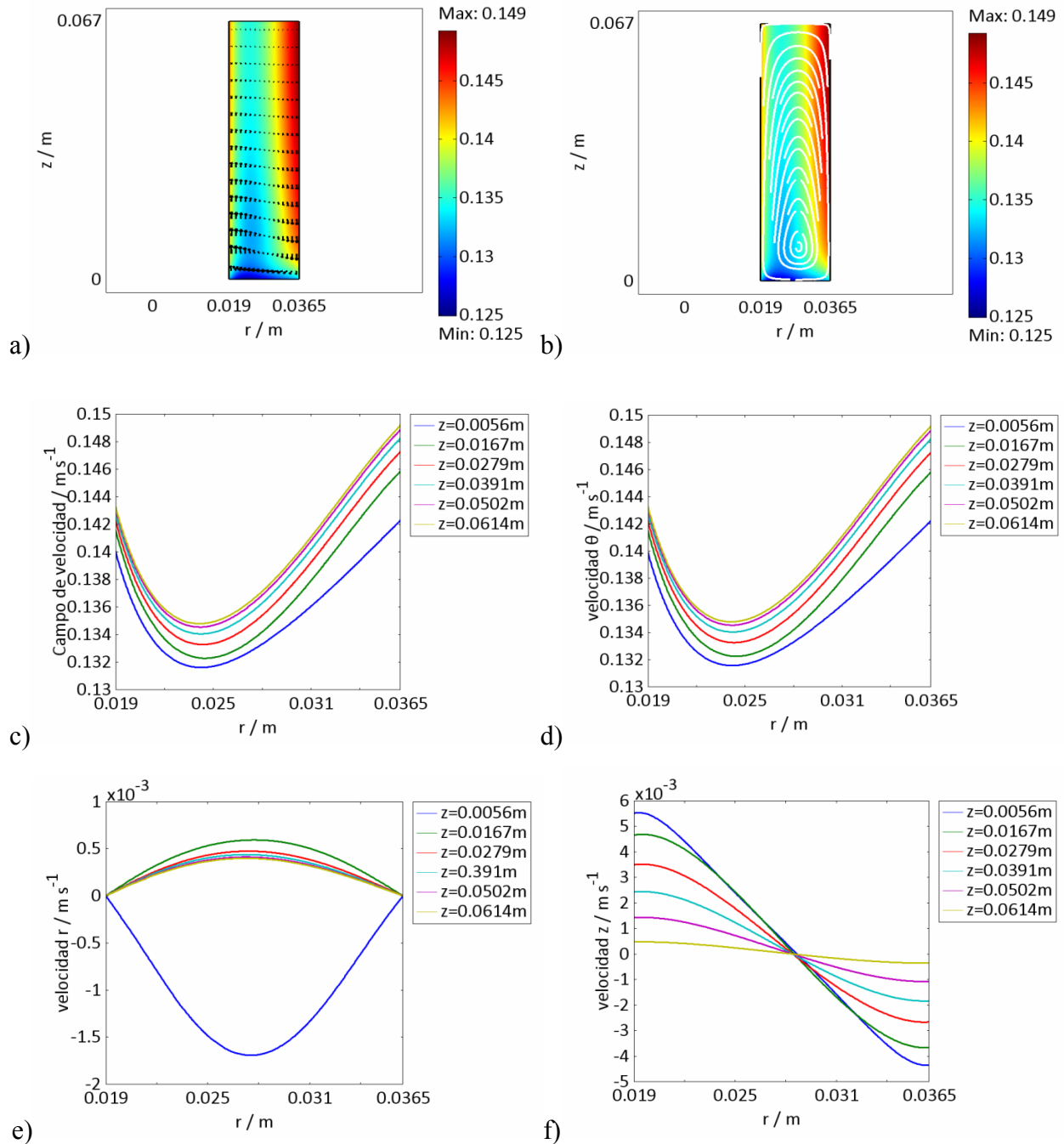


Fig. 3.30 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 300 rpm en el reactor RCE: a) Superficie y vectores: campo de velocidad ($m s^{-1}$), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad ($m s^{-1}$), c) Campo de velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m).

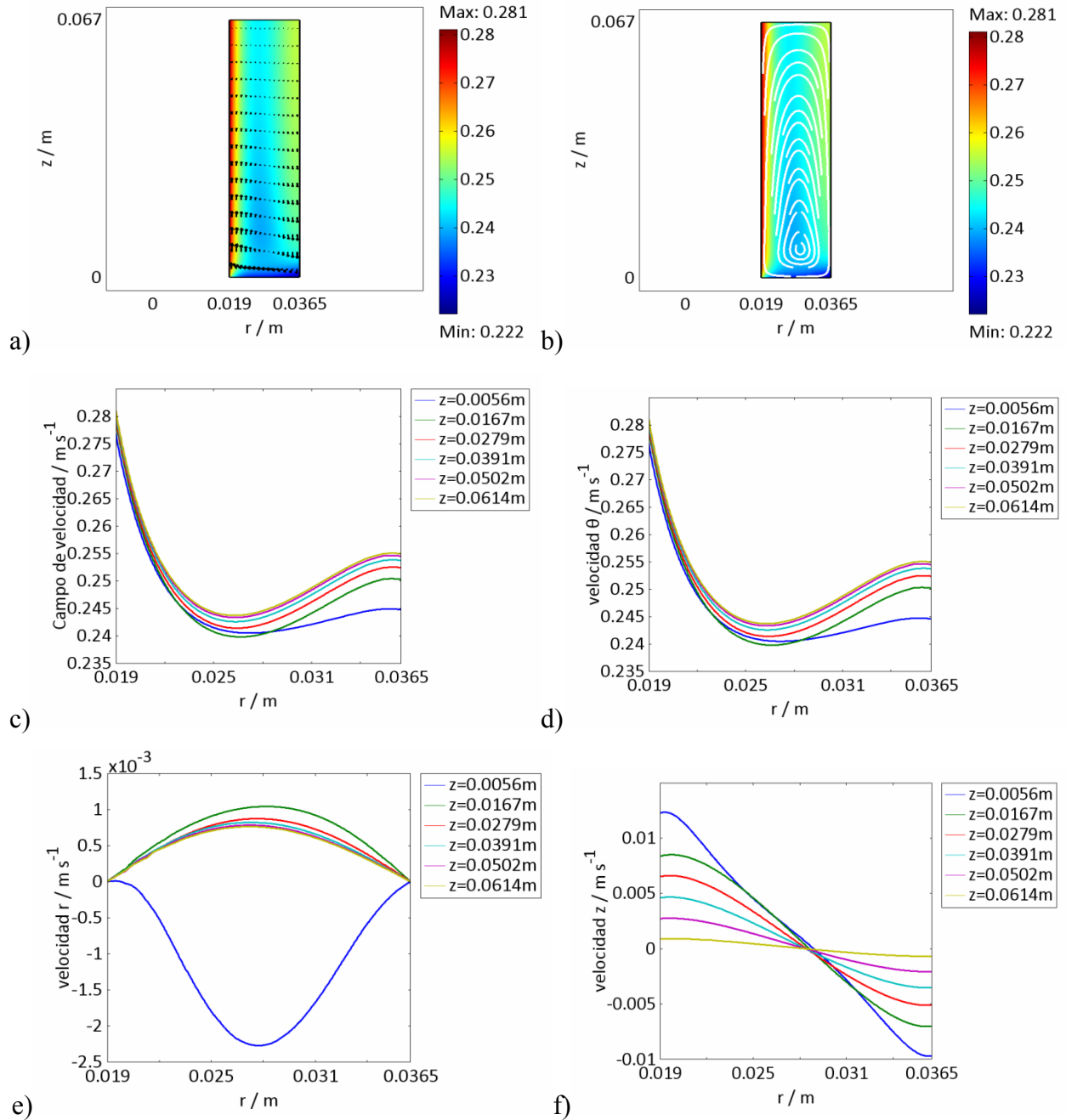


Fig. 3.31 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 500 rpm en el reactor RCE: a) Superficie y vectores: campo de velocidad ($m s^{-1}$), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad ($m s^{-1}$), c) Campo de velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m).

