

85



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN ELECTRODO DE VOLUMEN Y SU APLICACION EN LA RECUPERACION DEL ZINC".

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A:  
JORGE LOPEZ RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.  
MAYO 1962



TESIS CON  
MALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2002

I



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.

**Jurado asignado:**

**Presidente:**

**Prof. Juan Genesca Llongueras**

**Vocal:**

**Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ**

**Secretario:**

**Prof. PEDRO ROQUERO TEJEDA**

**Primer Suplente:**

**Prof. Martín Rivera Toledo**

**Segundo Suplente:**

**Prof. Marco Antonio Talavera Rosales**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio 211 del Conjunto "D" de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Laboratorio 222 del Conjunto "E" de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

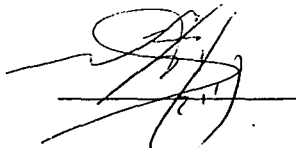
**Asesor del tema:**

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez



**Sustentante:**

Jorge López Rodríguez



**A mis padres Valentín e Irma:**

**Que gracias a su constante ejemplo, esfuerzo y dedicación para mi educación,  
he podido ver hecho realidad una de mis más grandes metas en la vida.**

**A mi bisabuelo Jorge:**

**Que gracias a sus grandiosas palabras, no permitieron que me rindiera  
ante las adversidades durante el recorrido de esta senda.**

**A mis hermanos:**

**Armando, Marilú y Luis, por permitirme  
ser parte de ustedes y ocupar un lugar muy especial en mi corazón.**

**A Xóchitl:**

**Por compartir y estar conmigo en los momentos más hermosos de mi vida.**

**A mis amigos:**

**Omar, Pedro y Shiru, porque seguiremos remando nuestra propia canoa,  
a Lucía, Heidi, Carla, Nidia, Elideth, Magali, Naimeth,  
Paco, Diego, Oscar, Mario, Toño, Adán, Gustavo, Fax,  
por haberme enseñado a valorar y conservar una verdadera amistad.**

**A Fobachupe Corp. y mis compañeros de la generación '97.**

**Al Dr. Javier Garfias Vásquez:  
por su orientación, conocimientos y consejos,  
que me han permitido culminar este trabajo y comprender  
que aún hay mucho camino por recorrer.**

**A mis profesores:  
Pilar Montagut, Trinidad Bueno, Susana Flores, Noemí Arce, Arturo López,  
Antonio Ortiz, gracias por su ayuda, paciencia y conocimientos.**

**Al Dr. Juan Genesca Llongueras y al Ing. Carlos Rodríguez  
por haber permitido mi estancia en el laboratorio de corrosión, brindándome  
todo el apoyo necesario para llevar a cabo este trabajo.**

**Al equipo de trabajo de Ingeniería Electroquímica:  
Pedro Roquero, Miguel A. Vargas, Iliana, Carlos, Mauro, que juntos  
hemos formado un gran equipo.**

## RECONOCIMIENTOS

De forma infinita agradezco el apoyo otorgado por las siguientes instituciones para el inicio, desarrollo y conclusión del presente trabajo:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Alma Mater de mi desarrollo profesional, la cual vio por mí a lo largo de toda la carrera.
- A la Facultad de Química, por brindarme la oportunidad de llevar a cabo la realización de mis estudios profesionales dentro de sus instalaciones y por ser mi segundo hogar durante este período de tiempo.
- A la Fundación TELMEX A.C., por el apoyo otorgado mediante una beca desde etapas tempranas de haber iniciado mi carrera profesional hasta la conclusión de ella.
- A la Fundación ICA A.C., por el apoyo otorgado mediante la asignación de una beca-financiamiento durante los cuatro últimos semestres de mis estudios profesionales así como la donación de material bibliográfico de actualización.
- A CONACYT, por el apoyo económico otorgado al presente proyecto que permitirá establecer las bases para el desarrollo de la INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA en la Facultad de Química de la UNAM.
- Al personal e instalaciones de los laboratorios de Corrosión e Ingeniería Electroquímica de la Facultad de Química, por haberme brindado la oportunidad de haber desarrollado el presente trabajo.

A todos, mi reconocimiento y admiración, pero sobre todo mi agradecimiento.

## ÍNDICE

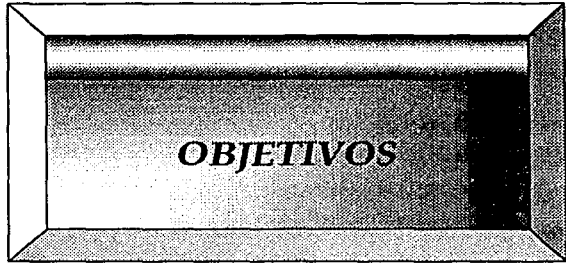
<b>OBJETIVOS</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b> .....	3
<b>CAPÍTULO 1: LA TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA</b> .....	8
1.1 Introducción.....	9
1.2 Aplicaciones de la Electroquímica en los Procesos Industriales.....	9
1.2.1 Los Procesos de Síntesis Orgánica.....	10
1.2.2 Los Procesos Químicos Inorgánicos.....	10
1.2.3 Participación en el Proceso de Tratamiento de Aguas Residuales.....	11
1.2.4 La Electrodialisis.....	12
1.2.5 Producción y Almacenamiento de Energía.....	13
1.2.6 Generación de Compuestos Tóxicos o Peligrosos.....	14
1.2.7 Recuperación de Metales por Medios Electroquímicos.....	14
1.3 La Energía Eléctrica como Reactivo.....	16
1.4 Conclusión.....	17
<b>CAPÍTULO 2: CELDAS O REACTORES ELECTROQUÍMICOS</b> .....	18
2.1 Introducción.....	19
2.2 Definición de Reactor Electroquímico.....	19
2.3 Configuración de los Electrodos en un Reactor Electroquímico.....	21
2.4 Diafragma Electroquímico.....	22
2.5 Clasificación de los Reactores Electroquímicos.....	22
2.5.1 Electrodos Bidimensionales.....	22
2.5.1.1 Electrodo Plano Paralelo e Inmóvil.....	22
2.5.1.2 Electrodo Plano Paralelo con Promotor de Turbulencia.....	23
2.5.1.3 Electrodo de Tipo Filtro Prensa.....	24
2.5.1.4 Electrodo de Superficie Extendida.....	24

2.5.2 Electroodos Rotatorios.....	26
2.5.3 Celdas o Electroodos de Volumen.....	27
2.5.3.1 Electrodo Poroso Percolado (E.P.P.).....	28
2.5.3.2 Diferentes Tipos de E.P.P. ....	29
2.5.3.2.1 Electrodo Poroso Percolado de Lecho Fijo.....	29
2.5.3.2.2 Electrodo Poroso Percolado de Lecho Fluidizado...	33
2.5.3.2.3 Electrodo Poroso Percolado de Lecho de Transporte.....	37
2.5.3.2.4 Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P).....	38
2.6 Conclusión.....	40
<b>CAPÍTULO 3: DISEÑO DEL REACTOR E3P DE CONFIGURACIÓN AXIAL</b> .....	41
3.1 Introducción.....	42
3.2 Conceptos Básicos.....	43
3.2.1 Cadena Electroquímica.....	43
3.2.2 Caída de Potencial.....	45
3.3 El Reactor Electroquímico de Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P) de Configuración Axial.....	48
3.3.1 Clasificación.....	48
3.3.2 Descripción de la Celda Electroquímica.....	49
3.3.2.1 El Sistema de Desbordamiento.....	49
3.3.2.2 La Celda Cilíndrica Principal.....	50
3.3.2.3 El Sistema de Pulsación Neumática.....	51
3.3.2.4 El Sistema de Alimentación.....	52
3.3.2.5 El Sistema de Soporte Mecánico de la Celda.....	53
3.3.2.6 El Sistema de Reacción Electroquímica.....	54
3.3.3 Descripción de la Fase Líquida.....	56
3.3.3.1 Volumen de Líquido Desplazado por el Impulso del Pistón.....	56
3.3.3.2 Velocidad de Ascenso y Descenso del Fluido Durante la Pulsación.....	58



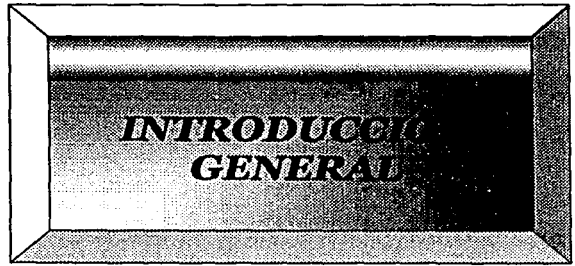
3.3.4 Descripción de la Fase Sólida.....	60
3.3.4.1 La Zona Granular .....	61
3.4 Producción Teórica del E3P.....	62
3.4.1 Estimación del Coeficiente Global de Transferencia de Materia.....	63
3.4.2 Recuperación de Materia durante la Reacción Electroquímica.....	64
3.5 Usos, Aplicaciones, Ventajas y Desventajas de los E3P.....	67
3.5.1 Usos y Aplicaciones.....	68
3.5.2 Ventajas.....	68
3.5.3 Desventajas.....	70
3.6 Conclusión.....	70
<b>CAPÍTULO 4. CONSTRUCCIÓN, ARRANQUE Y OPERACIÓN DEL E3P.....</b>	<b>71</b>
4.1 Introducción.....	72
4.2 Construcción del E3P.....	73
4.2.1 Las Columnas de Acrílico.....	73
4.2.2 Soporte Mecánico y la Membrana Deformable.....	74
4.2.3 Fabricación de los Electrodo.....	75
4.2.4 Acoplamiento del Sistema de Compresión y Pulsación Neumática.....	77
4.2.5 La Alimentación del Fluido.....	79
4.2.6 Alimentación de Corriente Eléctrica.....	81
4.3 Pruebas Hidráulicas de Hermeticidad.....	81
4.4 Inicio de Operaciones del E3P.....	82
4.4.1 Secuencia Preliminar a la Operación.....	82
4.4.2 Etapa de Arranque.....	83
4.4.3 Etapa de Paro.....	84
4.5 Recomendaciones de Operación y Mantenimiento.....	85
4.6 Galería Fotográfica de la Etapa de Construcción.....	87
4.7 Conclusión.....	88

<b>CAPÍTULOS EXPERIMENTACIÓN CON E3P APLICACIÓN A LA RECUPERACIÓN DEL ZINC.....</b>	<b>90</b>
5.1 Introducción.....	91
5.2 ¿Por Qué Recuperar Zinc?.....	91
5.2.1 Generalidades.....	92
5.2.2 Principales Usos.....	92
5.3 Descripción Experimental.....	93
5.3.1 Condiciones de Operación del E3P para la Recuperación del Zinc....	96
5.3.2 Medición de la Concentración.....	99
5.4 Cálculo del Rendimiento Faradáico de la Reacción.....	101
5.5 Resultados y Representación Gráfica.....	103
5.6 Análisis de Resultados.....	106
5.7 Conclusiones.....	107
<b>CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>108</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>110</b>
ANEXO I Clasificación de los Reactores Electroquímicos.....	111
ANEXO II Selección del Material de un Electrodo.....	112
ANEXO III Costo del Reactor Electroquímico E3P.....	114
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>116</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>120</b>



**OBJETIVOS**

- Diseñar y construir una primera celda o reactor electroquímico percolado y pulsado de configuración axial que presente como parte del cátodo un electrodo de volumen.
- Conocer las partes fundamentales que componen al reactor electroquímico, las principales variables que intervienen en su operación así como las leyes que gobiernan el transporte de materia en el reactor.
- Emplear el reactor electroquímico en la recuperación de metales pesados presentes como iones en solución.



## **INTRODUCCIÓN GENERAL**

Los reactores electroquímicos han sido usados tradicionalmente, en diversos sectores industriales tal como en la producción de sosa cáustica, cloro y en electro-depósito de metales. El continuo desarrollo tecnológico de estos sectores se ha enfocado principalmente en el diseño y puesta en operación de este tipo de celdas, así como de sus condiciones de operación que les permitan ser cada día más eficientes.

Hoy en día, la recuperación de metales pesados diluidos en solución de las aguas residuales industriales es un aliciente económico para las industrias, ya sea por su valor de reventa, por su valor como materia prima para otros procesos, o bien, para cumplir con las cada vez más estrictas normas oficiales. Asimismo, esta recuperación tiene como finalidad mejorar y proteger el medio ambiente.

Las técnicas electroquímicas clásicas juegan un papel importante en este proceso de recuperación desde hace ya largo tiempo. Los metales pesados en soluciones concentradas son depositados con gran éxito en electrodos planos. Sin embargo, cuando estos metales están en soluciones diluidas, los electrodos planos presentan problemas de bajo rendimiento y están obligados a operar a baja densidad de corriente, razón por la cual, no son competitivos con relación a otros procedimientos de extracción. Para resolver esta desventaja, se requiere aumentar el área de intercambio, lo cual se traduce en un aumento de la inversión.

Los Electrodos Porosos Percolados (E.P.P.) o Electrodos de Volumen presentan una matriz granular a través de la cual fluye un líquido, que se ve forzado (a causa de la reducción del área de flujo), a aumentar su velocidad a través de las partículas del lecho para no disminuir el flujo de alimentación.

Estos electrodos presentan una gran ventaja, la transferencia de masa es notablemente mayor, comparado con los electrodos planos. Esto es debido a que la superficie específica

de intercambio del electrodo por unidad de volumen se incrementa considerablemente. Esta característica permite recuperar metales pesados en soluciones de baja concentración.

No obstante, los electrodos de volumen tienden a presentar problemas de taponamiento de la matriz granular debido al depósito metálico, razón por la cual, fue desarrollado el Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P), (BENZINA-LACOSTE, 1992). Este electrodo reduce el taponamiento mediante la dislocación del lecho conductor durante una fracción del tiempo de funcionamiento, permitiendo que en la otra, el lecho permanezca fijo.

El hecho de no presentar problemas considerables de taponamiento de la matriz granular representa una gran ventaja particularmente cuando se requiere trabajar por largos periodos de tiempo. Los E3P son más delicados en cuanto a su sistema de operación y construcción. Aunado a esto, su costo es más elevado debido a que los equipos auxiliares requeridos en el sistema de pulsación son mayores. No obstante, esta inversión se ve retribuida con el periodo de operación continua que este puede desarrollar, evitando el continuo taponamiento y mantenimiento de la matriz granular.

La naturaleza de este sistema requiere de una gran relevancia en cuanto a modelos matemáticos que permitan describir su operación adecuadamente. Es por ello que, en el presente trabajo, se han utilizado los modelos más recientes para el cálculo de propiedades, así como para los correspondientes números adimensionales involucrados en las ecuaciones, necesarios para describir el sistema de pulsación y la transferencia de masa.

La reciente creación del laboratorio de Ingeniería Electroquímica en el Conjunto "E" de la Facultad de Química exige el desarrollo de infraestructura propia. Importar esta infraestructura de otros países con el fin de realizar estudios de investigación es sumamente costoso, por tal motivo, se encargó la tarea de diseñar y construir un equipo que permita desarrollar este tipo de estudios en el área de Ingeniería Electroquímica.

En el primer capítulo del presente trabajo, se hace mención del crecimiento y alcance de la Tecnología Electroquímica, como ha venido a sustituir técnicas electroquímicas clásicas que eran ineficientes y riesgosas. El papel que ha jugado esta ciencia en el desarrollo de satisfactores en los últimos años y como se encuentra ligada hoy en día con técnicas de recuperación de metales pesados en solución, donde ha tenido una de sus principales aplicaciones, además de mencionar una breve descripción de los principales sectores industriales donde se han desarrollado estas técnicas.

En el capítulo dos se define el concepto de celda ó reactor electroquímico así como sus principales componentes, se describen las características principales que identifican su funcionamiento: como una pila o como una celda, los tipos de reactores, su clasificación y la configuración de sus electrodos, usos, aplicaciones, ventajas y desventajas de los mismos. En la parte final del capítulo se hace énfasis en la descripción de los electrodos de volumen como son el Electrodo Poroso Percolado (EPP) y el Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P), representando este último el tema central del presente trabajo.

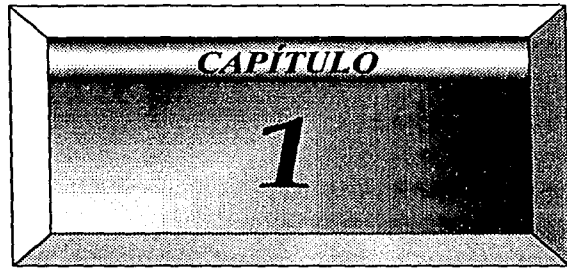
En el capítulo tres se describen los conceptos básicos como: cadena electroquímica, caída de potencial, sobretensión, descripción del reactor, las partes principales y el tipo de material que lo forma. Descripción de la fase líquida y sólida en la zona de reacción, así como los modelos matemáticos y ecuaciones involucradas en la operación de la celda. Se presenta la manera cuantitativa de cómo estimar el tiempo de operación del reactor para recuperar una cantidad específica de materia tomando como base el balance de materia. Se hace mención de criterios heurísticos relacionados con las condiciones de operación y la transferencia de masa, usos y aplicaciones de este tipo de reactores, así como ventajas y desventajas de los mismos.