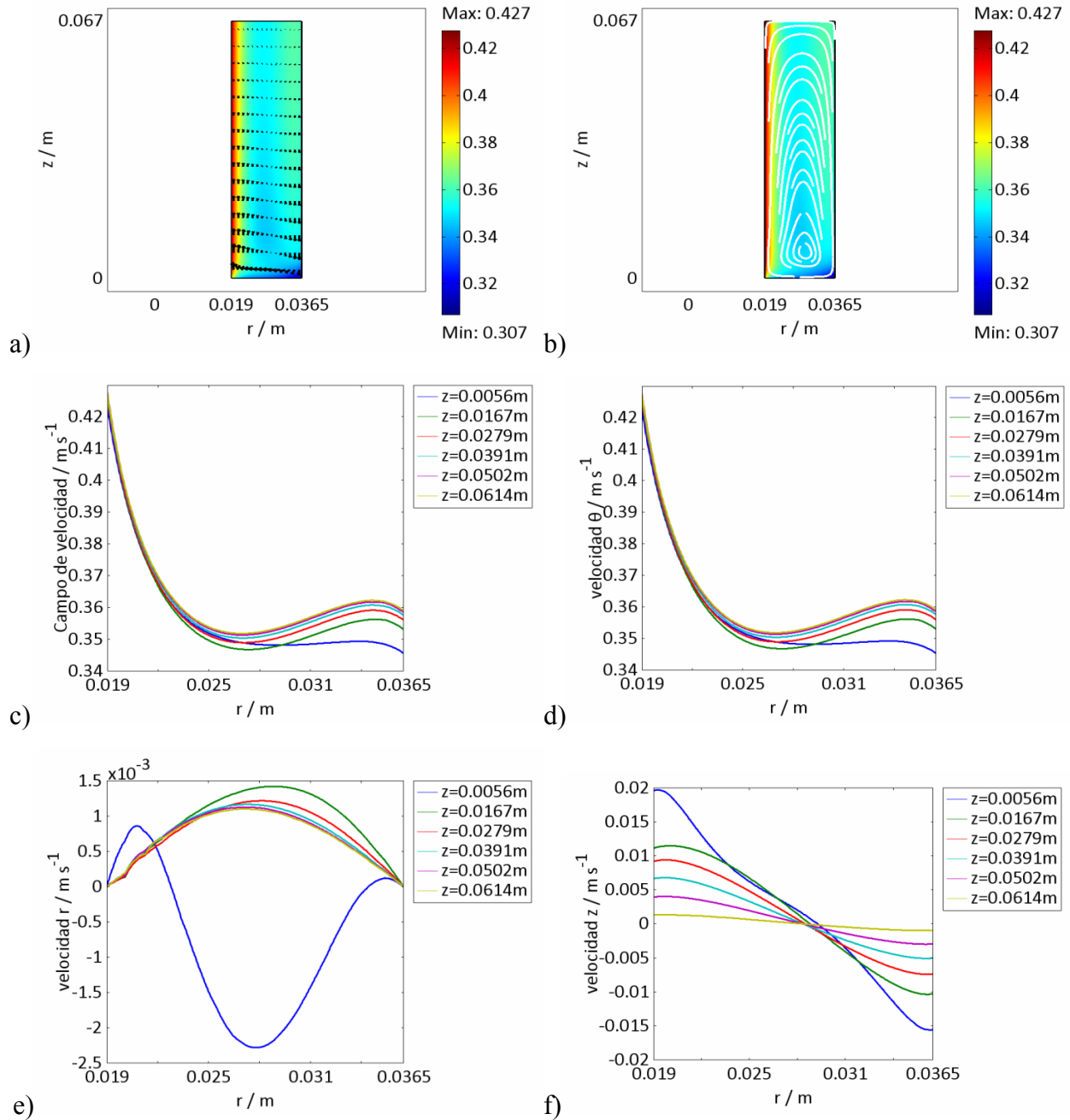


Fig. 3.32 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 700 rpm en el reactor RCE: a) Superficie y vectores: campo de velocidad ($m s^{-1}$), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad ($m s^{-1}$), c) Campo de velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m).

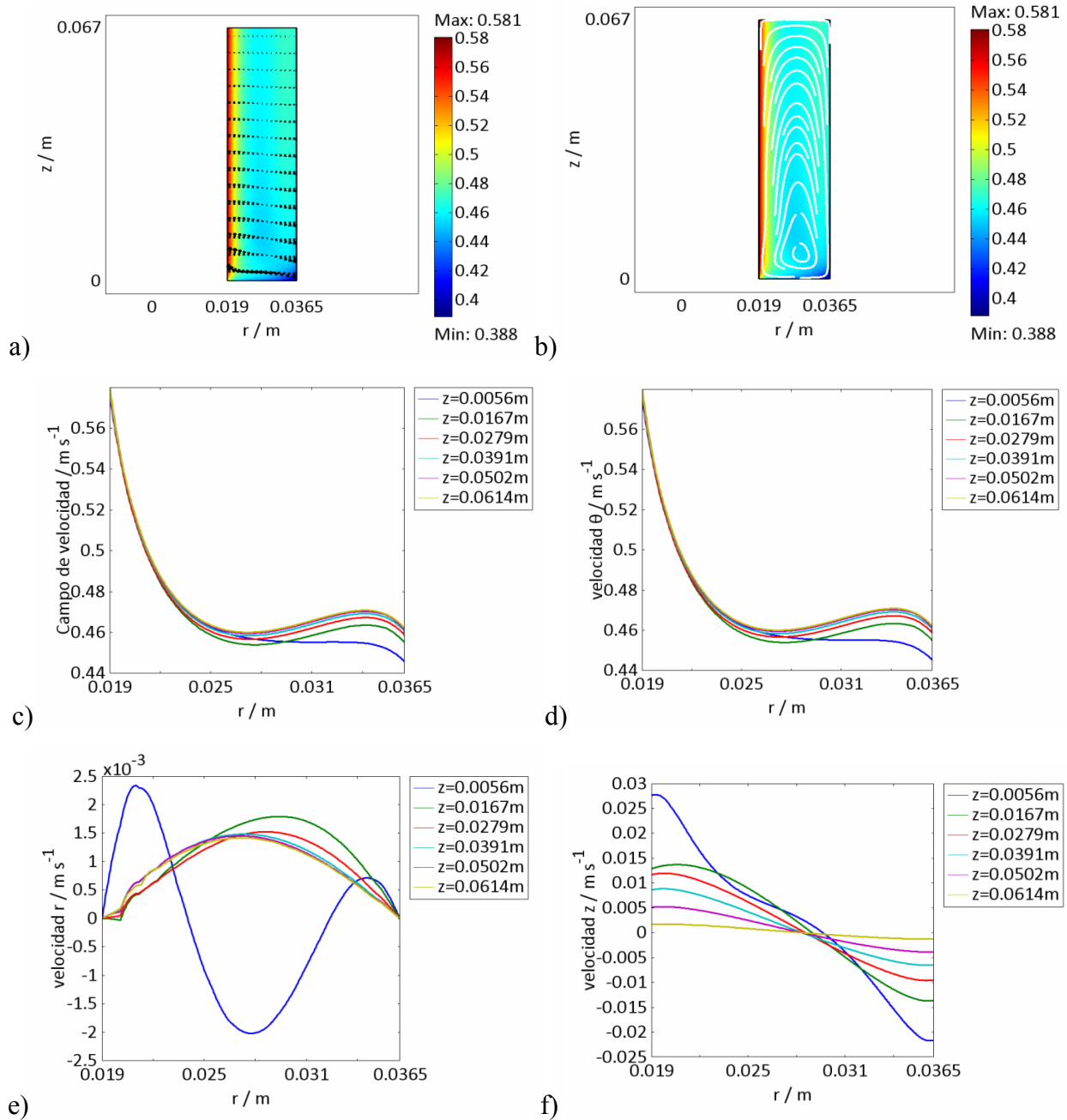


Fig. 3.33 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 900 rpm en el reactor RCE: a) Superficie y vectores: campo de velocidad (m s^{-1}), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad (m s^{-1}), c) Campo de velocidad (m s^{-1}) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad (m s^{-1}) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad (m s^{-1}) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad (m s^{-1}) vs. radio (m).

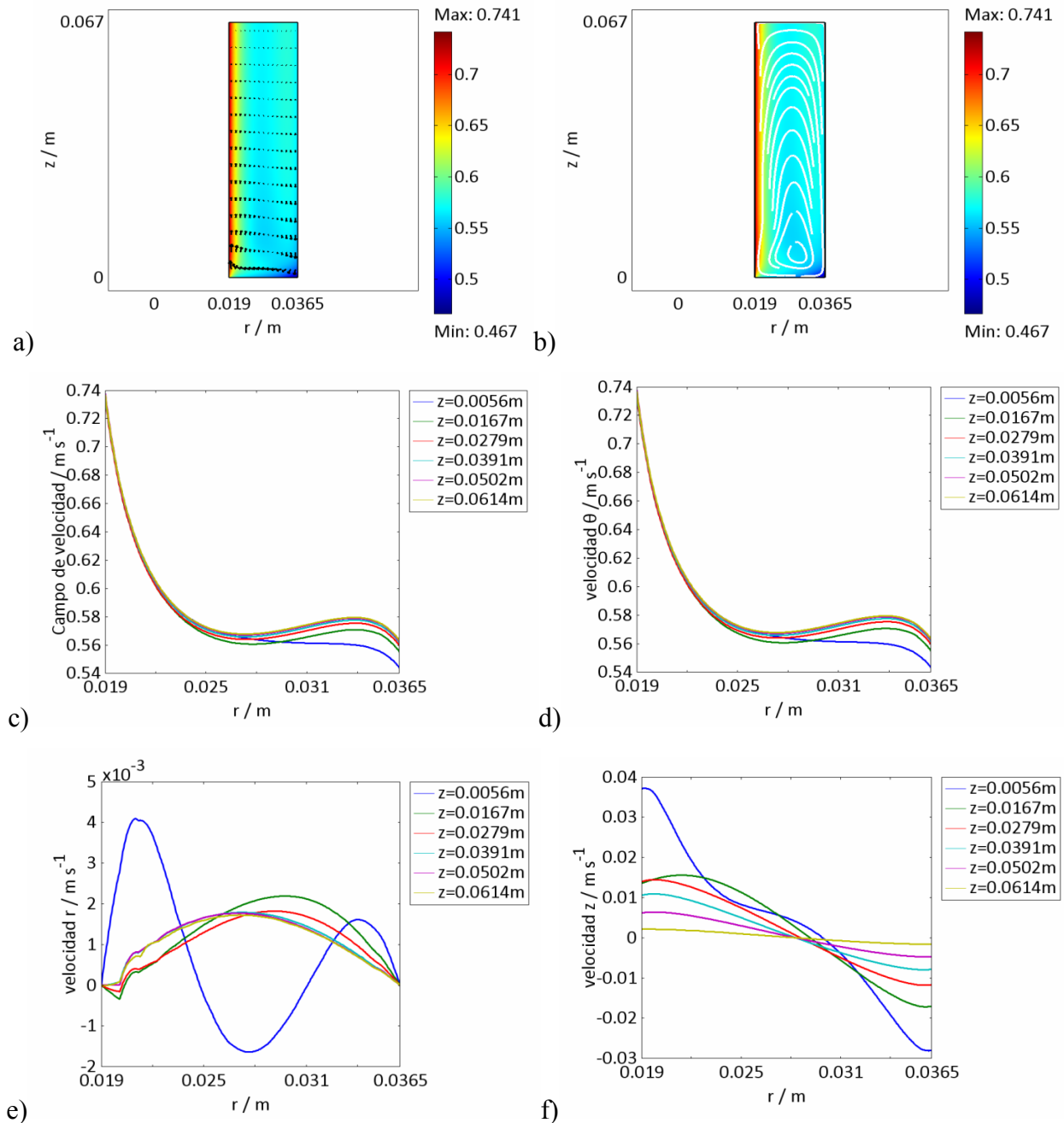


Fig. 3.34 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 1100 rpm en el reactor RCE: a) Superficie y vectores: campo de velocidad ($m s^{-1}$), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad ($m s^{-1}$), c) Campo de velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m).

Ya se ha mencionado previamente que se debe superar ampliamente el número de Taylor (y por tanto el número de Reynolds) que corresponde al límite de estabilidad. Esta incongruencia que se presenta en la simulación numérica a 300 rpm con lo esperado físicamente puede deberse a que se encuentre aún en el estado de transición entre el régimen laminar y turbulento. Se menciona en la literatura [12] que el número de Taylor es sólo una referencia y de ningún modo implica que el flujo se ha convertido en turbulento.

A partir de 500 rpm se presentan perfiles de velocidad similares. En todos los casos se observa una zona de alta velocidad en la proximidad del electrodo de trabajo la cual va disminuyendo de forma gradual conforme aumenta el radio. Se puede apreciar además que la velocidad se mantiene constante en el interior del reactor; así mismo, se presenta una pequeña zona de baja velocidad en el fondo del mismo.

Al analizar las componentes del campo de velocidad, la velocidad tangencial es la que contribuye de forma más importante. Las componentes radial y axial tienen una contribución mayor que en el régimen laminar, lo cual explica por qué se favorece el transporte de los iones al electrodo de trabajo en régimen turbulento. El movimiento de la solución electrolítica de forma radial y axial propicia que los iones se aproximen al electrodo de trabajo con mayor facilidad.

Los resultados anteriores fueron obtenidos con el modelo de turbulencia $k-\varepsilon$ y a continuación se muestran los obtenidos con el $k-\omega$ para 700 rpm. Se observa que el perfil de velocidad no varía significativamente.

No existe una garantía de que un modelo de turbulencia obtenga mejores resultados para un caso de flujo determinado. Por otra parte, en ocasiones es más difícil llegar a la convergencia con el modelo $k-\omega$ que con el modelo $k-\varepsilon$. Para solucionar este problema, se resuelve primero la simulación con el modelo $k-\varepsilon$ y se utiliza su solución como valor inicial para comenzar el modelo $k-\omega$.