El capítulo cuatro, describe la etapa de construcción del equipo. Se presenta a detalle el material de los componentes de la celda así como los equipos integrados y la forma en que se obtuvieron, el acoplamiento de todos ellos para la integración de un solo sistema, la



realización de pruebas hidráulicas de hermeticidad, sellado de fugas, inicio de operaciones, secuencia de arranque y paro del reactor, recomendaciones de operación y mantenimiento.

En el quinto capítulo se hace mención del metal a recuperar, sus características y principales usos, la descripción experimental, condiciones de operación, métodos de prueba y análisis. Se describe un algoritmo para el cálculo de propiedades, producción y tiempo de operación así como los resultados experimentales, su representación gráfica y un cálculo de optimización en base a las variables que más presentan influencia sobre la eficiencia del reactor, mismas que son discutidas en la sección de análisis de resultados y conclusiones de la fase experimental.



# ***LA TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA***

## **CAPÍTULO 1**

## **LA TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA**

### **1.1 Introducción**

Las principales técnicas electroquímicas aplicadas a procesos industriales (depósito metálico, almacenamiento y generación de energía, síntesis, etc.), son hoy en día, ampliamente conocidas, pero para aquellas que no se les ha dado la difusión suficiente, su aplicación es mínima, e incluso, algunas de sus posibilidades industriales solo son estudiadas en laboratorios de investigación sin que tengan eco en el mundo empresarial. Ello es debido, no solo a su dificultad conceptual y escasa presencia en los planes de estudio, sino también a la dificultad de la transferencia del conocimiento y de la tecnología a la industria.

La tecnología electroquímica es una ciencia multidisciplinaria y dentro de ella es muy importante el conocimiento de la cinética de reacción, el mecanismo de proceso en el electrodo, los procesos físicos de transporte, los factores que influyen la distribución de las especies dentro de la reacción, el potencial de trabajo, la ingeniería de proceso electroquímico, el uso de electrodos que cuenten con una mayor superficie, presencia de propiedades catalíticas y sobre todo el diseño electroquímico del reactor.

### **1.2 Aplicaciones de la Electroquímica en los Procesos Industriales**

En los últimos años, la Ingeniería Electroquímica ha ampliado su campo de acción en la industria y se ha desarrollado rápidamente como una fuerte y competitiva alternativa en un número importante de nuevos procesos y otros ya establecidos: síntesis de productos de alto valor agregado, purificación y aislamiento de aminoácidos y productos químicos en general mediante técnicas de electrodiálisis, obtención de ácido-base a partir de la sal correspondiente, degradación de sustancias orgánicas tóxicas (fenoles, cianuros, etc.), eliminación de metales pesados, aumento de la bio-degradabilidad de efluentes industriales

entre otros. Estos dos últimos procesos son los más conocidos, dada la potencialidad demostrada de la técnica, la generalidad del problema a nivel mundial y la alta preocupación que existe en el sector industrial por adecuar los vertidos a las normas oficiales.

Estas aplicaciones se pueden constatar en el desarrollo de baterías (plomo-ácido, zinc-carbón y litio-hidruro metálico), en las celdas de combustible, la deposición galvánica de metales, la preparación de varios productos químicos (como el cloro y álcali, peróxido de hidrógeno, extracción y refinación de cobre, aluminio, zinc, producción de derivados del flúor, etc.), en el recubrimiento electroquímico, nanotecnologías, entre muchas otras.

Dentro de esta diversidad de aplicaciones industriales las más relevantes se enuncian en los siguientes apartados.

### **1.2.1 Los Procesos de Síntesis Orgánica**

En estos procesos esta ciencia demuestra que es una poderosa tecnología, no sólo para realizar síntesis antes no alcanzables o muy difíciles de llevar a cabo por métodos clásicos, sino capaz también, de simplificar en gran manera estos procesos, como lo es la sustitución de oxidantes y reductores por procesos de transferencia de carga. Así mismo se pueden realizar oxidaciones y reducciones idénticas a las llevadas a cabo por dicromatos, permanganatos, zinc en polvo, borohidruros, etc., de forma más económica debido a que la electricidad es un reactivo muy barato comparado con otros reactivos químicos. De esta manera, se evita la contaminación producida por el reactivo agotado.

### **1.2.2 Los Procesos Químicos Inorgánicos**

En este tipo de procesos la actuación del oxidante o reductor (una vez oxidado o reducido), da lugar a las correspondientes formas reducidas u oxidadas que es necesario gestionar en

las aguas residuales o bien intentar reutilizar como lo es el caso del ión  $\text{Cr}^{6+}$ , (usualmente utilizado como agente oxidante) el cual, posterior a la reacción química, es transformado a ión  $\text{Cr}^{3+}$  y posteriormente por vía electroquímica a  $\text{Cr}^{6+}$  y ser de nuevo utilizado como reactivo.

### 1.2.3 Participación en el Proceso de Tratamiento de Aguas Residuales

Las aguas utilizadas en los procesos industriales (ya sea como servicio o como materia prima), son un ejemplo de aguas residuales. Estas últimas, tienen que recibir un tratamiento especial para poder descontaminarlas. En esta área las ventajas de los tratamientos biológicos son bien conocidas, pero también sus limitaciones. La concentración de los residuos orgánicos como la toxicidad de los mismos es una limitante para este tipo de tratamientos, así como la posible presencia de residuos inorgánicos, como metales pesados, que puede causar la muerte de los microorganismos o un importante descenso en su actividad.

Debido a que la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes son electroquímicamente activas, la electrólisis es una alternativa viable como tratamiento de descontaminación en efluentes líquidos. Esta técnica permite la regeneración de sustancias como ácidos y bases, así como la eliminación de especies tóxicas. Esta tecnología basa su potencial en procesos electroquímicos que promueven reacciones de oxidación y reducción. También puede llevarse a cabo la combinación de esta técnica con el uso de membranas selectivas a iones que permiten la regeneración de especies.

Así el tratamiento electroquímico de especies contaminantes en el agua residual presenta, en teoría, varias ventajas respecto a la capacidad de tratamiento, seguridad y costo. Con respecto a este último y debido al poder de oxidación que posee, el costo teórico es de 3 a 5 veces menor, comparado con las técnicas que utilizan ozono y agua oxigenada respectivamente.

Las características más importantes de la destrucción electroquímica de sustancias contaminantes en aguas residuales son:

- 1.- Permite la desalinización del agua residual, así altos contenidos en cloruros y otras sales pueden ser reducidos.
- 2.- No produce contaminación atmosférica debido a que la electricidad es un reactivo limpio.
- 3.- Permite trabajar a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Operar en estas condiciones reduce la posibilidad de volatilización y descarga de residuos no tratados.
- 4.-El costo energético para tratar efluentes que contienen materia biodegradable, depende de la demanda química de oxígeno (DQO, que es una forma de cuantificar la cantidad de materia orgánica contenida en ella), y no del volumen de agua a tratar
- 5.- Es capaz de tratar residuos con alta toxicidad.
- 6.- El tratamiento residual puede ser interrumpido en segundos por un simple corte de potencial eléctrico entre los electrodos.

Los procesos electroquímicos se presentan, por tanto, como una tecnología a tener en cuenta en el estudio y aplicación de nuevos métodos de depuración, sean solos o combinados con otras técnicas.

#### **1.2.4 La Electrodialisis**

La electrodialisis es un proceso de transporte iónico donde se utilizan membranas selectivas a iones. Esta área también se ha visto beneficiada por la tecnología electroquímica permitiendo que el proceso de transporte iónico mejore considerablemente.

Las aplicaciones básicas de la electrodiálisis convencional se pueden agrupar en tres categorías básicas:

- 1.- Reducción de la concentración de electrolito en una solución.
- 2.- Aumento de la concentración de electrolito en una solución.
- 3.- Separación de electrolito de no-electrolito.

### **1.2.5 Producción y Almacenamiento de Energía**

En este campo se buscan y optimizan distintos sistemas electroquímicos para el almacenamiento de energía, entre los que se encuentran los acumuladores electroquímicos redox de flujo. Estos difieren de una batería convencional en que los reactivos químicos implicados en la conversión de energía química-eléctrica no se almacenan en el interior de la batería, sino que se encuentran en depósitos separados donde tienen lugar las reacciones correspondientes sobre los electrodos y vuelven al depósito. Este tipo de sistemas también es utilizado para el almacenamiento de energía eléctrica procedente bien de fuentes intermitentes (solar, eólica, etc.), o bien de los excedentes de energía en las redes eléctricas debido a los desniveles de consumo en las mismas.

Otro sistema son las celdas de combustible, estas generan electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin llevarse a cabo ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible, siendo el agua el único subproducto que se genera.

Una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por un electrolito. Oxígeno proveniente del aire, reacciona en el cátodo mientras que hidrógeno proveniente del combustible, es ionizado en el ánodo. Cuando el hidrógeno pierde un electrón, ambos

(hidrógeno y electrón) experimentan diferentes trayectorias hacia el cátodo. El hidrógeno migra hacia el cátodo a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Esta tecnología utiliza diferentes tipos de electrolitos que operan en un rango de temperatura amplio, de acuerdo a las condiciones de operación a las que son sometidas.

### **1.2.6 Generación de Compuestos Tóxicos o Peligrosos**

Permite diseñar una gran variedad de equipos para la generación de compuestos tóxicos como el cloro, el peróxido de hidrógeno, derivados fluorados etc., en el mismo lugar de uso con el fin de disminuir riesgos para el personal que lo produce en la planta y para aquel que lo transporta.

### **1.2.7 Recuperación de Metales por Medios Electroquímicos**

La recuperación de metales pesados es un tema de actualidad en el campo industrial, ambiental y en el de salud pública. Los daños que causan a la salud son severos aunque muchas veces pasan desapercibidos.

Esta actividad de recuperación es conocida desde hace mucho tiempo, aunque no existían métodos eficientes y la abundancia de metales no justificaba su recuperación. Esta actividad se centra principalmente en dos áreas:

- 1) El desarrollo de procesos electroquímicos para el reciclado y recuperación de metales (Zn, Pb, Cu, Ni,...) a partir de residuos o sales de los mismos. La utilización de la técnica de electro-depósito permite obtener metales de una mayor pureza e implica una alternativa mucho menos contaminante, ya que evita totalmente la emisión de humos y partículas suspendidas.



2) **Eliminación de metales pesados en aguas residuales.** Este constituye uno de los problemas de mayor actualidad e importancia dentro de la ingeniería ambiental, debido fundamentalmente a la alta toxicidad y carácter acumulativo de este tipo de residuos. En cuanto a su origen, son numerosas y diversas las actividades industriales que generan estos contaminantes:

- Industrias de procesos metalúrgicos.
- Industrias de recubrimientos metálicos, pigmentos, colorantes, y circuitos impresos.
- Industrias productoras de acetato de celulosa, pilas y baterías, entre otras.

La recuperación y concentración de iones metálicos es una de las áreas más prometedoras tanto desde un punto de vista científico como económico dentro de las aplicaciones de la electroquímica.

En ambos casos, la recuperación del metal se lleva a cabo mediante su deposición en forma metálica sobre el cátodo en un reactor electroquímico. Esta recuperación supone la formación de una nueva fase sólida. Esto determina el tipo de reactor a utilizar que depende en primer lugar, de las condiciones iniciales y finales del proceso, del valor del metal recuperado y de la necesidad de tener concentraciones cercanas a las límite en tema de descarga de efluentes.

Por otro lado, la elección del diseño la determina el objetivo del tratamiento:

- Necesidad o no de aprovechar el metal.
- Lugar y tipo de depuración.
- Posibilidad de reutilización de soluciones una vez concentradas.

La electro-deposición de metales con vistas a su recuperación suele llevarse a cabo con disoluciones concentradas de los mismos, utilizando un reactor de lecho abierto, que facilita la extracción del metal masivo recuperado.

En el tratamiento de efluentes es común encontrar niveles de metales pesados dentro del rango 1-1000 partes por millón (ppm), lo que con reactores convencionales exigiría trabajar con bajas intensidades de corriente, obteniendo conversiones pequeñas por cada paso. Esta situación obliga a desarrollar reactores electroquímicos especiales que incrementen alguno de los siguientes aspectos:

- Utilización de electrodos tridimensionales (electrodos porosos) que poseen áreas superficiales muy elevadas, lo que permite trabajar a intensidades de corriente mayores y, por lo tanto, aumentar la conversión por paso.
- Aumentar la capacidad de transporte del metal a eliminar hasta el electrodo, mediante la generación de turbulencia. Esto permite trabajar a mayores intensidades de corriente.

Por tales motivos el diseño y optimización de esta clase de sistemas comienza a tomar un matiz importante en estos tiempos a fin de mejorar los equipos existentes y sus rendimientos.

### **1.3 La Energía Eléctrica como Reactivo**

Las aplicaciones de la electroquímica en los procesos industriales tienen una característica común, el de contar con la energía eléctrica como reactivo, esta particularidad es extraordinaria y difiere en gran medida con las de otros agentes químicos. Se trata de un reactivo que puede ser utilizado como oxidante y reductor y cuyo poder redox puede ser controlado sin cambiar la identidad del reactivo. Además, lejos de comportarse únicamente como las especies redox, puede dar lugar a especies de gran interés sintético y tecnológico.

Cabe hacer mención que se trata de un reactivo que:

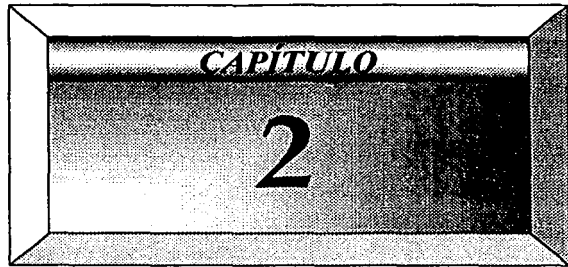
- Se dispone de ella en el justo grado que se le demanda.
- Tiene un bajo costo (comparado con los reactivos químicos y productos sintetizados).

#### **1.4 Conclusión**

Los métodos electroquímicos son mucho menos agresivos para el medio ambiente y constituyen una opción alternativa a los procedimientos clásicos.

La Electroquímica como técnica de tratamiento permite tanto la eliminación como la regeneración de especies y utiliza como "materia prima" del proceso un reactivo limpio: la energía eléctrica. Esta concepción ha permitido desarrollar infraestructura que acople las bondades de esta tecnología a situaciones y problemáticas que se presentan actualmente en la industria.

Dentro de esta infraestructura se encuentran las celdas o reactores electroquímicos, elementos fundamentales en la operación y rendimiento de este tipo de procesos y cuyo estudio se profundiza en el segundo capítulo de este trabajo.



***CELDA O REACTORES  
ELECTROQUÍMICOS***

---

## CAPÍTULO 2      CELDAS O REACTORES ELECTROQUÍMICOS

### 2.1 Introducción

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance de la sociedad actual. La amplia disponibilidad de suministro eléctrico y la velocidad creciente de implantación de nuevas tecnologías durante el último siglo ha generado un gran aumento en cuanto al número, tipo y aplicaciones de este tipo de reactores.

En 1900 sólo era posible encontrar reactores electroquímicos cuyo funcionamiento estaba basado en el principio de celda galvánica, (cuya descripción se hace presente en el siguiente apartado), mientras que hoy en día puede verse a esta clase de reactores en sistemas tecnológicos y de producción muy diversos contemplados en el primer capítulo.

### 2.2 Definición de Reactor Electroquímico

Un reactor o celda electroquímica es un sistema constituido de al menos dos superficies conductoras denominadas electrodos, uno es el ánodo (electrodo positivo) y el otro es el cátodo (electrodo negativo), ambos inmersos en un electrolito y conectados a un circuito exterior (figura II-1). En algunos casos, se utiliza un diafragma para separar la celda electroquímica en dos compartimientos, uno anódico y otro catódico.

En el reactor, una o más especies químicas son transformadas a estados alternativos con un cambio asociado a su energía a través de reacciones de oxidación y reducción. La reacción electroquímica total que se lleva a cabo en el interior del reactor es resultado de la suma de dos medias reacciones que involucran entre ellas la transferencia electrónica a través de los electrodos. De esta forma, los electrones son considerados como reactivos en una de las dos medias reacciones (reacción de electro-reducción) y como productos en la segunda media reacción (reacción de electro-oxidación).

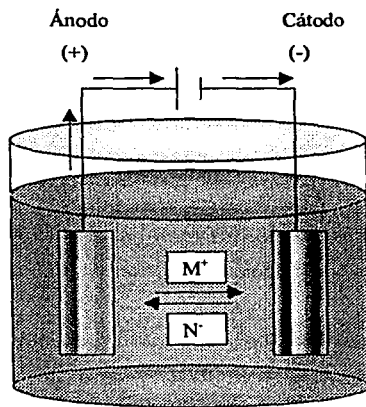


Figura II-1: Celda electroquímica.

La diferencia esencial dentro de los procesos electroquímicos es que en estos se provee de una fuerza electromotriz fem. Esta última, es indispensable en los propósitos de diseño, ya que en gran medida, el grado de conversión de los reactivos a productos está en función de este potencial.