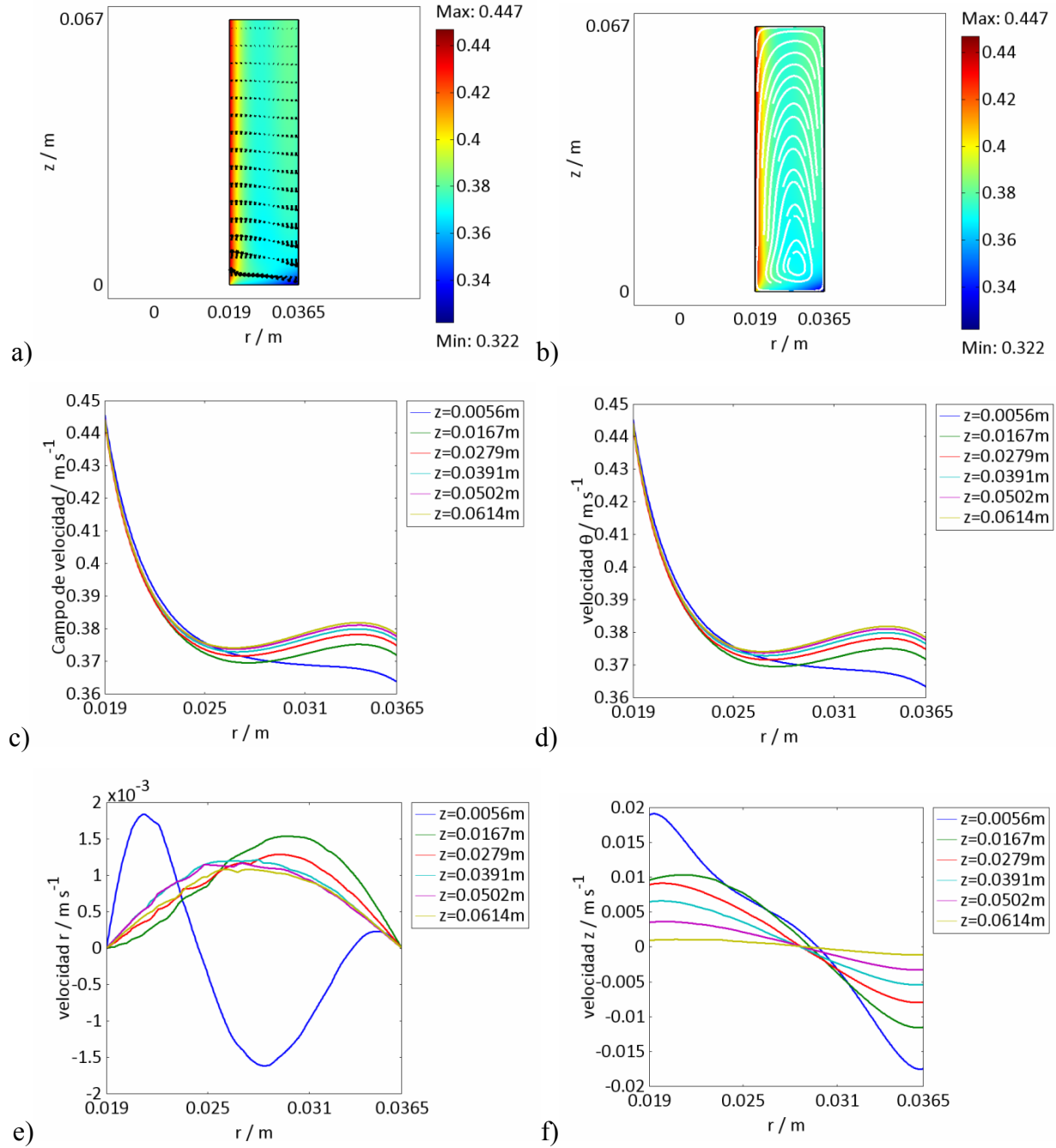


Fig. 3.35 Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 700 rpm en el reactor RCE con el modelo de turbulencia $k-\omega$: a) Superficie y vectores: campo de velocidad ($m s^{-1}$), b) Superficie y líneas de flujo: campo de velocidad ($m s^{-1}$), c) Campo de velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), d) Componente θ de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m), e) Componente r de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m) y f) Componente z de la velocidad ($m s^{-1}$) vs. radio (m).

3.3. TRANSPORTE DE MASA

A partir de los resultados hidrodinámicos obtenidos y con el fin de garantizar un régimen turbulento para resolver el transporte de masa, se eligieron las tres velocidades de rotación mayores: 700, 900 y 1100 rpm.

Para el caso totalmente limitado por difusión-convección (bajo condiciones de corriente límite), la concentración de Cu(II) en el cátodo puede suponerse igual a cero. En las demás fronteras, en donde no ocurre reacción de reducción, la derivada de la concentración de Cu(II) en dirección de la normal a la superficie es cero, es decir, no hay flux de los iones de cobre a través de esas fronteras.

De acuerdo a lo reportado [4] para el proceso de electrodeposición de Cu(II) en este reactor en tales condiciones, el depósito de cobre obtenido se presenta en forma de polvo que se desprende del electrodo constantemente. Por tanto, se desprecia el espesor del depósito metálico. Las condiciones de frontera se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 3.8 Condiciones de frontera para el transporte de masa en el reactor RCE.

Descripción	Condición de frontera
RCE (cátodo)	Concentración $C = 0 \text{ mol m}^{-3}$
Paredes del reactor y superficie del ánodo	Aislamiento o simetría: $-n \cdot \mathbf{N} = 0;$ $\mathbf{N} = -D\nabla c + c\mathbf{u}$

Cuando se resuelven las ecuaciones de transporte, las soluciones pueden presentar oscilaciones espurias ocasionadas por inestabilidades numéricas [22, 23]. Con el fin de dar estabilidad numérica, COMSOL Multiphysics® posee de una serie de técnicas de estabilización.

3.3.1. ESTABILIZACIÓN NUMÉRICA PARA LA ECUACIÓN DE CONVECCIÓN-DIFUSIÓN

En las últimas décadas se le ha dedicado un esfuerzo considerable al estudio de la inestabilidad numérica en la resolución de problemas de convección-difusión por el método de elementos finitos. Entre las técnicas que se han desarrollado están las llamadas adaptables y que consisten en modificar (o refinar) automáticamente el tipo de aproximación inicialmente adoptada, con la finalidad de mejorar la calidad de la aproximación. Estas técnicas se clasifican de acuerdo al método utilizado para obtener una aproximación inicial [22]:

- Técnica de refinamiento de mallado (convergencia h): consiste en disminuir el diámetro de los elementos mediante una partición de éstos.
- b) Técnica de refinamiento en p (convergencia p): consiste en aumentar el grado de los polinomios de aproximación mediante familias jerárquicas.
- c) Técnica de movimiento de nodos: consiste en modificar la posición de los nodos conservando la topología de la malla inicial.

Sin embargo, la aplicación de estas técnicas de refinamiento está en función de la capacidad de memoria de la computadora. Por otra parte, existen técnicas que ayudan a manejar las inestabilidades numéricas sin necesidad de refinar la malla. Todas estas técnicas tienen en común que añaden términos a la ecuación de transporte. Es decir, se añaden términos de *difusión artificial* que estabilizan la solución. Para comprender la técnica de *difusión artificial* se partirá de la ecuación escalar genérica para el transporte por convección-difusión:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \beta \cdot \nabla u = \nabla \cdot (c \nabla u) + F \quad (3.18)$$

en donde β es el vector de velocidad convectiva (en nuestro caso es la velocidad de la solución), c es el coeficiente de difusión, u es el escalar de transporte (es decir, la concentración), y F es el término fuente (equivalente al término de reacción química homogénea).

El método de discretización usado por el software COMSOL Multiphysics® es el método de Galerkin. Al discretizar la ecuación 3.13 por este método se sabe que el problema numérico resultante es inestable cuando el número local de Péclet es mayor que 1 [17, 23]:

$$Pe = \frac{\|\beta\|h}{2c} > 1 \quad (3.19)$$

donde h es el tamaño del elemento de la malla. El número de Péclet es una medida de la relación entre los efectos de la convección y los efectos de la difusión. Es decir, un número de Péclet grande indica que el efecto convectivo domina sobre el difusivo (como es el caso del reactor en estudio). Las oscilaciones numéricas en el perfil de concentración ocurrirán cuando el número de Péclet exceda de uno y además se presente alguna de las siguientes condiciones:

- Una condición de frontera de Dirichlet que da lugar a una solución con un gradiente abrupto cerca de la frontera, formando una frontera de capa. En el caso en el que la malla no pueda resolver esta capa, se crean perturbaciones locales.
- Una condición inicial dependiente del espacio que la malla no puede resolver puede causar perturbaciones locales iniciales, que se propagan a lo largo del dominio computacional.
- Un término pequeño de difusión inicial cerca de un término fuente no constante o de una condición de frontera Dirichlet no constante, puede resultar en una perturbación local.

En el caso de estudio, la condición de frontera Dirichlet del cátodo (concentración de Cu(II) iguala a cero) produce un gradiente de concentración abrupto por lo que se espera una inestabilidad en la resolución del problema numérico. En los primeros intentos por resolver el problema de transporte de masa en este reactor bajo las condiciones antes mencionadas, se observaron valores incongruentes de la concentración (valores negativos o mayores que la concentración inicial), así como curvas de concentración vs tiempo que no coincidían con las experimentales.

Aunque en teoría existe una resolución de malla que permite una discretización estable, es decir que las soluciones espurias se podrían remover refinando la malla, en la práctica se requiere una malla tan densa que la memoria o el tiempo de cálculo no permiten resolver el problema. Por lo tanto, en este trabajo se optó por el método de la *difusión artificial* como técnica de estabilización.

Existen varios tipos de difusión artificial implementados en COMSOL Multiphysics® y el que se eligió para este trabajo fue el conocido como *difusión isotrópica*. Éste consiste en añadir el término $c_{art} = \delta h \|\beta\|$ al coeficiente de difusión c . El parámetro δ es un parámetro de ajuste (tuning parameter). Lo anterior quiere decir que no se resuelve la ecuación original de transporte, sino la ecuación perturbada:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \beta \cdot \nabla u = \nabla \cdot ((c + c_{art}) \nabla u) + F \quad (3.20)$$

El valor del parámetro δ que viene dado automáticamente en COMSOL Multiphysics® es 0.5, sin embargo se recomienda que de ser posible se trabaje con un valor más pequeño.

3.3.2. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

En este caso, la variable calculada (concentración) depende del tiempo. Con los perfiles de velocidad obtenidos en el apartado anterior, se resolvió la ecuación de convección-difusión dependiente del tiempo.

Los valores de δ utilizados se determinaron de forma iterativa, hasta encontrar concordancia con los datos experimentales. En la tabla siguiente se muestran dichos valores. Se puede apreciar que son menores que 0.5, de acuerdo a lo recomendado en la documentación del software. Así mismo, se observa una dependencia del valor del parámetro de ajuste y la rapidez de rotación. Esto se puede explicar ya que el número local de Péclet, y por tanto, la relación entre el efecto convectivo y difusivo, cambiarán conforme cambie el vector de velocidad. Entonces se espera

que a mayor rapidez de rotación, mayor sea el parámetro de ajuste, ya que se requiere un mayor amortiguamiento del término de difusión respecto al de convección.

Tabla 3.9 Valores del parámetro δ de la difusión artificial determinados para cada rapidez de rotación del cilindro.

RPM	Valor de δ
700	0.015
900	0.02
1100	0.03

La figura 3.36 muestra la comparación de los perfiles de concentración normalizada en función del radio a 10 alturas que se obtuvieron con y sin la estabilización numérica de difusión artificial ($\delta= 0.02$). Dichos perfiles corresponden a 900 rpm, y son para el tiempo de reacción igual a 10 seg.

Se observa claramente las oscilaciones de la concentración que se presentan en la solución de la ecuación de convección-difusión sin la difusión artificial. Dichas oscilaciones además rebasan la concentración inicial, lo cual no resulta lógico. Se observa que con el uso de la difusión artificial se obtienen líneas suavizadas y sin oscilaciones.

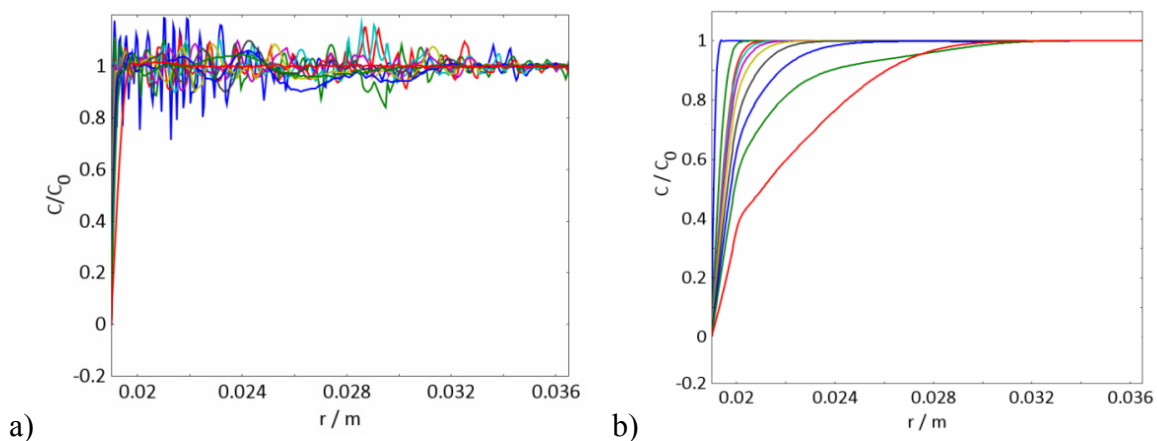


Fig. 3.36 Comparación de la estabilidad numérica de los perfiles de concentración a 900 rpm en el reactor RCE. a) sin difusión artificial b) con difusión artificial, $\delta= 0.02$.

El siguiente gráfico muestra la comparación de los resultados de la simulación y los datos experimentales. Se presenta el decaimiento de la concentración normalizada del Cu(II) respecto al tiempo de electrólisis en el reactor RCE.