La celda puede ser atravesada por una corriente eléctrica debido a:

- La descarga de la celda debido a una resistencia exterior (funcionamiento en *pila*): Celda voltaica ó galvánica.
- La aplicación a los bornes de la celda, de una fem en oposición y superior al potencial de equilibrio  $\Pi_0$  (funcionamiento en *celda*): Celda electrolítica.

En ambos casos, donde se lleva a cabo la oxidación es en el ánodo (+), y la reducción es en el cátodo (-).

Una vez conocidas las superficies reales del ánodo,  $(A_e)_a$  y del cátodo,  $(A_e)_c$  es posible conocer la intensidad de corriente  $I$  en el sistema, así como las densidades de corriente anódica,  $i_a$  y catódica,  $i_c$ .

### 2.3 Configuración de los Electrodoes en un Reactor Electroquímico

Los electrodos dentro del reactor electroquímico pueden ser colocados de dos formas diferentes dependiendo de cómo se transporte la corriente entre ellos (II-2):

- *Configuración monopolar:* Cada electrodo es conectado separadamente de la fuente de corriente manteniendo así el signo de la carga en ambas superficies.
- *Configuración bipolar:* La fuente de energía es conectada en los extremos de la celda así se logra una polarización de los electrodos intermedios.

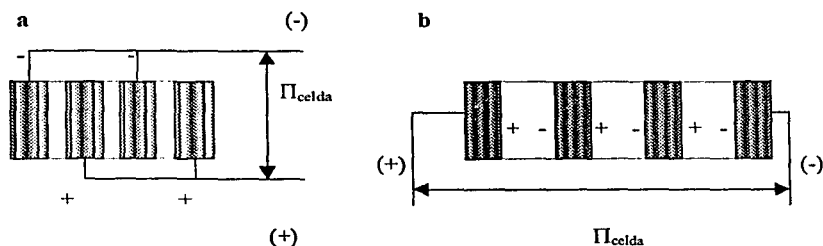


Figura II-2: Modos de conexión eléctrica a) monopolar, b) bipolar.

## 2.4 Diafragma Electroquímico

El separador o diafragma mantiene separados los participantes de la reacción en el compartimiento catódico y/o anódico con el fin de evitar la mezcla entre ellos, de esta forma se impide que las reacciones secundarias se lleven a cabo en el electrodo de trabajo (cátodo). Este componente es poco utilizado en reactores convencionales debido a que se incrementan los costos de construcción, de resistencias eléctricas y como consecuente, gastos de operación

## 2.5 Clasificación de los Reactores Electroquímicos

Estos se clasifican de acuerdo a la geometría del electrodo y su estado estático o dinámico.

### 2.5.1 Electrodo Bidimensionales

Se caracterizan por estar en forma de placas, no son recomendados para soluciones muy diluidas donde se requiere de grandes superficies de depósito y densidades de corriente haciendo muy costosa la operación. Generalmente son más baratos desde el punto de vista de su construcción.

#### 2.5.1.1 Electrodo Plano Paralelo e Inmóvil

Este tipo de celda presenta placas paralelas e inmóviles, cada electrodo es separado por medio de un diafragma o membrana. Esta configuración permite que la distribución primaria de corriente sea uniforme.

La "*Celda con Espacios Capilares*" (ASHWORTH et. JASÓN, 1977) es un ejemplo de este electrodo (figura II-3). En ella las placas circulares de grafito son colocadas una sobre otra formando un cilindro vertical. La alimentación se realiza por la parte superior y pasa a



través de las placas, por los espacios capilares de 2 mm de espesor. Con este arreglo se presenta una disminución en la resistencia de la solución. Es utilizado, principalmente, en síntesis orgánica. Los problemas que presenta son de tipo mecánico, de taponamiento y de mantenimiento de los discos.

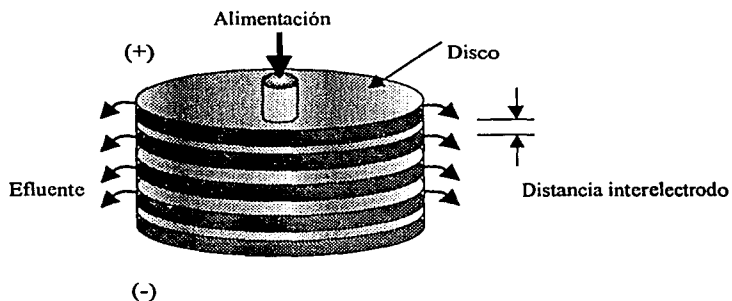


Figura II-3: Esquema simple de una Celda de Espacios Capilares (ASHWORTH et. JASÓN, 1977).

### 2.5.1.2 Electrodo Plano Paralelo con Promotor de Turbulencia

Tiene como finalidad la transferencia de masa utilizando promotores de turbulencia químicamente inertes. Estos pueden ser fijos (rejillas plásticas, gránulos estáticos) o móviles (lecho fluidizado de gránulos).

Con el uso de estos promotores de turbulencia se reduce el diámetro de paso, provocando así regímenes turbulentos. Los electrodos con promotores móviles (figura II-4) son utilizados para la recuperación de metales en soluciones diluidas. En Gran Bretaña son conocidos como "Chemelec-Cell" (LOPEZ-CACICEDO, 1975).

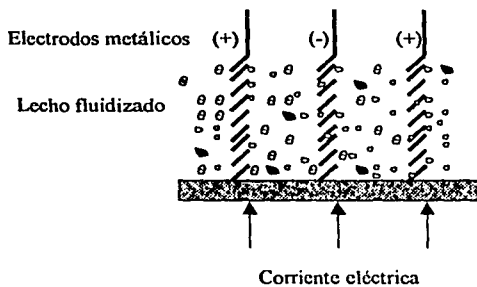


Figura II-4: Electrodo con promotores de turbulencia *Chemelec-Cell*  
(LOPEZ-CACICEDO, 1975).

### 2.5.1.3 Electrodo de Tipo Filtro Prensa

Estas celdas están constituidas por empalmes de electrodos compactos de compartimientos geométricos generalmente rectangulares que presentan una estructura de malla en su superficie interna, este arreglo funge como promotor de turbulencia entre el electrolito y el mismo electrodo. Son separados por una membrana. Las principales aplicaciones son la electrodialísis y la síntesis orgánica. Un ejemplo es el electrodo "*Electrosyncell*" (figura II-5) (CARLSSON et al., 1983), presenta electrodos planos con promotores de turbulencia incrementando así el coeficiente de transferencia de masa.

### 2.5.1.4 Electrodo de Superficie Extendida

Los electrodos están constituidos por mallas metálicas enrolladas, separadas por un aislante plástico de poliéster o neopreno para evitar un corto circuito. Un ejemplo es la celda "*Swiss-Roll-Cell*" (figura II-6) (ROBERTSON et al., 1986), comúnmente el cátodo es de

acero inoxidable y el ánodo de aleaciones de titanio cubiertos por óxidos de metales preciosos.

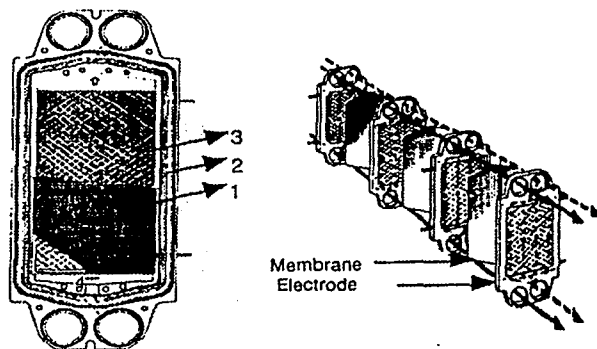


Figura II-5: Principio del electrodo de tipo filtro prensa *Electrosyncell*  
 1) Electrodo, 2) Empaque, 3) Rejilla, 4) Distribuidor (CARLSSON, 1983).

Los electrodos se encuentran alternados y presentan un volumen no mayor a  $1 \text{ ft}^3$ . Se utilizan principalmente para recuperación de metales, cerca del 80% del metal alimentado es recuperado, esto debido al incremento del área específica de transferencia en conjunción con promotores de turbulencia y tiempos de residencia grandes del electrolito en el reactor.

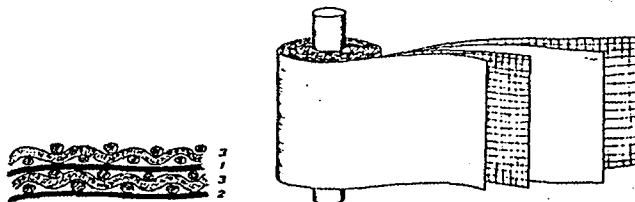


Figura II-6: Principio de la celda de superficie extendida *Swiss-Roll-Cell*.

Otra ventaja es la disminución del espacio inter-electrodo y como consecuencia una dimensión menor de la celda. Los electrodos se encuentran sumergidos en una solución de electrolito que al recibir una carga eléctrica en el ánodo el metal disuelto se deposita en la superficie del cátodo.

### 2.5.2 Electrodo Rotatorios

Se utilizan ampliamente en electro-síntesis orgánica y en la recuperación de metales proveniente de efluentes, el metal se deposita en el electrodo en forma de polvo u hojuelas. La rotación generalmente del cátodo favorece la transferencia de masa entre el electrodo y la solución.

La celda "Pump Cell" presenta el mismo principio que la celda de espacios capilares d'ASHWORTH et al. (1975). Consiste de dos discos horizontales con un espacio de separación de 0.05 a 0.4 mm que sirven como electrodos (figura II-7).

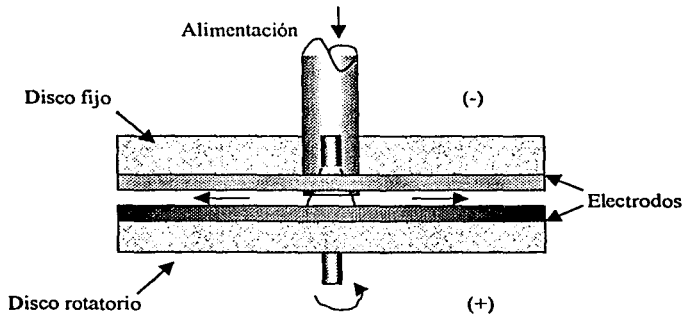


Figura II-7: Principio de una celda Pump Cell.

Un disco se encuentra en rotación a gran velocidad proporcionando turbulencia al fluido y así mismo un efecto de bombeo al electrolito que se desaloja en forma radial a través del espacio entre los discos. La densidad de corriente admisible es cercana a  $10000 \text{ A/m}^2$ . La celda se utilizó inicialmente para la recuperación de metales en soluciones diluidas.

La celda "*ECO (Eco-Cell)*" proporciona un régimen turbulento debido a la rotación del cilindro interior. Este tipo de electrodo se aplica en la recuperación de metales en soluciones diluidas (HOLLAND, 1978). La solución a tratar es alimentada a través de la celda por el espacio anular comprendido entre el cilindro horizontal que constituye el cátodo y la membrana selectiva a iones.

### 2.5.3 Celdas o Electrodo de Volumen

Estos reactores presentan un electrodo constituidos por camas estáticas o semi-estáticas de partículas porosas o granulares. Otros presentan mallas o telas enrolladas alrededor de un centro metálico, también existen aquellos constituidos por espumas que en su interior contienen metales pesados. Otra función de la parte porosa representada por el cátodo, es la de promover turbulencia con el fin de aumentar la transferencia de masa al aumentar la velocidad interna del electrolito. El cátodo puede ser fabricado de diferentes materiales, recientemente se ha utilizado grafito por su bajo costo y sus propiedades como semiconductor o también algún otro material poroso conductor o semiconductor. Se trabaja con ellos como herramientas analíticas, celdas electrolíticas de lecho fluidizado, para electrosíntesis orgánica e inorgánica y principalmente para la remoción de metales pesados tóxicos a bajas concentraciones en efluentes y corrientes de proceso.

En el caso de contar con un lecho fluidizado para depósito de metales, las partículas generalmente son de un tamaño pequeño (en el intervalo de 1 a 5 mm de diámetro). En ellas se realiza el depósito, es decir, al final de la electro-deposición estas partículas presentarán una capa del metal que se está recuperando. Comparando el electrodo tradicional de placas

(de dos dimensiones) con el electrodo poroso (de tres dimensiones) se obtendrán áreas específicas muy superiores.

Un electrodo tridimensional tiene una superficie muy grande por unidad de volumen del reactor, esta propiedad incrementa la transferencia total y consecuentemente se obtienen concentraciones finales del metal muy bajas y/o una alta selectividad con respecto a la separación del metal.

### 2.5.3.1 Electrodo Poroso Percolado (E.P.P.)

Los electrodos porosos percolados están constituidos de forma general por mayas metálicas, de un lecho de partículas granulares formando una estructura porosa (COEURET 1974, 1976 a, 1976 b, 1977; OLIVE, 1978; GAUNAND, 1977; RATEL, 1987; RIGAL, 1991; GARFIAS, 1997), proporcionando una superficie específica importante a través de la cual circula la solución de electrolito a tratar. Esta superficie volumétrica en contacto con una alimentación de corriente eléctrica forma el cátodo ó el ánodo de un reactor electroquímico. En el caso de recuperación de metales pesados contenidos en efluentes industriales, es en el cátodo donde se recupera el metal en la solución

Las principales ventajas de un "E.P.P." son las siguientes:

- Una gran área de interfase metal-solución por unidad de volumen de electrodo debido a las características granulares. Esta superficie de intercambio proporcionada por un E.P.P. es alrededor de 500 veces más grande en comparación con una celda de placas (COEURET et STORCK, 1984).
- Una mayor transferencia de materia entre los gránulos y la solución debido a la circulación forzada del electrolito a través del electrodo.

- Posibilidad de operación continua cuando los sólidos porosos se encuentran fluidizados, transportados o pulsados.

Los principales problemas encontrados en la utilización de este tipo de reactores son los siguientes:

- El taponamiento progresivo del lecho fijo utilizado en la recuperación de metales. Este tipo de problema no se presenta en el caso de recuperación de mercurio.
- La correcta distribución de potencial en el electrodo de lecho fijo, a fin que la reacción de interés sea la que se lleve a cabo (selectividad del reactor).

### **2.5.3.2 Diferentes Tipos de E.P.P.**

Los E.P.P. difieren unos de otros por una parte en la forma de contacto entre la fase sólida y líquida, y por otra parte, la posición relativa de su configuración eléctrica con respecto a la alimentación. Con lo que respecta a esta última, las posiciones relativas del cátodo y el ánodo determinan la orientación del campo eléctrico y por ende la ubicación de la alimentación. Se presentan dos casos:

- Electrodo de configuración axial, donde el campo eléctrico es paralelo a la alimentación de electrolito.
- Electrodo de configuración radial, donde el campo es perpendicular al sentido de alimentación. Este es el caso de una geometría cilíndrica.

#### **2.5.3.2.1 Electrodo Poroso Percolado de Lecho Fijo**

Este electrodo está constituido de gránulos conductores en contacto permanente entre ellos (figura II-8).

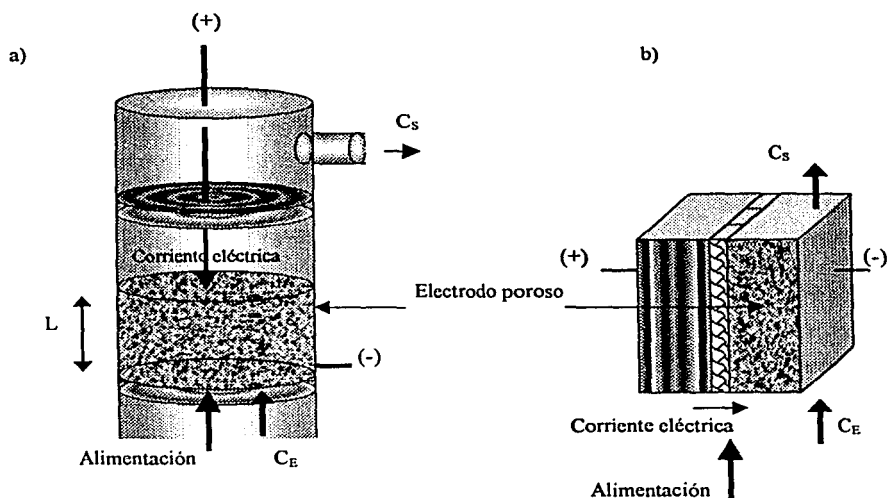


Figura II-8: Configuración axial (a) y radial (b) de un E.P.P. de lecho fijo.

El mayor inconveniente de este tipo de reactores es que opera en forma discontinua, por otra parte su funcionamiento con soluciones diluidas es muy aceptable.