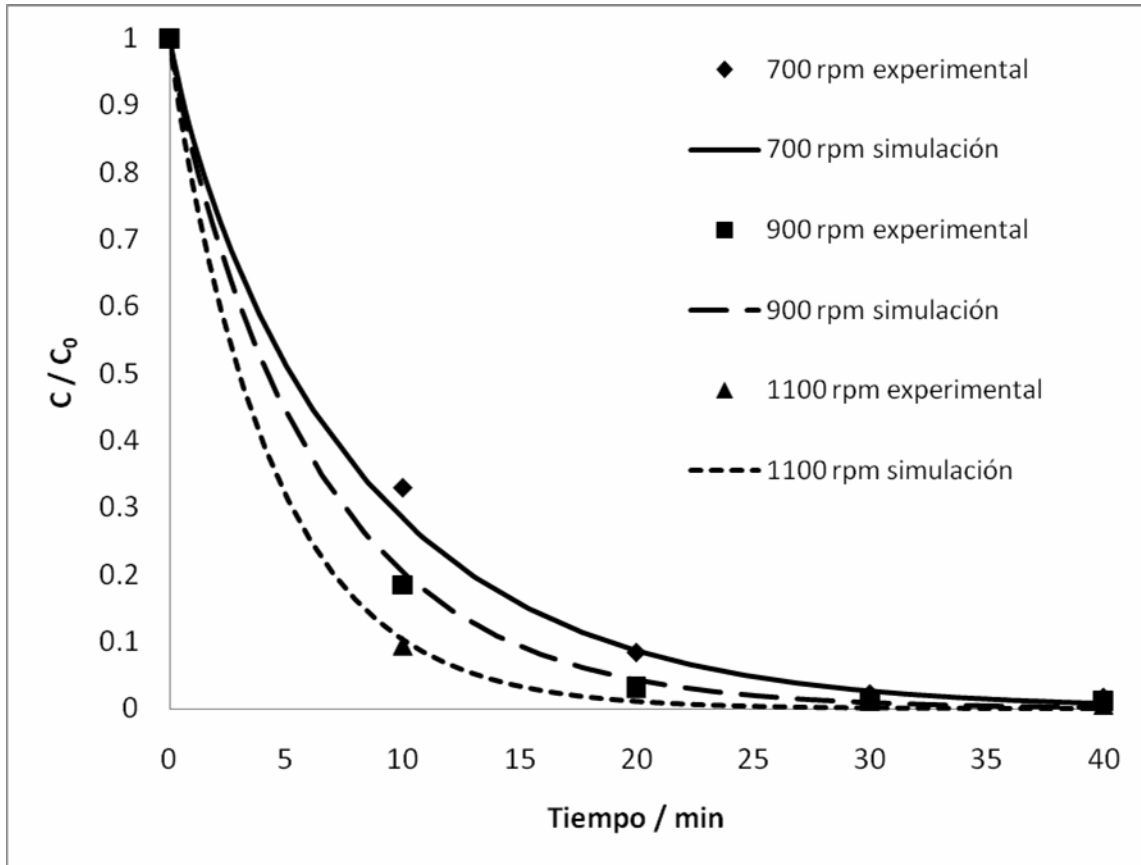


Fig. 3.37 Concentración de Cu(II) normalizada en función del tiempo.

La figura 3.37 exhibe una buena concordancia entre los resultados de la simulación y el comportamiento experimental. Para finalizar, se calcularon los coeficientes de transporte de masa, tanto de los datos de la simulación como de los experimentales, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{[Cu(II)]_t}{[Cu(II)]_0} = \exp\left(-k_m \frac{A_{RCE}}{V_R} t\right) \quad (3.21)$$

Los coeficientes de transporte de masa calculados se compararon con la correlación reportada [4] para este reactor:

$$Sh = 0.022Re^{0.91} Sc^{0.365} \quad (3.22)$$

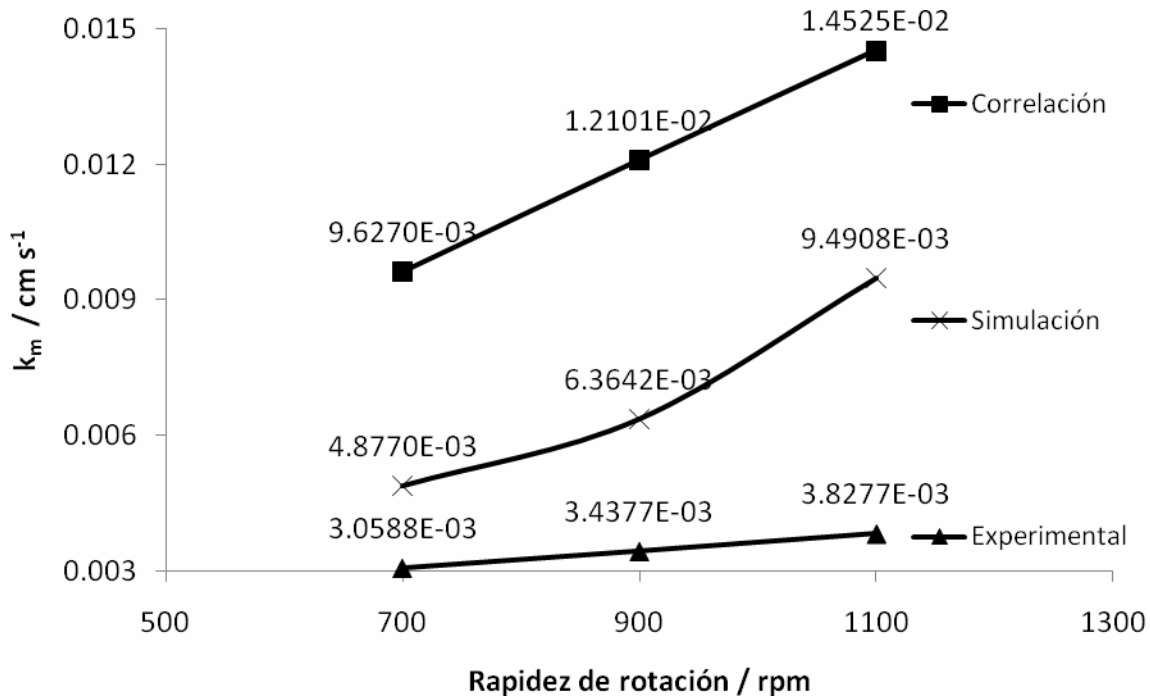


Fig. 3.38 Comparación de los coeficientes de transporte de masa.

En la figura 3.38 se presentan los valores del coeficiente de transporte de masa calculados con los datos experimentales y su comparación con la correlación que se reporta para este reactor. Se puede apreciar que los coeficientes obtenidos con los datos de la simulación se acercan más a los esperados a partir de la correlación.

Es de suma importancia mencionar que dicha correlación se obtuvo de los datos experimentales a los que se hace referencia en la figura 3.37, sin embargo, como se muestra en dicha figura se contaba con muy pocos datos (las mediciones reportadas fueron tomadas cada 10 minutos). Es por eso que se observa una desviación de los valores de los coeficientes de transporte de masa experimentales y simulados con respecto a la correlación.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra el modelado matemático y la simulación como herramientas de gran utilidad para la comprensión e interpretación de los fenómenos que ocurren en un reactor de cilindro rotatorio.

Por medio de un software comercial, se calcularon las distribuciones de corriente primaria en el cátodo rotatorio, con varias configuraciones geométricas del reactor. Se determinó que la desviación de la uniformidad de la densidad de corriente en el cátodo cilíndrico al usar un arreglo de seis placas como contra-electrodos es de $\pm 1.5\%$ con respecto a la configuración de cilindros concéntricos. Por otra parte, se observó una desviación importante de la densidad de corriente en el cátodo al variar la altura de inmersión en el electrolito. Dicha desviación se presenta en la parte inferior del electrodo y es importante en aproximadamente 30% de su longitud total.

Utilizando el número de Taylor como criterio de transición de régimen de flujo y resolviendo el balance de momentum en el reactor de cilindro rotatorio, se verificaron los tres tipos de patrones de flujo posibles. Se determinó que el rango de velocidad en el cual se presenta un patrón laminar simple en el reactor estudiado es muy bajo (por debajo de 1.5 rpm). Se contrastaron los resultados de la simulación con la solución analítica para el régimen laminar, obteniendo una excelente concordancia. Así mismo, se verificó la presencia del régimen laminar con vórtices de Taylor a 10 rpm.

A través de los modelos de turbulencia implementados en el software utilizado, se resolvió la hidrodinámica del reactor RCE a velocidades periféricas altas. La versatilidad de la interfaz del software utilizado permitió realizar un análisis de las contribuciones de las componentes del campo de velocidad. Se observó que tanto en régimen laminar como turbulento, la mayor contribución al campo de velocidad está dada por la componente tangencial, debida a la rotación del cilindro. Para el régimen turbulento, se corroboró que las componentes radial y axial contribuyen de forma más importante al campo de velocidades que en el régimen laminar, y por lo tanto al transporte de masa.

Con los resultados hidrodinámicos en régimen turbulento, fue posible la resolución de la ecuación de convección-difusión para simular un proceso de electrodeposición de Cu(II) controlado por el transporte de masa y bajo condiciones de corriente límite.

Al resolver la ecuación de convección-difusión se observaron inestabilidades numéricas (oscilaciones de la concentración), que impedían la validación del modelo. Por medio de una técnica de estabilización numérica (difusión artificial) se lograron obtener perfiles de concentración sin oscilaciones. Ajustando el parámetro δ se lograron reproducir las curvas de concentración vs tiempo experimentales.

Además del estudio del reactor RCE, se realizaron diversos estudios de distribución de corriente primaria (en placas paralelas y en una celda de Hull de cilindro rotatorio) y de hidrodinámica (en una celda de cilindro rotatorio comercial), contrastando en todos los casos con soluciones analíticas, expresiones empíricas o resultados reportados en la literatura. En todos los casos se logró una buena concordancia, verificando así los parámetros propuestos en la simulación y discretización.

ANEXO

EJEMPLO DE SIMULACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS®

En este apartado se muestra brevemente la metodología para realizar la simulación de la hidrodinámica en régimen laminar de un reactor RCE (a 10 rpm) utilizando la interfaz gráfica del programa COMSOL Multiphysics®, con la finalidad de guiar e introducir al lector en el uso de dicho software.

Navegador de Modelos

1. Iniciar COMSOL Multiphysics.
2. En el **Navegador de Modelos**, seleccionar **Simetría axial (2D)** de la lista de **Dimensión de espacio**.
3. Seleccionar: **Módulo de Ingeniería Química>Transporte de Momento>Flujo Laminar>Flujo de remolino>Análisis en régimen permanente**.
4. Hacer click en **OK**.

Opciones y Ajustes

1. Del menú **Opciones**, abrir el cuadro de diálogo de **Ajustes de Ejes/Rejilla**.
2. En la pestaña de **Rejilla** quitar la selección del cuadro **Auto**.
3. Introducir los ajustes de la **rejilla r-z** de acuerdo a la siguiente tabla y hacer click en **OK** al terminar.

Espaciado r:	0.01
Extra r:	0.019 0.0365
Espaciado z:	0.01
Extra z:	0.067

4. Del menú **Opciones**, abrir el cuadro de diálogo de **Constantes**.
5. Introduzca las constantes de acuerdo a la siguiente tabla.

Nombre	Expresión	Descripción
rho	1000[kg/m ³]	Densidad
eta	1e-3[Pa*s]	Viscosidad
omega	1.047[rad/s]	Rapidez rotación

6. Hacer click en **OK**.

Geometría

Utilizar la herramienta de línea para crear la geometría.

1. Hacer click en el botón **Línea** de la barra de herramientas de Dibujo.
2. Hacer click en la siguiente secuencia de puntos. (0.019,0), (0.0365,0), (0.0365,0.067) y (0.019,0.067).
3. Cerrar la geometría haciendo click derecho en cualquier lugar de la geometría.
4. Hacer click en el botón **Zoom de extensión** de la barra de herramientas Principal.

Ajustes de subdominio

Del menú **Física**, abrir el cuadro de diálogo de **Ajustes de Subdominio**. Seleccionar el Subdominio 1, e introducir las propiedades físicas dadas en la tabla siguiente. Hacer click en **OK** al finalizar.

Cantidad	Valor/Expresión
ρ	rho
η	eta

Ajustes de Contorno

Del menú **Física**, abrir el cuadro de diálogo de **Ajustes de Contorno**. Introducir las condiciones de frontera de acuerdo a la tabla siguiente. Hacer click en **OK** al finalizar.

Ajustes	Frontera 1	Fronteras 2 y 4	Frontera 3
Tipo de Contorno	Pared	Pared	Tensión
Condición de Contorno	Pared deslizante	Sin deslizamiento	Tensión general
Valor/Expresión	$w_w = \omega * r$		$F = [0,0]$

Mallado

1. Del menú **Malla**, abrir el cuadro de diálogo de **Parámetros de malla libre**.
2. En la pestaña de **Contorno** seleccionar todos los contornos haciendo click en la lista y presionando Ctrl+A.

3. Establezca el **Tamaño máximo de elemento** en $1e-4$.
4. Hacer click en el botón **Remallar**. Cuando haya terminado, hacer click en **OK**.

Cálculo de la solución

Hacer click en el botón **Resolver** de la barra de herramientas Principal.

Posprocesado y visualización

1. Hacer click en el botón de **Parámetros de Gráfico** de la barra de herramientas Principal.
2. En la pestaña **General**, seleccionar los cuadros **Superficie**, **Líneas de Flujo** y **Aristas de Geometría**.
3. En la pestaña de **Superficie** verificar que el **Campo de velocidad** esté seleccionado en la lista de **Cantidades predefinidas**.
4. En la pestaña de **Líneas de Flujo** seleccionar **Densidad Uniforme** de la lista de **Tipo de gráfico de Líneas de flujo**.
5. Hacer click en la pestaña de **Color de línea** y hacer click en el botón de **Color uniforme**.
6. Hacer click en el botón de **Color** y seleccionar el color blanco. Hacer click en **OK**.
7. Hacer click en **OK** al terminar y generar el gráfico.

REFERENCIAS

1. Pletcher, D., Walsh, F. 1995. *Industrial Electrochemistry*. Blackie Academic & Professional. U.K.
2. F. F. Rivera, I. González, J. L. Nava. *Environmental Technology*, 29 (2008) 817
3. J. S. Newman. *Electrochemical Systems*. Prentice Hall. USA, 1973.
4. F.F. Rivera, J.L. Nava. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5868
5. C. T. Low, C. Ponce de León, F. C. Walsh. *Journal of Australian Chemistry*, 58 (2005) 246
6. D. R. Gabe, G. D. Wilcox, J. González-García, F. C. Walsh. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 759
7. G. Prentice. *Electrochemical Engineering Principles*. Prentice Hall, New Jersey, 1991
8. F. C. Walsh. *A First Course in Electrochemical Engineering*. The Electrochemical Consultancy, UK, 1993
9. F. Coeuret. *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*. Editorial Reverté, España, 1992
10. C.T.J. Low, E.P.L. Roberts, F.C. Walsh, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3831
11. F. Fabian, Ph. Mandin, M. J. Ridd, M. Sheehan, *ECS Transactions*, 3 (2006) 303
12. H. Schlichting. *Boundary-Layer Theory*. Mc Graw Hill, USA, 1968
13. B. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Reverte, México, 1993
14. K. Scott. *Electrochemical Reaction Engineering*. Academic Press, UK, 1991
15. Rousar, K. Micka, A. Kimla. *Electrochemical Engineering II*. Elsevier, Praga 1986
16. R. Torres, J. Grau. *Introducción a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL Multiphysics*. COMSOL Multiphysics, 2007.
17. COMSOL Multiphysics® User's Guide. Version 3.5, 2008.

18. F.F. Rivera, Tesis de Licenciatura. UNAM, FES Zaragoza, México D.F. 2006.
19. I. Rodríguez. Tesis de Maestría. UAM, Iztapalapa. México D.F. 1996.
20. C. Madore, M. Matlosz, D. Landolt. *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1155
21. C. J. Geankoplis. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. CECSA, México 1998.
22. R. A. Montenegro, G. Montero, G. Winter, L. Ferragut. *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería.* 5 (1989) 535
23. A. Rosas, I. Herrera. 4to Congreso Internacional, 2do Congreso Nacional de Métodos Numéricos en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. México, 2007.