Los electrodos de configuración axial son más simples desde el punto de vista teórico (COEURET, 1974; TRAINHAM et NEWMAN, 1977; COEURET et PAULIN, 1988; GARFIAS, 1997). Debido a esta configuración, la caída de potencial eléctrico a través de la fase líquida es mayor, repercutiendo directamente en la selectividad del reactor. De esta forma este tipo de E.P.P. no permite obtener rendimientos elevados. Los electrodos de configuración radial son más complejos desde el punto de vista teórico (FEDKIW, 1981 b; FOUCHER, 1994; GARFIAS, 1997), la caída de potencial eléctrico es menor, esto se asocia con un rendimiento mayor debido a la selectividad de la reacción. Esta configuración



permite obtener dos alternativas de arreglo de los electrodos: el ánodo ubicado externamente (figura II-9a) e internamente (figura II-9b).

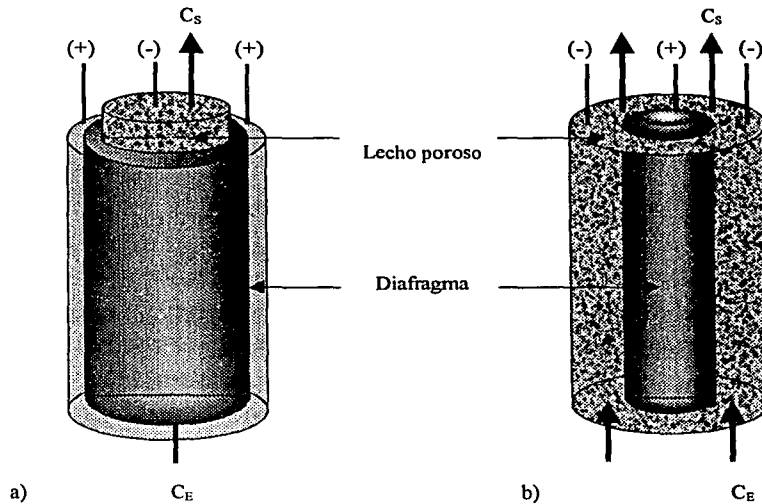


Figura II-9: Electrodo de configuración radial con ánodo externo (a) e interno (b).

Las aplicaciones más prácticas de los electrodos de lecho fijo son las celdas que a continuación se describen:

- En 1972, BENNION-NEWMAN propusieron la "Celda de Concentración" para la recuperación de iones metálicos en soluciones diluidas. Esta celda está constituida por dos lechos idénticos de carbón poroso o grafito en configuración axial que constituyen el ánodo y el cátodo (figura II-10).

La solución atraviesa ambos lechos, en el compartimiento catódico el metal es depositado en los poros del lecho, como consecuencia la concentración de la solución empleada disminuye. Una vez que en los poros del cátodo se ha depositado suficiente metal, la celda rota 180° y la polaridad de los electrodos se invierte. Ahora el cátodo conteniendo el metal recuperado fungirá como ánodo y los iones metálicos pasarán a la solución que se desea concentrar hasta que el electrodo de grafito vuelve a su estado inicial.

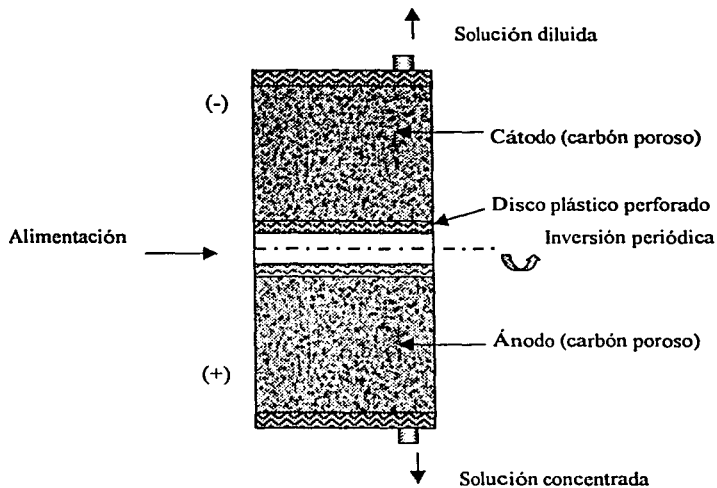


Figura II-10: Principio de una Celda de Concentración  
(BENNION-NEWMAN, 1972).

- Una utilización más práctica es la celda "Enviro-Cell" (KREYSA, 1978). Esta trabaja con un flujo paralelo y un electrodo percolado vertical, la celda está constituida por un ánodo de grafito y un lecho granular del mismo material, este

actúa como electrodo de trabajo y se encuentra separado del ánodo por un diafragma. Esta celda se utiliza en la recuperación de metales diluidos contenidos en efluentes. El incremento en la recuperación en este tipo de celda es debido a la configuración de los electrodos y a que la circulación del electrolito es perpendicular a la circulación de corriente eléctrica (figura II-11).

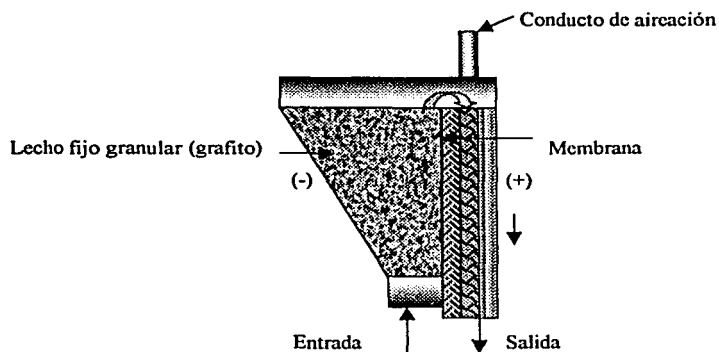


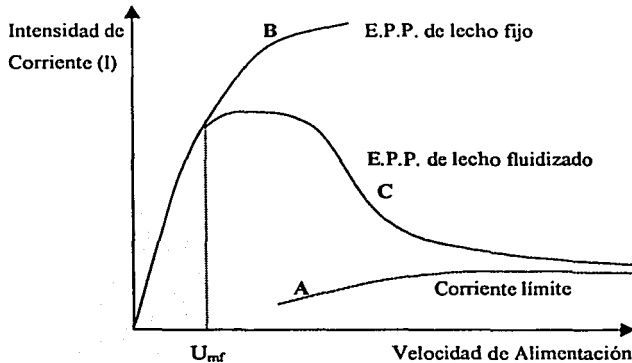
Figura II-11: Principio de la celda *Enviro-Cell* (KREYSA, 1978).

### 2.5.3.2.2 Electrodo Poroso Percolado de Lecho Fluidizado

Los electrodos porosos de lecho fluidizado presentan partículas en fase sólida en movimiento, lo que permite un funcionamiento en continuo y como consecuencia mayor tiempo de operación. Sin embargo en este tipo de electrodos la eficiencia se ve disminuida debido a la dificultad de la conductividad eléctrica en la fase dispersa.

Para un determinado electrolito, el E.P.P. de lecho fluidizado opera a una intensidad de corriente de electrólisis menor que el observado en un E.P.P. de lecho fijo para una velocidad de alimentación mayor a la velocidad mínima de fluidización  $U_{mf}$  (figura II-12),

constituidos ambos electrodos de la misma cantidad de gránulos metálicos (COEURET, 1977). Así la corriente de electrólisis disminuye cuando se alcanza la  $U_{mf}$ .



*Figura II-12:* Comparación de corrientes de electrólisis para E.P.P. de lecho fijo y fluidizado (COEURET, 1977).

La curva *A* describe la variación de la corriente límite de difusión en función de la velocidad de alimentación del electrolito para partículas activas. La curva *B* representa la misma variación de intensidad de corriente para un lecho fijo de partículas activas. La curva *C* muestra la variación de corriente límite de difusión en función de la velocidad de alimentación para un lecho fluidizado.

Los electrodos porosos de lecho fluidizado tienen diversas aplicaciones como son en pilas de combustible, síntesis de oxígeno, flotación de minerales, electrosíntesis orgánica, pero principalmente son utilizados en metalurgia extractiva.

Un ejemplo de este tipo de celdas se muestra en la figura II-13, el cual presenta una configuración rectangular (COEURET, 1980). Debido a la movilidad de la matriz dispersa del electrodo, es posible la alimentación en continuo y es utilizado para fines de recuperación de metales. Las partículas son extraídas de la celda recubiertas del metal que se está recuperando así mismo se introducen nuevas partículas para que el depósito sea continuo.

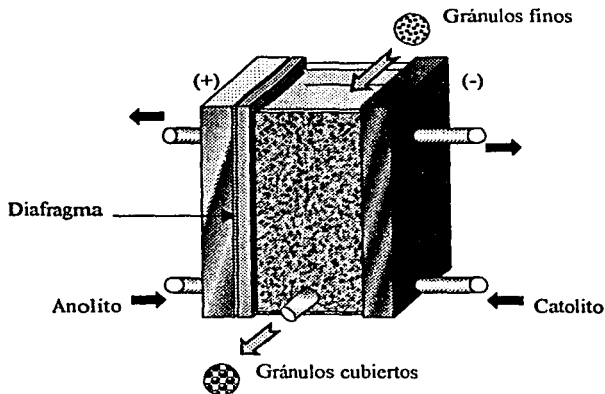


Figura II-13: Celda de electrodo fluidizado de configuración rectangular.

La figura II-14 representa el principio del electrodo de lecho fluidizado de configuración cilíndrica en el proceso AKSO (VAN DER HEIDEN, 1978), para una solución diluida (concentración menor a 100 ppm de iones en solución).

Es un sistema tecnológicamente más complicado debido a la multiplicación de la alimentación de corriente. Este dispositivo es empleado para distribuir uniformemente el potencial tanto en la fase sólida como en la fase líquida obteniendo así una mayor selectividad en la reacción.

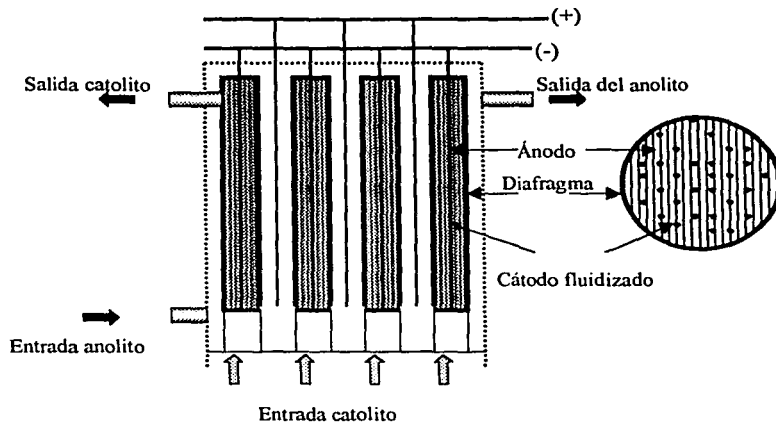


Figura II-14: Celda de electrodo fluidizado de configuración cilíndrica.

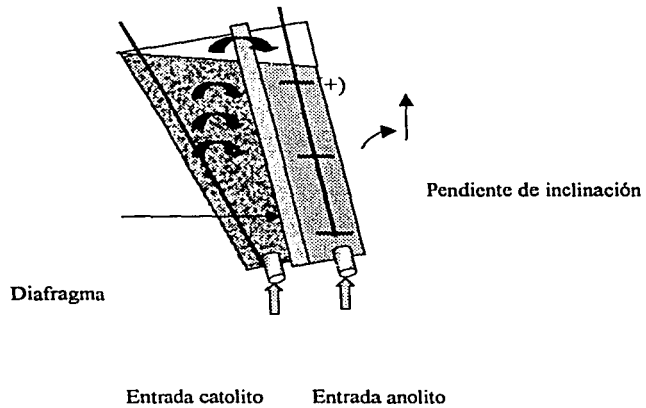


Figura II-15: Esquema de un electrodo de lecho circulante.

Una variante del electrodo de lecho fluidizado es el electrodo de lecho circulante (COEURET et STORCK, 1984), el cual está constituido de dos fases: una ascendente y otra descendente separadas por un diafragma (figura II-15).

### 2.5.3.2.3 Electrodo Poroso Percolado de Lecho de Transporte

El electrodo de lecho de transporte es una combinación entre dos tipos de electrodos (figura II-16). Por una parte la circulación continua de lecho permite la recuperación y regeneración de los gránulos. Por otra parte, el contacto entre partículas asume el comportamiento de un lecho fluidizado. El desarrollo de este tipo de electrodo fue presentado por BENZINA y LACOSTE, 1992.

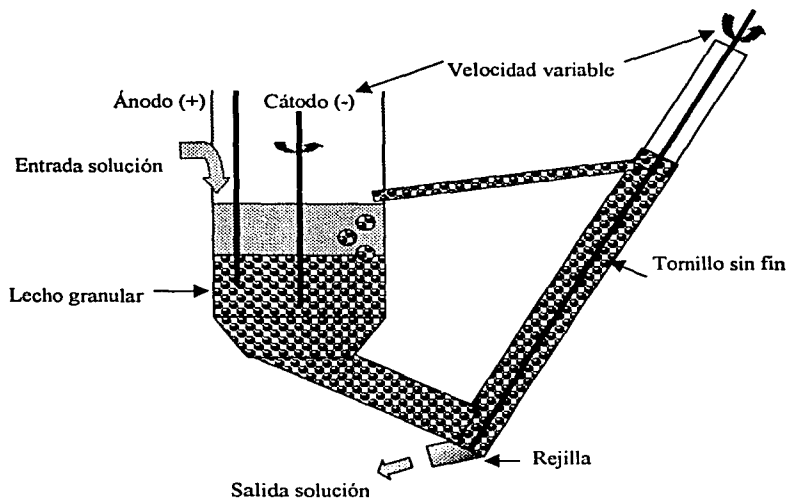


Figura II-16: Esquema de un electrodo granular de lecho de transporte (BENZINA-LACOSTE, 1992).

El reactor está compuesto de un lecho de gránulos que se desplazan por gravedad a través de un conducto espiral donde desembocan a un tornillo sin fin que los regresa nuevamente a la entrada del reactor. Los gránulos son reciclados y reutilizados, caracterizando la operación continua.

#### 2.5.3.2.4 Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P)

El electrodo poroso percolado de flujo pulsado (E3P) reduce los inconvenientes de la caída de potencial entre la fase líquida y las partículas del lecho. El reactor pone en movimiento el fluido de alimentación y la matriz granular mediante impulsos los cuales presentan una frecuencia y amplitud determinadas.

El reactor es una columna pulsada basando su comportamiento en la transferencia de masa. Durante la pulsación existen una fracción de tiempo en la cual las partículas permanecen ya sea suspendidas o en movimiento, provocando así, la dislocación del lecho que es una ventaja del lecho fluidizado sobre el lecho fijo porque se evita el taponamiento de la matriz granular. La pulsación se logra mediante un dispositivo mecánico o neumático los cuales son descritos a continuación:

- *Pulsación mecánica.* La desestabilización es provocada por un sistema que presenta una biela, la cual se traduce en una pulsación de tipo sinusoidal. La figura II-17 muestra el desplazamiento de un cilindro de igual diámetro que el cilindro del reactor.
- *Pulsación neumática.* Los reactores electroquímicos de nueva generación (E3P Ø 300, 600 comercializados por Martineau Industries), la alimentación pulsada es debida a un sistema neumático constituido por un pistón, una membrana de elastómero deformable y un equipo de aire comprimido (figura II-18).



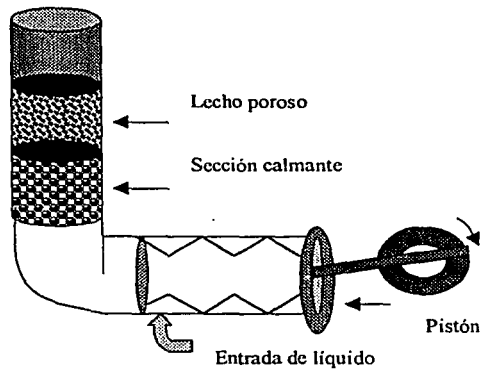


Figura II-17: Sistema de pulsación mecánica.

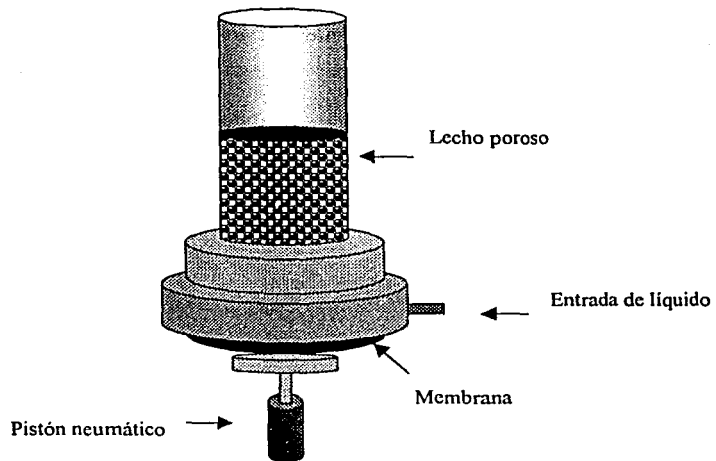


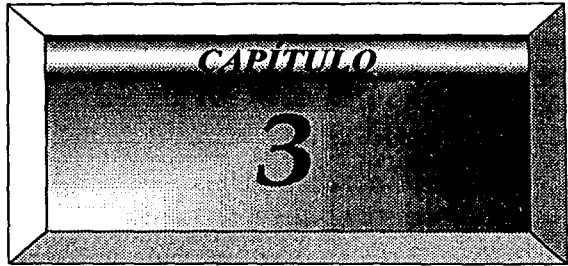
Figura II-18: Sistema de pulsación neumática.

## 2.6 Conclusión

El continuo desarrollo de la tecnología de los reactores electroquímicos requiere de conocimientos multidisciplinarios, ya sea teóricos o heurísticos, que le permitan al ingeniero utilizarlos como herramientas para poder lograr el diseño, construcción, arranque y optimización de los mismos, con la finalidad de lograr los mejores rendimientos. Actualmente tal desarrollo se puede constatar en las diversas áreas en donde estos equipos son utilizados, como son:

- a) Tratamiento de efluentes
- b) Generación de energía de una forma más limpia
- c) Recuperación de reactivos en soluciones saturadas, ácidos y bases a partir de sales
- d) Remoción de metales
- e) Síntesis de compuestos en forma selectiva y limpia
- f) Generación de compuestos tóxicos o peligrosos, entre otras.

Este arduo trabajo de investigación a conducido al desarrollo de los electrodos porosos percolados pulsados (E3P) cuyas características son relevantemente superiores tanto a los reactores de electrodos bidimensionales como a sus similares sin un sistema de pulsación. En el capítulo 3 se describe con detalle las bases de diseño de un reactor E3P así como aspectos importantes que deben tomarse en cuenta para su posterior construcción.



***DISEÑO DEL REACTOR E3P DE  
CONFIGURACIÓN AXIAL***

## CAPÍTULO 3 DISEÑO DEL REACTOR ESP DE CONFIGURACIÓN AXIAL

### 3.1 Introducción

El reactor químico forma el corazón del proceso de producción. Los fenómenos involucrados en él son variados y complejos. Estos son el transporte de carga, el transporte de materia por difusión y por convección, y las reacciones químicas en los electrodos. Además, si las reacciones son exotérmicas o endotérmicas, cuando se utiliza una intensidad de corriente alta, es necesario considerar el transporte térmico. Los sistemas electroquímicos están íntimamente relacionados tanto con la transferencia de materia, como con los mecanismos de reacción en los electrodos.

Estos fenómenos deben ser manipulados para que los reactivos alcancen las condiciones óptimas de reacción y que los subproductos indeseados se formen en una proporción mínima al igual que la materia base que no cumplió con su cometido sea recuperada del producto deseado.

Aunque el reactor en sí mismo es solamente una parte pequeña del proceso total, el funcionamiento de este determina en gran medida la cantidad de equipo auxiliar necesario en la operación.

El funcionamiento del reactor se expresa en términos de la conversión y de la selectividad. La conversión indica la cantidad de reactivo que se convierte, mientras que la selectividad indica qué fracción del reactivo convertido constituye el producto deseado. Un reactor ideal proporcionará 100% de conversión y 100% de selectividad.

Las desviaciones de un comportamiento ideal son causadas por limitaciones tanto en la conversión como en la selectividad y estas a su vez son funciones de la *cinética de reacción, el equilibrio termodinámico, y el transporte térmico y de masa*. De forma general, la catálisis estudia lo referente a limitaciones cinéticas mientras que las limitaciones termodinámicas y de transferencia se pueden superar por un apropiado diseño.

### 3.2 Conceptos Básicos

Las reacciones químicas solamente se llevan a cabo si las condiciones de operación permiten que la energía libre de la reacción sea negativa, es decir, que la reacción sea espontánea. Sin embargo, es posible llevar a cabo reacciones no espontáneas, aquellas cuya entalpía libre es positiva, tal es el caso de ciertas reacciones electroquímicas en las cuales al aplicar una fuerza electromotriz fem, al sistema la reacción se lleva a cabo.

De acuerdo a lo anterior, la intensidad de corriente  $I$ , atraviesa la celda caracterizando a esta como una celda voltaica (debido a una resistencia exterior) o como una celda electrolítica (aplicación de una fem en oposición y superior al potencial de equilibrio  $\Pi_0$ ). Con la medición de la intensidad de corriente,  $I$ , se puede obtener la densidad de corriente,  $i$ , que relaciona a esta primera, con el área del electrodo,  $A_e$ :

$$i = \frac{I}{A_e} \quad \dots (3-1)$$

#### 3.2.1 Cadena Electroquímica

Una cadena electroquímica es un sistema constituido por dos electrodos separados por un electrolito o electrolitos y su representación gráfica se expresa como:

Electrodo (1) / Electrolito / Electrodo (2)

Entre cada fase de la cadena electrolítica existe una diferencia de potencial, denominada  $\Pi$ .

Para poder describir el comportamiento de toda cadena electroquímica, es necesario conocer su desempeño cuando se le aplica una intensidad de corriente, y también cuando no circula ninguna corriente a través de ella.

**Caso I: Sin circulación de corriente por la celda**

$$I = 0$$

- Potencial eléctrico constante de la(s) solución(es)

$$\phi_s = \text{constante}$$

- Interfase electrodo / electrolito(s)

$$E = \phi_{m0} - \phi_s \quad \dots (3-2)$$

- Potencial de equilibrio,

$$\Pi_0 = (\phi_{m0} - \phi_s)_a - (\phi_{m0} - \phi_s)_c = (E_0)_a - (E_0)_c \quad \dots (3-3)$$

**Caso II: Con circulación de corriente por la celda**

$$I > 0$$

- Se aplica una fuente de corriente

$$\Pi_c > \Pi_0$$

- Densidad de corriente

$$i = \frac{I}{A_e}$$

- Interfase electrodo / electrolito(s)

$$E = \phi_m - \phi_s \quad \dots (3-4)$$

- Caída de potencial,

$$\Pi_c = (\phi_m - \phi_s)_a - (\phi_m - \phi_s)_c = (E)_a - (E)_c \quad \dots (3-5)$$

### 3.2.2 Caída de Potencial

La caída de potencial,  $\Pi_c$ , en la celda es igual a la caída de potencial cerca del ánodo,  $E_a$ , seguida de la caída de potencial en el seno de la solución,  $\Pi_{ohm}$ , la caída de potencial en las cercanías del cátodo,  $E_c$ , y la caída de potencial debida a las conexiones, que no obstante en muchas ocasiones se desprecia. La sobretensión,  $\eta$ , que es la diferencia entre la tensión a la corriente considerada y la tensión de equilibrio aplicada al sistema, es la suma de las sobretensiones de activación y concentración.

Las causas de las zonas de caída de potencial en una celda electroquímica se enuncian brevemente a continuación y la representación esquemática de estas en la figura III-1.

*Zona 1, Tensión reversible del ánodo:* Sobretensión de activación anódica (ligada a la irreversibilidad de la reacción).

*Zona 2, Sobretensión de concentración anódica* (ligada al gradiente de concentración en el ánodo).

*Zona 3, Caída ohmica:* debida a la resistencia del electrolito, a la posible caída de tensión al atravesar un diafragma, etc.

*Zona 4, Sobretensión de concentración catódica* (ligada al gradiente de concentración en el cátodo).

*Zona 5, Sobretensión de transferencia electrónica* (su valor absoluto): Tensión reversible del cátodo.

*Zona 6, Caída de potencial debida a las conexiones eléctricas.*

De forma general, la caída de potencial en una celda electroquímica se calcula por medio de la ecuación:

$$\Pi_c = \Pi_o + \eta_a + |\eta_c| + \Pi_{ohm} \quad \dots (3-6)$$

En el caso más general, las reacciones electroquímicas son acompañadas de una sobretensión grande con un consecuente empobrecimiento de la solución alrededor de los electrodos. Cuando se está suficientemente lejos de los electrodos, se puede suponer acertadamente que la convección es el proceso predominante, pudiéndose despreciar los gradientes de concentración. No obstante, cerca de los electrodos las velocidades son demasiado bajas en la zona de difusión. Ahí, los gradientes de concentración no pueden ser despreciados, dado que, ellos son los limitantes.

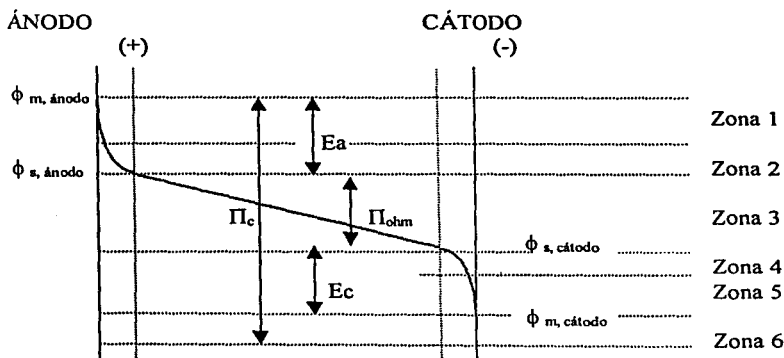
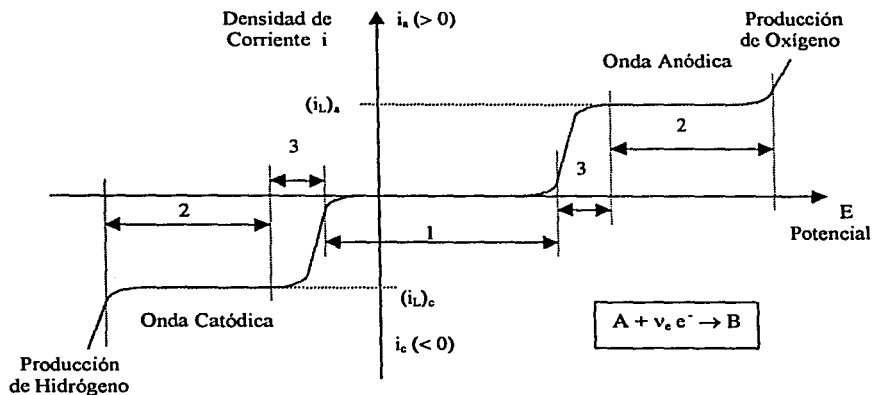


Figura III-1: Caída de potencial en una celda electroquímica.

De lo anterior, se hace evidente que hay zonas de control cinético y de control difusional, no obstante, también existen zonas de control mixto. Cada una de estas zonas se ejemplifican en la figura III-2.



- En las zonas de control cinético interviene la sobretensión de activación y el control es ejercido por la cinética electroquímica.
- En las zonas de control difusional interviene de forma importante la sobretensión de concentración y el control es ejercido por la transferencia de masa, asimismo, la densidad de corriente máxima es igual a la densidad de corriente límite  $(i_L)_a$  e  $(i_L)_c$ .
- Finalmente, en las zonas de control mixto intervienen de forma simultánea y en grado diferente los dos fenómenos antes mencionados.



- 1 Zona de control cinético.
- 2 Zona de control difusional.
- 3 Zona de control mixto.

Figura III-2: Ondas polarográficas y zonas de control.

### 3.3 El Reactor Electroquímico de Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P) de Configuración Axial

Este reactor presenta un aumento considerable en el área de transferencia de los electrodos y electrolito con respecto a un equipo que utiliza electrodos convencionales bidimensionales, debido a que se obliga al fluido electrolítico a pasar a través de la cama empacada incrementando así la transferencia de masa. La gran área superficial de la cama permite que se le apliquen al equipo bajas densidades de corriente al encontrarse en condiciones cercanas al equilibrio, como consecuencia, se puede alcanzar en el equipo una gran selectividad con respecto a la remoción del material que nos interesa recuperar permitiendo la operación con soluciones de baja concentración.

Estos electrodos de volumen poseen tanto las ventajas de un electrodo fijo (alta productividad), como las de un lecho fluidizado (trabajo sin riesgo de taponamiento), dado que pone en movimiento la matriz conductora (electrodo) durante una fracción de tiempo (dislocándola y dejando a las partículas en suspensión un pequeño periodo), permitiendo que en la otra fracción permanezca fija.

El reactor aprovecha el concepto de columna pulsada, utilizado en otros procesos químicos, tales como la extracción líquido-líquido o la transferencia de calor, en los cuales el líquido que escurre permanentemente es movido periódicamente, a una frecuencia y amplitud fijas. Así, el principio de los E3P radica en la existencia de una componente periódica de media cero con respecto a la velocidad media del fluido, lo que permita tener velocidades del fluido negativas y positivas. Fenómeno que puede lograrse por medio de la pulsación mecánica o de la pulsación neumática.

#### 3.3.1 Clasificación

Existen muchas y muy variadas geometrías para construir un reactor electroquímico las cuales han sido descritas a profundidad anteriormente en el capítulo 2. Por nombrar

algunas, celdas con electrodos planos paralelos, ya sean fijos ó con promotores de turbulencia, celdas tipo prensa, o bien, celdas con electrodo poroso, etc.

El E3P se encuentra clasificado dentro de los reactores de electrodo de tres dimensiones o de volumen el cual presenta una alimentación continua pulsada por un sistema neumático (Anexo 1). En una etapa temprana de la operación, el medio presenta una resistencia eléctrica mayor debido a que el medio granular no presenta depósito metálico sobre su superficie pero una vez comenzando esta operación, el efecto de resistencia se invierte.

### **3.3.2 Descripción de la Celda Electroquímica**

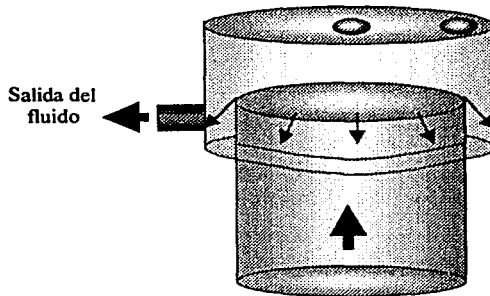
El electrodo poroso percolado pulsado de configuración axial se diseñó para que contara principalmente con seis secciones las cuales se describen a continuación.

#### **3.3.2.1 El Sistema de Desbordamiento**

Este sistema está constituido por un cilindro cuyas dimensiones son mayores al de la celda cilíndrica principal en cuanto al diámetro se refiere pero no es así si hablamos de la altura. Las dimensiones son 30.5 cm de diámetro y 20 cm de altura, está situado en lo alto de la columna e introducido ligeramente en ella para formar una cavidad de 5 cm de altura (figura III-3), cuenta también con una tapa que presenta dos orificios los cuales tienen como función permitir la alimentación de corriente eléctrica por medio de las extensiones de los electrodos. Todos las piezas anteriores fueron construidas de acrílico cristal de 5 mm de espesor.

La función del sistema de desbordamiento es controlar el movimiento del fluido proveniente del interior de la celda debido a las pulsaciones, esta agitación debe ser estabilizada para evitar salpicaduras y contacto con la solución cuando se tomen muestras, posteriormente permite el regreso de la solución al tanque contenedor. Otra función es

recuperar sedimentos que se encuentran suspendidos en la solución, esto se logra porque el tubo de PVC cédula 80 de 3.81 cm de diámetro externo correspondiente a la salida que se encuentra a 3 cm de altura de la base del compartimiento superior.



*Figura III-3: Sistema de desbordamiento.*

### **3.3.2.2 La Celda Cilíndrica Principal**

La celda (figura III-4) se compone de un elemento cilíndrico transparente, de acrílico cristal de 5 mm de espesor, 25.4 cm de diámetro y 40 cm de altura, el cual permite observar el comportamiento del cátodo granular que se encontrará en su interior, así como la evolución de la matriz de partículas durante la reacción electroquímica. En su base se encuentra una placa de acrílico perforada de 30.5 cm de diámetro cubierta por tela tipo mosquitero de fibra de vidrio, lo anterior se emplea como un filtro de partículas provenientes del lecho granular o de fuentes externas como contaminantes en el fluido de alimentación. Esta rejilla también actúa como un promotor de turbulencia previo al lecho granular, asegura que la alimentación del fluido sea homogénea y es la pieza de unión entre la celda principal y el sistema de soporte.

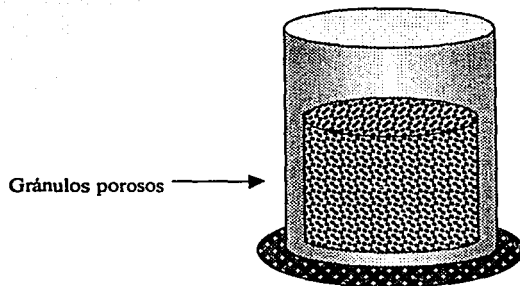


Figura III-4: La celda cilíndrica.

### 3.3.2.3 El Sistema de Pulsación Neumática

Este sistema se compone de un pistón neumático alimentado por aire a presión proveniente de un compresor de aire, el pistón golpea una membrana deformable de neopreno de 4.8 mm de espesor, capaz de soportar las condiciones de operación y poder desplazar un volumen de líquido determinado. La membrana está ubicada entre dos empaques también de neopreno, posteriormente dos bridas unidas a presión por medio de tornillos de acero inoxidable con sus respectivas tuercas y arandelas de presión (figura III-5).