NOMENCLATURA

a, b, c	constantes adimensionales de la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.365} Le^c$
A_{RCE}	área catódica (m^2)
c_i	concentración de la especie i en el disolvente ($mol\ m^{-3}$)
c_1, c_2	constantes de integración
d	diámetro del cilindro (m)
d_R	diámetro del reactor (m)
D_i	coeficiente de difusión de la especie i en el disolvente ($m^2\ s^{-1}$)
F	constante de Faraday ($96485\ s\ A\ mol^{-1}$)
\mathbf{F}	vector de fuerza ($N\ m^{-3}$)
j	densidad de corriente eléctrica ($A\ m^{-2}$)
k_m	coeficiente de transporte de masa ($cm\ s^{-1}$)
L	longitud del electrodo (m)
\mathbf{N}_i	flux de la especie i ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)
P	presión (Pa)
r, z, θ	coordenadas cilíndricas
r_1	radio del cilindro interno (m)
r_2	radio del cilindro externo (m)
R_i	término de reacción homogénea en la solución
t	tiempo (s)
T	temperatura ($^{\circ}C$)
u_{mi}	movilidad electroquímica ($s\ mol\ kg^{-1}$)
\mathbf{u}	velocidad del electrolito con respecto a un sistema de coordenadas fijo ($m\ s^{-1}$)
U	velocidad periférica ($m\ s^{-1}$)
V_R	volumen de reacción (m^3)
x, y, z	coordenadas cartesianas
z_i	carga eléctrica del ion
z'	distancia de la posición del cilindro respecto al fondo del recipiente (m)
δ_N	espesor de la capa de difusión de Nernst (m)

ε	rugosidad de la superficie (m)
κ	conductividad (S m^{-1})
μ	viscosidad dinámica (Pa s)
ν	viscosidad cinemática ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
ρ	densidad (kg m^{-3})
τ	tensor de esfuerzos viscosos (Pa)
ϕ	potencial eléctrico de la solución (V)
ϕ_a	potencial anódico (V)
ϕ_c	potencial catódico (V)
ω	rapidez de rotación (rad s^{-1})

LISTA DE TABLAS.

	Pag.
Tabla 1.1 Constantes de la correlación de transporte de masa determinadas en la caracterización experimental del reactor RCE.	7
Tabla 1.2 Constantes para la correlación empírica de transferencia de masa para reactores de cilindro rotatorio.	14
Tabla 2.1 Parámetros geométricos del reactor RCE y características del electrolito.	21
Tabla 2.2 Composición de la solución modelo y del enjuague de cobrizado.	22
Tabla 3.1 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en placas paralelas.	28
Tabla 3.2 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en la celda de Hull de cilindro rotatorio.	32
Tabla 3.3 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en el reactor RCE en coordenadas cartesianas.	36
Tabla 3.4 Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente primaria en el reactor RCE en coordenadas cilíndricas.	41
Tabla 3.5 Condiciones de frontera de la hidrodinámica de la celda de cilindro rotatorio.	45
Tabla 3.6 Condiciones experimentales reproducidas en la simulación de la hidrodinámica del cilindro Pine Instruments®.	46
Tabla 3.7 Velocidades angulares elegidas para la simulación de la hidrodinámica del reactor RCE.	51
Tabla 3.8 Condiciones de frontera para el transporte de masa en el reactor RCE.	65
Tabla 3.9 Valores del parámetro δ de la difusión artificial determinados para cada rapidez de rotación del cilindro.	69

LISTA DE FIGURAS.

	Pag.	
Figura 1.1	Esquema de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio.	5
Figura 1.2	Tipos de contra-electrodos utilizados para la caracterización del reactor RCE.	7
Figura 1.3	Esquema de los vórtices de Taylor.	8
Figura 1.4	Esquema representativo de las etapas del transporte de los iones en un proceso electroquímico.	9
Figura 1.5	Curvas densidad de corriente (j) vs. potencial (E) y zonas de control en el proceso electroquímico.	10
Figura 1.6	Distribución de corriente primaria: a) placas paralelas y b) cilindro concéntricos.	15
Figura 2.1	Reactor RCE: a) contra-electrodo concéntrico y b) contra-electrodo de placas.	21
Figura 2.2	Perfil idealizado de la concentración del reactivo en función de la distancia x al electrodo: perfil de la capa de difusión de Nernst.	25
Figura 3.1	Geometrías de placas paralelas utilizadas en la simulación.	27
Figura 3.2	Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en placas paralelas sin aislante.	28
Figura 3.3	Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en placas paralelas con aislante.	29
Figura 3.4	Distribución primaria de potencial eléctrico en dos geometrías de placas paralelas.	29
Figura 3.5	Comparación de la distribución de corriente primaria simulada con la solución analítica.	31
Figura 3.6	Diagrama de la Celda RotaHull®.	31
Figura 3.7	Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en una celda de Hull de cilindro rotatorio.	33
Figura 3.8	Distribución primaria de potencial en la celda RotaHull®.	33
Figura 3.9	Distribución de corriente primaria en el electrodo de trabajo de una celda de Hull.	34
Figura 3.10	Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con contra-electrodo concéntrico.	36

Figura 3.11	Detalle de la malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con contra-electrodo de seis placas.	37
Figura 3.12	Distribución de potencial entre un cátodo cilíndrico y dos tipos de contra-electrodos.	37
Figura 3.13	Distribución primaria de potencial en cilindros concéntricos.	39
Figura 3.14	Distribución de corriente primaria en el cátodo del reactor RCE.	39
Figura 3.15	Malla de elementos triangulares generada para el problema de distribución de corriente primaria en el reactor RCE con una separación del cátodo de 0.015 m respecto al fondo.	41
Figura 3.16	Distribuciones de potencial a diferentes alturas del electrodo respecto al fondo z' .	42
Figura 3.17	Distribución de corriente en el cátodo: altura respecto al fondo (z') variable.	43
Figura 3.18	Diagrama de la celda Pine Instruments QC3 Serie ACQ012CY316.	44
Figura 3.19	Malla de elementos triangulares generada para el cálculo hidrodinámico de una celda de cilindro rotatorio Pine Instruments®.	45
Figura 3.20	Resultados obtenidos de la hidrodinámica de la celda Pine Instruments®.	47
Figura 3.21	Resultados publicados de la hidrodinámica de la celda Pine Instruments®.	48
Figura 3.22	Gráficos de corte transversal de las componentes de la velocidad a seis alturas a lo largo de la celda Pine Instruments®, en función del radio.	49
Figura 3.23	Número de Taylor en función de la rapidez de rotación del RCE.	50
Figura 3.24	Malla de elementos triangulares generada para el cálculo hidrodinámico del reactor RCE.	51
Figura 3.25	Resultados de hidrodinámica obtenidos para el reactor RCE a dos velocidades de rotación.	52
Figura 3.26	Detalle de los vórtices de Taylor en el reactor RCE.	52
Figura 3.27	Gráficos de corte transversal del campo de velocidad en régimen laminar a seis alturas del reactor en función del radio.	53
Figura 3.28	Gráficos de corte transversal de las componentes de la velocidad en régimen laminar a seis alturas del reactor en función del radio.	54
Figura 3.29	Comparación entre la simulación y la solución analítica del perfil de velocidades en régimen laminar.	56
Figura 3.30	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 300 rpm en el reactor RCE.	58

Figura 3.31	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 500 rpm en el reactor RCE.	59
Figura 3.32	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 700 rpm en el reactor RCE.	60
Figura 3.33	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 900 rpm en el reactor RCE.	61
Figura 3.34	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 1100 rpm en el reactor RCE.	62
Figura 3.35	Resultados del campo de velocidad y sus componentes a 700 rpm en el reactor RCE con el modelo de turbulencia $k-\omega$.	64
Figura 3.36	Comparación de la estabilidad numérica de los perfiles de concentración a 900 rpm en el reactor RCE.	69
Figura 3.37	Concentración de Cu(II) normalizada en función del tiempo.	70
Figura 3.38	Comparación de los coeficientes de transporte de masa.	71