Tanto la frecuencia  $f$ , la amplitud de pulsación del pistón  $a$ , como la presión entregada por el compresor a este último  $P_{op}$ , son variables que deben ser fijadas, para ello se ha recurrido a información de condiciones de operación experimentales llevadas a cabo con este tipo de reactores. Estos datos indican que la frecuencia debe encontrarse en el intervalo de 0 a 0.6 Hz, y que la amplitud puede ser fijada entre 2 y 10 cm para este tipo de celda electroquímica (GARFIAS, 1997).

La frecuencia, la amplitud de pulsación y la presión entregada por el compresor son parámetros regulados por medio de un dispositivo mecánico, un dispositivo magnético y un controlador de presión respectivamente, propios del sistema neumático.

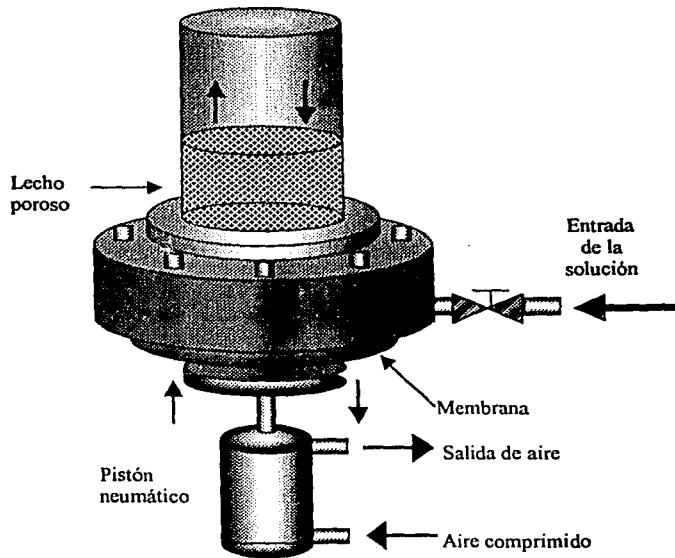


Figura III-5: El Sistema de pulsación.

### 3.3.2.4 El Sistema de Alimentación

El sistema de alimentación (figura III-6), se compone de un tanque de polietileno de 200 L de capacidad, una bomba peristáltica con regulador de flujo con capacidad de 24-780 L/h y una manguera flexible Tygon®, esta se acopla a un tubo de 19 mm cédula 80 de PVC el

cual se une a la brida superior del sistema de soporte. La bomba permite introducir o extraer el fluido de la celda.

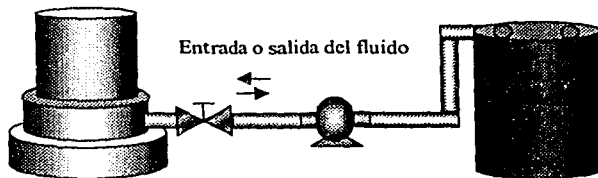


Figura III-6: El sistema de alimentación.

### 3.3.2.5 El Sistema de Soporte Mecánico de la Celda

Este sistema está constituido por dos bridas cédula 80 de 30.5 cm de diámetro unidas por 12 tornillos hexagonales de acero inoxidable tipo T-304 de los cuales 8 de ellos son de 2.2 cm de ancho por 11.4 cm de largo y los 4 restantes de 2.2 cm de ancho por 12.7 cm de largo (figura III-7).

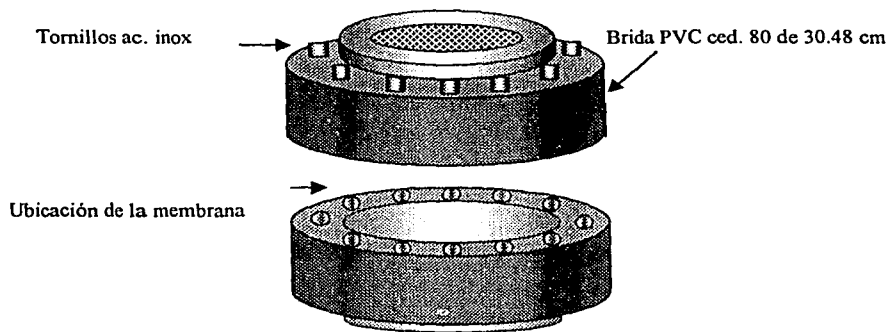


Figura III-7: Descripción de las bridas de PVC ced.80.

La función adicional de los tornillos más largos es unir firmemente las bridas con la base metálica que es el soporte principal de la celda. Todos los tornillos cuentan con su respectiva tuerca hexagonal y arandela de presión del mismo material.

La base de la celda antes mencionada es también de acero inoxidable tipo T-304, la cual presenta una forma anular en la parte superior y en la inferior una columna soporte central donde se colocará el pistón, cuatro ángulos del mismo material unen los soportes externos con el central formando una cruz (figura III-8), este arreglo proporciona una mayor estabilidad a la celda cuando se encuentra en operación.

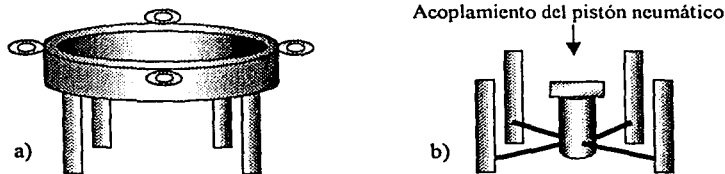


Figura III-8: Base metálica a) Parte superior, b) Parte inferior.

### 3.3.2.6 El Sistema de Reacción Electroquímica

Este sistema está constituido básicamente por los electrodos que incluyen al lecho granular donde se desea depositar metales sobre su superficie cuando la celda esté en operación (figura III-9). La mayoría de los reactores E3P utiliza pequeñas partículas esféricas, las cuales están en el interior del reactor y forman la cama empacada o el lecho fluidizado, otros utilizan electrodos compuestos por una serie de mayas de fieltro, tela o materiales porosos enrollados formando un cilindro y el flujo de electrolito los atraviesa longitudinalmente.



El ánodo está integrado por una aleación denominada DOX® y comercializada por la compañía ATA de México® (Pat. de Ximénez Caballero). Esta aleación es a base de níquel-cobalto-boro, este material presenta propiedades catalíticas para la disminución de producción de oxígeno, así la reacción puede ser más eficiente. Este se encuentra dentro de la columna cilíndrica principal, en la parte superior. Presenta un diámetro menor a 25.4 cm, esto le permite tener movilidad para poder colocarlo a una distancia variable del cátodo y reducir las resistencias del medio. Debido a esta ventaja en el diseño, se pueden realizar estudios variando la distancia entre electrodos.

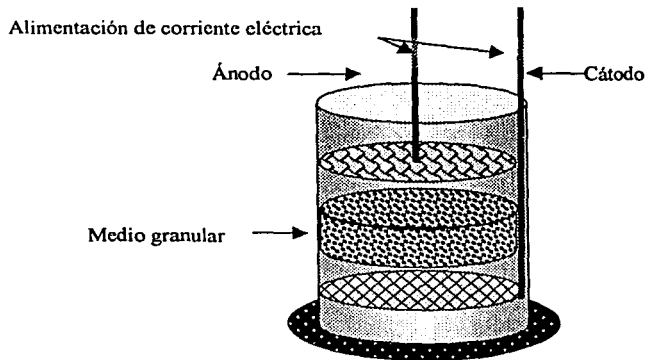


Figura III-10: Los electrodos y el medio granular.

El cátodo está constituido totalmente de acero inoxidable. Este presenta una forma anular y en su interior una malla de 2.5 mm de separación entre los hilos, lo cual no permite que partículas con diámetro mayor a esta abertura pasen a través de ella. Su diámetro es aproximadamente de 25.4 cm, esto implica que permanezca fijo durante la operación de la celda y se encuentra en la parte inferior de la columna principal. El lecho de depósito granular de la celda es de grafito, cuyo diámetro de partícula promedio es de 3 mm, este

permanece en contacto con el cátodo, es decir se encuentra en la parte intermedia de la columna. (Anexo II).

La alimentación de corriente eléctrica se realiza mediante la conexión de unos caimanes procedentes de la fuente de poder a una barra redonda de acero inoxidable de 9.5 mm de diámetro y 65 cm de largo forrada con una manguera especial de hule-lona con interior de teflón tipo 77 B de 12.7 mm de diámetro.

### **3.3.3 Descripción de la Fase Líquida**

El estudio de la fase líquida que atraviesa el medio granular es una parte esencial dentro del diseño de la celda, esto debido a que la eficiencia de la misma, depende en gran medida de las condiciones hidráulicas del fluido al atravesar el medio poroso. Por tal motivo se han desarrollado y estudiado modelos matemáticos que puedan describir su comportamiento.

Por lo anterior, a continuación se presentan las bases de diseño para la fase líquida, así como más adelante para la fase sólida a partir del trabajo presentado por el Dr. Garfias Vásquez (1997).

#### **3.3.3.1 Volumen de Líquido Desplazado por el Impulso del Pistón**

Como primer caso de estudio de la fase líquida es necesario conocer el volumen de líquido desplazado durante la operación del pistón. Este estudio se puede derivar a partir de las características como son:

- Deformación de la membrana
- Mediciones del volumen de líquido desplazado

El sistema de pulsación lo constituye un pistón que presenta un disco sólido en la parte superior de diámetro  $D_d$ , este deforma una membrana de diámetro  $D_m$ . El desplazamiento del pistón es medido y denotado como  $h_{dp}$ . Esta medida se realiza desde la posición máxima de deformación de la membrana hasta la deformación mínima (el estudio teórico de la forma geométrica de la membrana se asemeja a la de un cono truncado) (figura III-10). El desplazamiento máximo de la membrana es  $2\lambda$ . El volumen desplazado de líquido desde la posición de referencia está dado por:

$$V_L = \frac{\pi}{12} \lambda (D_m^2 + D_m D_d + D_d^2) \quad \dots(3-7)$$

El volumen de líquido desplazado en la columna debido a la amplitud de pulsación  $a$  es:

$$V_L = \frac{\pi}{2} D_{int}^2 a \quad \dots(3-8)$$

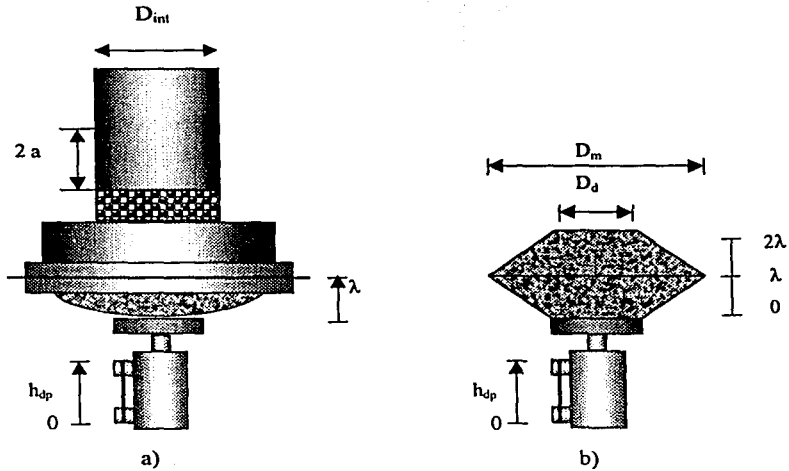
Donde  $D_{int}$  describe el diámetro de la columna.

A partir de la ecuación (3-7) y (3-8) se obtiene la amplitud de la pulsación a partir de las características geométricas del sistema de pulsación, del desplazamiento del pistón y del diámetro de la columna.

$$a = \frac{h_{dp}}{6D_{int}^2} (D_m^2 + D_m D_d + D_d^2) \quad \dots(3-9)$$

Para la celda se cuenta con las siguiente dimensiones:

$$D_m = 0.30 \text{ m} \quad D_d = 0.15 \text{ m} \quad D_{int} = 0.25 \text{ m}$$



Desplazamiento del pistón:  $0 < h_{dp} \leq 2 \lambda$

Figura III-10: Deformación de la membrana

a) Caso real, b) Caso teórico (Cono truncado).

### 3.3.3.2 Velocidad de Ascenso y Descenso del Fluido Durante la Pulsación

Para poder conocer esta velocidad es necesario analizar las condiciones de aceleración y desaceleración del pistón, este proporciona un desplazamiento instantáneo de líquido  $z_L=f(t)$  en la columna. Este análisis es realizado durante los dos lapsos de tiempo que comprende del periodo T, así se tiene que:

en el ascenso,

$$z_L^*(t) = -a + \frac{2a}{T/2} t = -a + 4aft \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(3-10)$$

en el descenso,

$$z_L^-(t) = -a - \frac{2a}{T/2} \left( t - \frac{T}{2} \right) = a - 4af \left( t - \frac{T}{2} \right) \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(3-11)$$

Cuando se derivan ambas ecuaciones con respecto al tiempo  $t$ , se obtienen dos valores de velocidades correspondientes a los lapsos del periodo  $T$ :

en el ascenso,

$$U^+ = \frac{dz_L^+(t)}{dt} = 4af \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(3-12)$$

en el descenso,

$$|U^-| = \frac{dz_L^-(t)}{dt} = -4af \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(3-13)$$

El periodo de pulsación ha sido simplificado por la presencia de dos velocidades  $U^+$  y  $U^-$  constantes, durante lapsos iguales del periodo  $T$ .

Estas velocidades son afectadas por la velocidad de alimentación  $U_0$  (m/s), que es proporcionada por medio de la bomba, esta relaciona el caudal  $Q_0$  (m<sup>3</sup>/s), y el área transversal de la celda que es función de su diámetro interno,  $D_{int}$  (m),:

$$U_0 = \frac{4Q_0}{\pi D_{int}^2} \quad \dots(3-14)$$

Se obtienen así las siguientes ecuaciones:

en el ascenso,

$$U^+ = U_0 + 4af \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(3-15)$$

en el descenso,

$$|U^-| = U_0 - 4af \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(3-16)$$

El movimiento del líquido está dado por:

en el ascenso,

$$z_i^+(t) = -a + (4af + U_0)(t) \quad \dots(3-17)$$

en el descenso,

$$z_i^-(t) = a + (-4af + U_0)\left(t - \frac{T}{2}\right) \quad \dots(3-18)$$

### 3.3.4 Descripción de la Fase Sólida

Este medio permite aumentar la superficie específica del electrodo,  $S_p$  (superficie de intercambio ofrecida por unidad de volumen de electrodo) además de que produce un aumento en la turbulencia que favorece la transferencia de materia.

La superficie específica,  $S_p$ , en el caso de un electrodo constituido de gránulos conductores esféricos está dada por:

$$S_p = \frac{S_g}{V_{\text{lecho}}} = \frac{S_g}{V_g (1-\varepsilon)^{-1}} = \frac{N\pi d_p^2}{N \frac{\pi}{6} d_p^3 (1-\varepsilon)^{-1}} = (1-\varepsilon) \frac{6}{d_p} \quad \dots (3-19)$$

Donde:

$S_g$  = Superficie de intercambio global de los gránulos ( $m^2$ )

$V_g$  = Volumen de los gránulos ( $m^3$ )

$V_{\text{lecho}}$  = Volumen ocupado por el lecho ( $m^3$ )

- $d_p$  = Diámetro medio de las partículas (m)  
 $N$  = Número de gránulos que constituyen al electrodo poroso  
 $\epsilon$  = Porosidad del lecho

En la tabla 1, se presentan los valores de la superficie específica y la porosidad del electrodo para diferentes tipos de gránulos.

Tipo de gránulo	Superficie Especifica $S_p$ ( $m^2/m^3$ )	Porosidad $\epsilon$
Gránulos esféricos $0.2 < d_p < 1$ mm	3600 – 18000	0.40 (lecho fijo)
Gránulos no esféricos (carbón-grafito)	900 – 1500	0.40 – 0.45 (lecho fijo)
Espuma metálica	3500 – 9000	0.97-0.98
Malla metálica micro	500 – 10000	0.90

Tabla 1: Area específica y porosidad para diferentes gránulos (Coeuret y Storck, 1984).

### 3.3.4.1 La Zona Granular

En la expansión de un lecho de partículas participa la velocidad de alimentación del fluido. Cuando dicha velocidad es grande el lecho de partículas compacto alcanza un punto crítico en el cual estas se desestabilizan. La velocidad a la cual comienza este fenómeno se denomina velocidad mínima de fluidización  $U_{mf}$  y por consecuencia se considera que la desestabilización comienza cuando  $U > U_{mf}$ .

La  $U_{mf}$  depende de muchas variables y puede ser calculada mediante la correlación para partículas esféricas de RIBA et al. (1978).

$$Re_{mf} = 0.0154 Ga^{0.66} Mv^{0.7} \quad 10 < Re_{mf} < 1000 \quad \dots(3-20)$$

Donde:

$Re_{mf}$  = Representa el número de Reynolds mínimo de fluidización

$$Re_{mf} = \frac{U_{mf} \rho d_p}{\mu} \quad \dots(3-21)$$

$Ga$  = Representa el número de Galileo

$$Ga = \frac{d_p^3 \rho^2 g}{\mu^2} \quad \dots(3-22)$$

$Mv$  = Es el número de masa volumétrica

$$Mv = \frac{\rho_p - \rho}{\rho} \quad \dots(3-23)$$

$\rho_p$  = Es la densidad de la partícula ( $kg/m^3$ )

$d_p$  = Es el diámetro de la partícula (m)

$\rho$  = Es la densidad del fluido ( $kg/m^3$ )

$\mu$  = Es la viscosidad del fluido (Pa·s)

$g$  = Es la aceleración de la gravedad ( $m/s^2$ )

### 3.4 Producción Teórica del E3P

En este apartado se describe el procedimiento llevado a cabo para estimar el valor del coeficiente global de transferencia de masa, así como el correspondiente balance de materia del reactor. Estos cálculos son necesarios para conocer la producción teórica durante la experimentación del reactor electroquímico.



### 3.4.1 Estimación del Coeficiente Global de Transferencia de Materia

El depósito electroquímico bajo condiciones de corriente límite de difusión es descrito mediante un coeficiente global de transferencia de materia  $\bar{k}_d$ , este coeficiente es determinado mediante la correlación de ENRIQUEZ-GRANADOS et al. (1982), para un lecho de partículas esféricas:

$$\bar{k}_d = 0.75 U_{int} Sc^{-2/3} Re_p^{-0.55} \quad \dots(3-24)$$

Donde:

$U_{int}$  = Velocidad intersticial del líquido (m/s)

$$U_{int} = \frac{|U^-|}{\epsilon} \quad \dots(3-25)$$

$Sc$  = Número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu}{D_A \rho} \quad \dots(3-26)$$

$D_A$  = Coeficiente de difusión ( $m^2/s$ ).

$Re_p$  = Número de Reynolds de partícula

$$Re_p = \frac{d_p |U^-| \rho}{\mu} \quad \dots(3-27)$$

Esta correlación es válida para un intervalo de  $10 < Re_p < 335$

El número de Reynolds de partícula proporciona información referente a su movilidad, estando estas inmersas en fase fluida en movimiento. Este número adimensional describe una competencia entre fuerzas inerciales y fuerzas viscosas del lecho fluidizado.

En el cálculo del coeficiente global de transferencia de materia  $\bar{k}_d$ , es utilizada solamente la velocidad de descenso  $|U^-|$ , esto debido a que durante experiencias realizadas con este tipo de reactores indican que la contribución correspondiente al periodo ascendente es mínima.

### 3.4.2 Recuperación de Materia durante la Reacción Electroquímica

Durante la operación del E3P se considera que: la concentración en el interior del lecho es igual a la concentración del fluido pulsado. Es decir se presenta una homogeneidad en concentración en toda la fase líquida, lo anterior indica que el reactor presenta un mezclado perfecto (figura III-11).

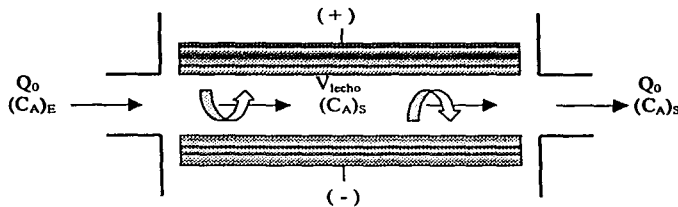


Figura III-11: Representación de una mezcla perfecta de la fase líquida en la celda.

El balance macroscópico de materia para la celda electroquímica es representado mediante el siguiente análisis:

Reacción:



Balance Global de Materia:

$$Q_0 (C_A)_E + \frac{I_L R_f}{\nu_e F} = Q_0 (C_A)_S = \bar{k}_d S_p V_u (C_A)_S \quad \dots (3-28)$$

Donde:

- $Q_0$  = Caudal volumétrico ( $m^3/s$ )
- $(C_A)_E$  = Concentración del ion A a la entrada ( $mol / m^3$ )
- $(C_A)_S$  = Concentración del ion A a la salida ( $mol / m^3$ )
- $I_L$  = Intensidad de corriente límite total (A)
- $R_f$  = Rendimiento faradáico
- $\nu_e$  = Número de electrones transferidos (equivalente / mol)
- $F$  = Número de Faraday ( $96487 C / equivalente$ ) [  $1 C = 1 A s$  ]
- $\bar{k}_d$  = Coeficiente global de transferencia de materia (m/s)
- $S_p$  = Superficie específica de electrodo ( $m^2/m^3$ )
- $V_u$  = Volumen útil ( $m^3$ )

El rendimiento faradáico,  $R_f$ , es la fracción de la corriente que se utiliza efectivamente para llevar a cabo la reacción, estando acotado entre cero y uno ( $0 \leq R_f \leq 1$ ). La fracción faltante se pierde en reacciones secundarias, formación de gases, etc. Cuando  $R_f$  es uno ( $R_f = 1$ ), se está en condiciones de corriente límite, es decir, que toda la corriente se utiliza para que A se transforme en B (caso ideal).

La ecuación (3-28) puede ser agrupada en términos de producción experimental y producción teórica de la siguiente forma:

$$Q_0 [(C_A)_E - (C_A)_S] = \bar{k}_d S_p V_u (C_A)_S = \frac{I_L R_f}{\nu_e F} \quad \dots (3-29)$$

El término izquierdo de la ecuación (3-29) representa la producción experimental, mientras que el término derecho corresponde a la producción teórica. El término central involucra variables como el volumen útil  $V_u$ , y la superficie específica  $S_p$ . Estas variables presentan un grado mayor de dificultad respecto al método experimental para poder ser evaluadas. Por tal motivo el balance de materia se representa por medio de la ecuación (3-30).

Esta ecuación nos permite conocer tanto la producción experimental como la producción teórica en términos de variables que pueden ser evaluadas más fácilmente.

$$Q_o [(C_A)_E - (C_A)_s] = \frac{I_L R_f}{v_e F} \quad \dots(3-30)$$

Donde:

$$Q_o = \frac{V}{t_{op}} \quad \dots(3-31)$$

V = Volumen de la solución (m<sup>3</sup>)

t<sub>op</sub> = Tiempo de operación del reactor (s)

La intensidad de corriente I, es calculada con la ecuación (3-32) considerando condiciones de corriente límite.

$$I_L = i_L A_e \quad \dots (3-32)$$

Donde:

i<sub>L</sub> = Densidad de corriente límite (A/m<sup>2</sup>)

A<sub>e</sub> = Area del electrodo (m<sup>2</sup>)

$$i_L = v_e F \bar{k}_d (C_A)_\infty \quad \dots(3-33)$$

(C<sub>A</sub>)<sub>∞</sub> = Concentración del electrolito en el seno de la solución (mol/m<sup>3</sup>)

Para conocer el rendimiento faradáico de la reacción se recurre a la siguiente expresión:

$$R_f = \frac{\text{Producción experimental}}{\text{Producción teórica}} \quad \dots(3-34)$$

También existen números adimensionales que describen el comportamiento de la transferencia de materia en función de variables como la frecuencia y amplitud de pulsación. Tal es el caso del número adimensional  $\alpha$ , este número predice que la transferencia de masa óptima se alcanza cuando su valor se encuentra entre 10 y 20. O bien, hace manifiesta la importancia de la velocidad de la pulsación con relación a la velocidad media del fluido.

$$\alpha = \frac{4 a f}{U_0} \quad \dots(3-35)$$

Para que pueda tener lugar una inversión de velocidad debido a la alta o baja velocidad del fluido en la celda,  $\alpha$  debe ser superior a la unidad.

El balance térmico no se presenta, debido a que los cambios en la presión y temperatura, en la mayoría de los casos, no son representativos, por lo que se pueden despreciar. Asimismo, la mayoría de las reacciones electroquímicas se llevan a cabo a presión y temperatura ambiente.

El diagrama del Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P) de configuración axial que se construirá se representa en la figura III-12.

### 3.5 Usos, Aplicaciones, Ventajas y Desventajas de los E3P

Las deficiencias en los reactores que operan hoy en día conducen a una conversión incompleta de la materia base y trae como consecuencia la formación de subproductos. Estos subproductos incrementan intensamente las etapas de separación y reciclaje, acompañados de mayores gastos de energía para obtener el producto de interés. Los E3P fueron creados para reducir lo más posible estas deficiencias, haciéndolos equipos económicos y eficientes.

### **3.5.1 Usos y Aplicaciones**

- Sus principales aplicaciones se encuentran en la recuperación de metales pesados (zinc, cobre, oro, plata, cromo, entre otros).
- Se utilizan en la destrucción de sustancias tóxicas contenidas en los efluentes, por ejemplo agroquímicos, a través de oxidación y reducción parcial de estos compuestos.
- Actualmente se utiliza mucho en tratamiento de soluciones de metales valiosos como lo es la plata en la industria de la fotografía o el oro en la industria de la joyería.

### **3.5.2 Ventajas**

- En los reactores electroquímicos, la transferencia de masa entre un fluido y los electrodos se incrementa a medida que la superficie de intercambio presenta un área mayor, el electrodo de volumen, hasta hoy día, es el que mejor cumple con este requisito debido a que se trabaja en tres dimensiones.
- La forma compacta de este reactor puede reducir la caída de potencial a medida que se reduce la distancia a través de la cual la corriente fluye.
- Permite una operación con un mínimo de reacciones secundarias, debido a que el control de la reacción principal es proporcionado por el potencial específico de cada proceso.

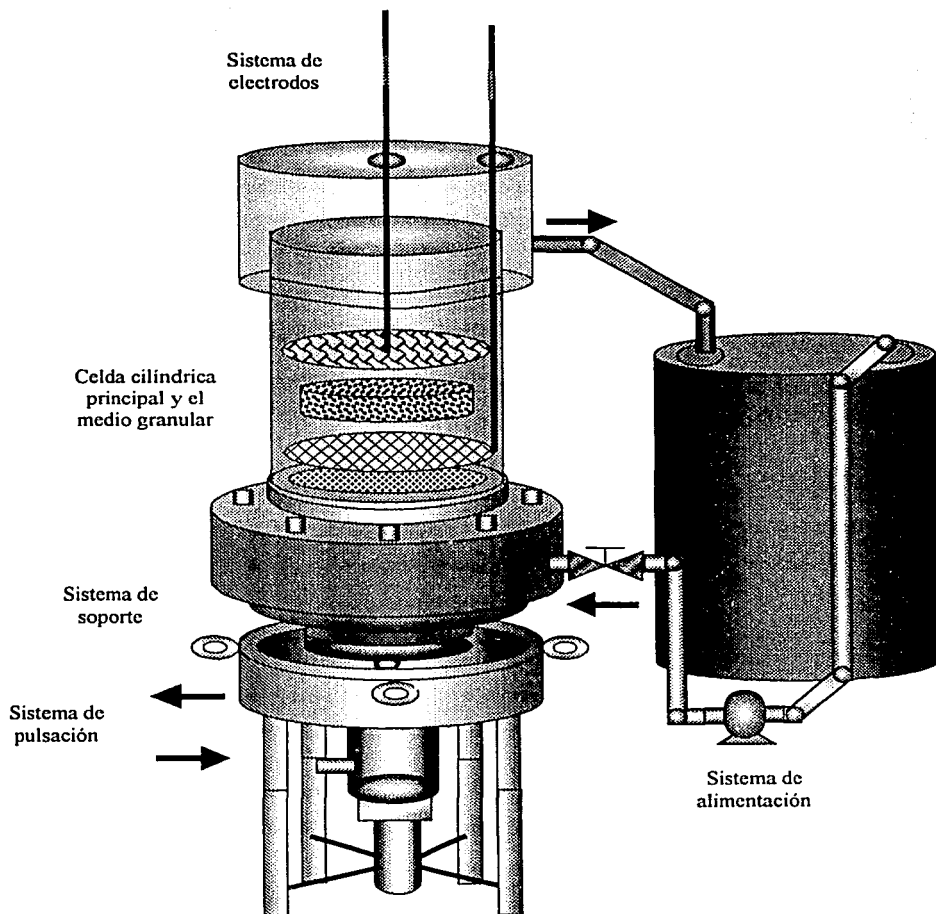


Figura III-12: Diagrama del E3P de configuración axial previo a su construcción.

- Pueden utilizarse disoluciones de baja concentración, obteniéndose altos rendimientos, destrucción de sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas dependiendo el proceso.

### 3.5.3 Desventajas

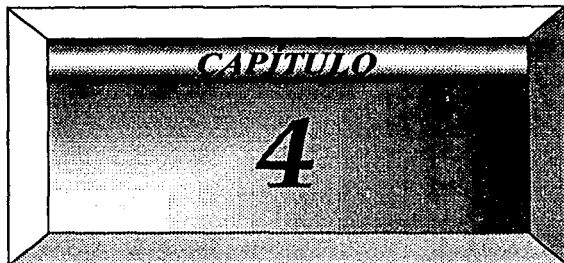
- La rapidez de reacción puede ser lenta, por lo que es recomendable en este tipo de equipos, el uso de tiempos de residencia hidráulica lo suficientemente altos para permitir la conversión deseada.
- La elección de la geometría del electrodo está en función del procedimiento electroquímico propio del proceso.

### 3.6 Conclusión

Dentro del diseño de equipos industriales se hace necesaria la participación de múltiples áreas del conocimientos, no sólo de aquella para la cual se desarrolla el proyecto, es decir, se tiene que ser multidisciplinario para cumplir con todos los requerimientos y normativas cada día más estrictas que son necesarias para encontrar una adecuada integración del equipo al proceso y que esta acción no desemboque en efectos secundarios que puedan ocasionar daños al personal y al medio ambiente. Por tal motivo, el contar con un algoritmo que permita conocer las variables principales durante la operación resulta indispensable para tomar las decisiones pertinentes que aseguren una mayor seguridad, eficiencia y control del proceso.

En el capítulo 4, se describen los criterios de selección del material del reactor, la etapa de construcción y las condiciones en las cuales el reactor se pondrá en operación para realizar las correspondientes pruebas hidráulicas.





***CONSTRUCCIÓN, ARRANQUE Y  
OPERACIÓN DEL E3P***

## CAPÍTULO 4 CONSTRUCCIÓN, ARRANQUE Y OPERACIÓN DEL E3P

### 4.1 Introducción

La construcción y puesta en marcha de equipos o plantas pilotos dentro de la industria química ha representado uno de los mayores retos dentro de la fase de un proyecto, debido a que en esta etapa se requiere de organización y clasificación de la información previamente seleccionada como lo es:

- Las bases y criterios de diseño
- La tecnología a emplear
- Descripción del proceso
- Lista preliminar de equipo
- Suministros de materia prima y material de construcción
- Los balances de materia y energía
- Servicios auxiliares
- Diagramas de flujo de proceso
- Diagramas de tubería e instrumentación
- Localización de los equipos
- Filosofía de operación

entre muchas otras.

Aunado a esto se requiere de una buena administración del proyecto para definir el conjunto de actividades encaminadas a balancear los costos y garantizar la calidad del trabajo realizado, todo lo anterior en un lapso definido de tiempo.

Actividades como la planeación, la organización, la ejecución, el control y el seguimiento determinan el buen o mal resultado que se tenga en el proyecto.

## **4.2 Construcción del E3P**

Una vez concluida la etapa del proyecto ejecutivo, prosigue la etapa de construcción del reactor, la cual comprende tanto la construcción e instalación, como las pruebas de funcionalidad de los equipos empleados en el proceso, estas pruebas son previas al arranque de operación. La planeación de la construcción, se llevó a cabo en función de la información recabada previa y la definida en el presente trabajo. Los materiales de construcción por una parte fueron suministrados por proveedores previamente seleccionados, los cuales ofrecieron materiales disponibles en el mercado, para aquel material no comercial se recurrió al diseño previo de las piezas para su construcción en particular.

### **4.2.1 Las Columnas de Acrílico**

Estas columnas forman parte del sistema de desbordamiento y la celda cilíndrica principal de reacción. Estas fueron construidas de acrílico cristal con la finalidad de proporcionar una visión clara del comportamiento del fluido y los electrodos en su interior durante la reacción electroquímica.

Estas piezas son especiales debido a que en el mercado no se cuenta con material de especificaciones similares. Estas fueron solicitadas a construir con un diseñador especialista en el manejo de este tipo de material. Primeramente se desarrollaron las bases y criterios de diseño de las piezas para posteriormente dar al constructor el documento que serviría de guía en la ejecución de su tarea.

Las piezas fueron unidas con pegamento especial para acrílico, el cual provee un sellado hermético. Lo anterior con la finalidad de evitar derrames que puedan ocasionar accidentes cuando se encuentre en operación.

#### 4.2.2 Soporte Mecánico y la Membrana Deformable

Las bridas de PVC industriales de 30.5 cm son piezas comerciales así como los tornillos y arandelas de presión de acero inoxidable, este material es de fácil adquisición. No es así con la base de la celda, que al igual que las columnas de acrílico se tuvo que recurrir a un diseño previo para su construcción. Esta pieza fue elaborada a partir de solera, ángulo y rondanas de acero inoxidable por una casa dedicada a la fabricación de artículos metálicos. Las uniones entre estas piezas fueron realizadas con soldadura para acero inoxidable e inspeccionadas por personal de la misma empresa. La razón del uso de este material es proporcionar mayor resistencia contra la acción de la corrosión y proteger la estructura en dado caso que opere con fluidos corrosivos.

La base de las columnas de acrílico se encuentra adherida a la boquilla de la brida superior mediante 8 tornillos que se introducen en la pared de la brida (figura IV-1). Para proporcionar mayor resistencia en la unión y hermeticidad, se colocó pegamento para PVC entre ambas piezas.

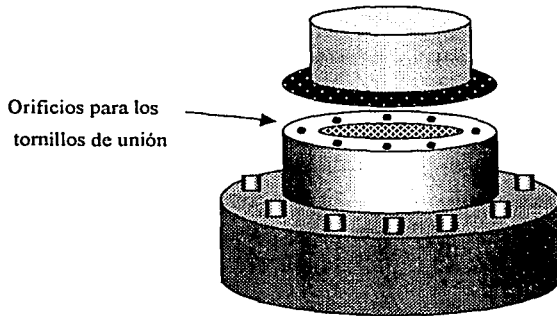


Figura IV-1: Acoplamiento de la columna de acrílico a la brida de PVC.

Entre ambas bridas se colocó la membrana deformable de neopreno así como dos empaques del mismo material, todos diseñados a la medida del diámetro externo de la brida. Las perforaciones para el libre paso de los tornillos de unión de las bridas a través de la membrana y los empaques fueron realizadas con un diámetro de 2.54 cm (figura IV-2).

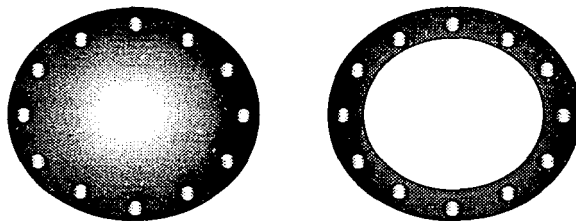


Figura IV-2: Perforaciones de la membrana y los empaques.

#### 4.2.3 Fabricación de los Electrodo

Los electrodos como se mencionó en el capítulo tres están constituidos de diversos materiales: el ánodo es de una malla de DOX® (una aleación Ni-Co-B), el cátodo lo constituye tanto una malla de acero inoxidable como el lecho poroso que es de grafito de 3 mm de diámetro promedio. Los elementos metálicos fueron diseñados previamente ya que son piezas especiales en la construcción del reactor, estos fueron elaborados con personal de un taller de soldadura, al que se le indicó las características especiales de dichas piezas.

Características como:

- Dimensiones (diámetro externo, altura, espesor)
- Forma geométrica de los electrodos

- Ubicación de la barra redonda de alimentación de corriente
- Recubrimiento de las barras
- Unión de ambas mallas a la estructura metálica del cátodo y ánodo respectivamente.

Para la obtención del medio granular se requirió de una serie de actividades las cuales consistieron en:

- El grafito fue suministrado por Comisión Federal de Electricidad por medio del departamento de Ingeniería Ambiental de la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” en forma de escoria residual de la combustión de los generadores de vapor.
- Las piedras de grafito fueron seleccionadas y posteriormente trituradas en un molino de minerales ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM.
- De esta trituración se obtuvieron varios diámetros de partículas, la acción subsiguiente fue tamizar y clasificar las partículas de acuerdo a su diámetro.
- La etapa de trituración genera polvo que contamina tanto a las partículas como al medio ambiente en el que trabajan los operadores y es necesario el uso de equipo de seguridad en el proceso. Las partículas a utilizar se lavaron con agua para eliminar en lo máximo posible los contaminantes que presentaban en su superficie.
- El grafito, una vez limpio y seco, se le realizaron diversas pruebas físicas como son características de las partículas, la medición de su masa, volumen y superficie específica que es información necesaria para conocer la transferencia de masa en su superficie.

El medio granular está en contacto con el cátodo que junto con el ánodo se encuentran en el interior de la celda. Cada elemento está fijo por medio de unas pinzas de Mohr que se encuentran en el extremo superior de la barra conductora, las pinzas descansan en la tapa de la columna de acrílico.

#### 4.2.4 Acoplamiento del Sistema de Compresión y Pulsación Neumática

El sistema de compresión está constituido por un compresor cuyo contenedor de aire es de 108 L de capacidad, el motor presenta 2 HP de potencia, un cabezal con dos pistones, puede ser operado en forma monofásica o trifásica, presenta un silenciador o eliminador de ruido y opera a una presión máxima de 10 kg/cm<sup>2</sup>.

El aire comprimido proveniente del compresor alimenta al sistema de pulsación neumática, este último es un sistema fabricado por la compañía FESTO PNEUMATIC® el cual consiste básicamente en:

- Un controlador neumático que permite establecer la presión mínima de aire entregada al pistón que está en función del peso de la columna de fluido que tendrá que impulsar. Para este caso en particular la presión de operación fue de 6 kg/cm<sup>2</sup>.
- El interruptor de arranque-paro del pistón, en cuyo sistema se encuentran dos silenciadores.
- El pistón neumático presenta un disco de impulso en la parte superior del vástago de 15 cm de diámetro, dos sensores magnéticos en los rieles de deslizamiento del cuerpo del pistón cuya función es modificar la amplitud a de operación mediante una llave Allen de 2.3 mm. Los sensores pueden desplazarse en un intervalo de 2 a 15 cm. Presenta también dos válvulas integradas al cuerpo del pistón, una en la parte superior y otra en la inferior que permiten modificar la frecuencia de pulsación  $f$  mediante un desarmador pequeño de cabeza plana. Su intervalo de operación se

encuentra entre 0 y 2 Hz (figura IV-3). El valor máximo de la frecuencia de operación para el reactor electroquímico será de 0.5 Hz.

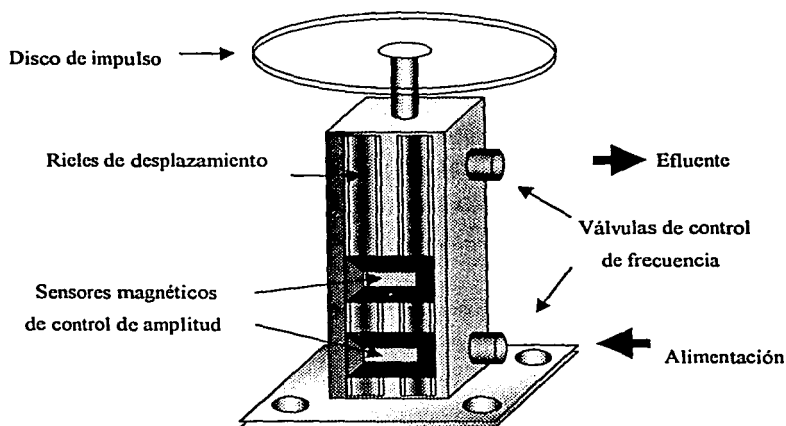


Figura IV-3: Descripción del pistón neumático.

- El sistema de desfogeo es donde el aire comprimido, una vez empleado por el pistón, desaloja el sistema neumático. Presenta también dos eliminadores de ruido.
- El sistema de tubería flexible que permiten unir el sistema de compresión con el neumático y distribuir el aire comprimido a todos los componentes. Este está formado por manguera de polietileno "Poliflow" de 6.3 mm y 7.9 mm de diámetro externo.

Una vez cerrado el circuito el sistema se encuentra listo para operar, solo es necesario accionar el interruptor para comenzar la pulsación.



#### 4.2.5 La Alimentación del Fluido

El sistema de alimentación comienza en un contenedor cilíndrico de polietileno de 200 L donde se concentra el fluido que sirve como alimentación al reactor.

En el interior del tanque se encuentra un tubo de PVC ced. 80 de 12.7 mm de diámetro externo colocado en forma vertical, en su extremo superior y fuera del tanque un codo de 90° está adherido a un adaptador hembra y este a su vez a una espiga de 12.7 mm de PVC ced. 80 que se une al tubo de precisión Tygon® Lab 82 de 12.7 mm de diámetro interno. Esta última unión se realiza mediante la introducción de la espiga al tubo, siendo reforzada por una abrazadera de 12.7 mm en el exterior del tubo (figura IV-4).

El tubo de precisión corresponde a la bomba peristáltica modelo 07591-00, con cabezal modelo U-77601-10, marca Masterflex® Industrial/Process.

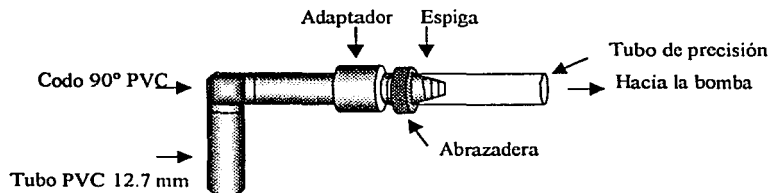


Figura IV-4: Representación de la unión de las conexiones de PVC al sistema de bombeo.

La bomba presenta su propio sistema de control para regular el flujo de alimentación así como la dirección de este, permitiendo introducirlo o desalojarlo de la celda. Consiste en un interruptor de encendido y una perilla giratoria graduada la cual se encuentra adaptada a un potenciómetro electrónico que incrementa las revoluciones por minuto del motor de la bomba y por ende el flujo hacia el reactor.

Una vez que el fluido a pasado por los rodillos de la bomba peristáltica, el tubo de precisión se une a una serie de conexiones hidráulicas cuyo orden es el siguiente:

Una espiga de 12.7 mm con abrazadera externa, posteriormente a una reducción Bushing de 19 mm a 12.7 mm, un adaptador hembra de 19 mm, un codo de 90° de 19 mm, una válvula de bola de 19 mm y finalmente a un tramo de tubo de 19 mm que une al sistema con la brida superior. Todo el material descrito es de PVC ced. 80 (figura IV-5).

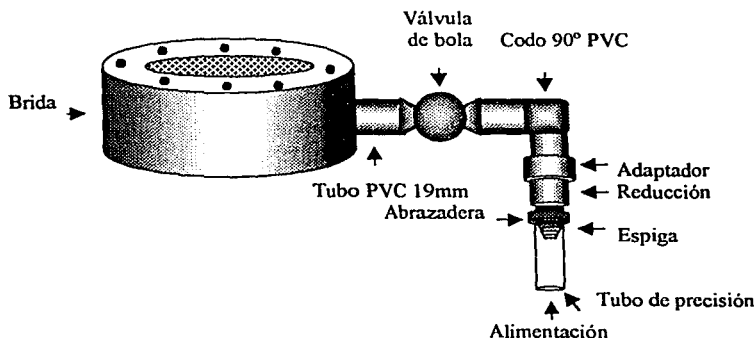


Figura IV-5: Representación de la unión de las conexiones de PVC a la brida superior.

Cabe hacer mención que todo el equipo que conforma este sistema es de adquisición comercial por lo que no se tuvo que realizar ninguna tarea especial para poder adquirirlo.

#### 4.2.6 Alimentación de Corriente Eléctrica

La alimentación de corriente eléctrica se lleva a cabo mediante dos cables de cobre forrados calibre 12. En uno de sus extremos presentan caímanes que presionan las barras redondas de los electrodos para distribuir la corriente a través de ellos. En los extremos contrarios se encuentran conectados a una fuente de poder marca Hewlett Packard® modelo 6439-B DC Power Supply que puede operar en el intervalo de 0 a 15 A y 0 a 60 V. Esta fuente de poder presenta un regulador de intensidad de corriente (figura IV-6). El equipo fue proporcionado por el Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM.

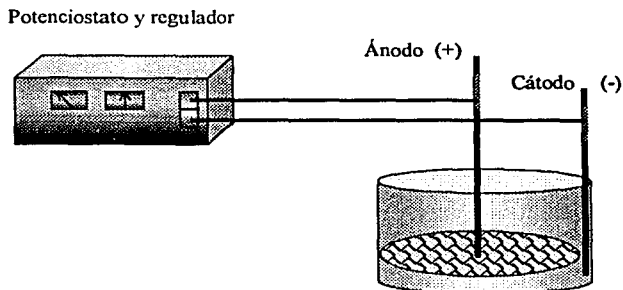


Figura IV-6: Alimentación de corriente eléctrica a la celda.

#### 4.3 Pruebas Hidráulicas de Hermeticidad

Una vez culminada la etapa de construcción del E3P fue necesario la realización de pruebas de hermeticidad para garantizar que no presentara fugas la celda y provocar un escape del fluido cuando se encuentre en operación el reactor.

Esta actividad se llevó a cabo mediante el llenado de la celda con agua por medio de la bomba peristáltica, cuando una fuga era detectada se proseguía a realizar una marca de la zona afectada para posteriormente cuando la celda era desalojada la fuga era sellada con pegamento especial para acrílico. Después de 24 horas se realizaba otra prueba. Esta experiencia se repitió cinco veces.

#### **4.4 Inicio de Operaciones del E3P**

Concluidas las pruebas de hermeticidad se realizó una primera experiencia con el reactor, utilizando como fluido de operación agua cruda.

##### **4.4.1 Secuencia Preliminar a la Operación**

Los pasos preliminares antes del arranque se describen a continuación:

- Verificar que la celda esté tapada y que todos los equipos estén correctamente conectados a las tomas de corriente y apagados.
- La manguera de precisión de la bomba debe estar conectada a sus respectivas conexiones antes de encender la bomba y verificar que la perilla del controlador de la misma se encuentre en cero.
- Asegurar que la válvula de compuerta del compresor esté cerrada.
- El interruptor del pistón neumático deberá encontrarse apagado.
- La válvula de bola deberá estar abierta para permitir la alimentación de fluido a la celda.

- La fuente de poder permanecerá apagada mientras se revisa que las conexiones de alimentación de corriente eléctrica estén conectadas a su electrodo correspondiente. El ánodo (al centro) a la polaridad positiva y el cátodo (al extremo) a la negativa, así como las perillas que modifican el voltaje y el amperaje deberán permanecer en cero.

Posterior a la revisión previa se continúa con la etapa de inicio de operaciones.

#### 4.4.2 Etapa de Arranque

- Conectar y encender el compresor y dejarlo trabajar hasta alcanzar una presión entre 6.5 y 8.5 kg/cm<sup>2</sup>.
- Conectar y accionar el interruptor de la bomba en el sentido de la alimentación del fluido y girar la perilla hasta alcanzar el flujo deseado (Figura IV-7).
- Abrir la válvula de compuerta del aire comprimido.
- Ajustar el control neumático del pistón a 6 kg/cm<sup>2</sup> girando la perilla hacia la derecha para incrementar este valor.
- Accionar el interruptor del pistón para que comience la pulsación.
- Ajustar la frecuencia  $f$  de acuerdo a las condiciones a las que se desee operar, abriendo o cerrando las válvulas de control de frecuencia.
- Para modificar la amplitud  $a$  de movimiento del pistón, ajustar los sensores magnéticos acercándolos o alejándolos entre sí, procurando que estos no salgan del riel de desplazamiento.

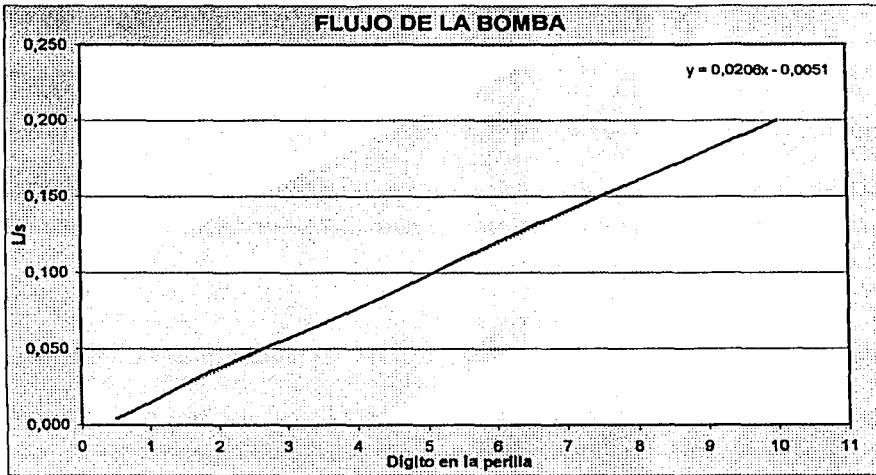


Figura IV-7: Curva del flujo de alimentación proporcionado por la bomba.

- Conectar y encender la fuente de poder, ajustar las perillas a la configuración de amperaje constante y voltaje variable, esto se realiza girando la perilla de amperaje hacia la izquierda hasta ubicarse cerca del valor deseado posteriormente girar la perilla de voltaje hasta que el valor de amperaje no varíe con las pulsaciones del pistón.

#### 4.4.3 Etapa de Paro

La etapa de paro de operación es básicamente la misma que la de arranque, solamente que en sentido inverso. Estos se resumen:

- Llevar el amperaje y el voltaje a cero para apagar y desconectar la fuente de poder.
- Colocar el interruptor del pistón en posición de apagado.
- Cerrar la válvula de compuerta de aire comprimido y desconectar el compresor.
- Si se desea regresar el fluido contenido en la celda al tanque, accionar el interruptor de la bomba en sentido contrario una vez concluida esta acción apagar y desconectar la bomba.

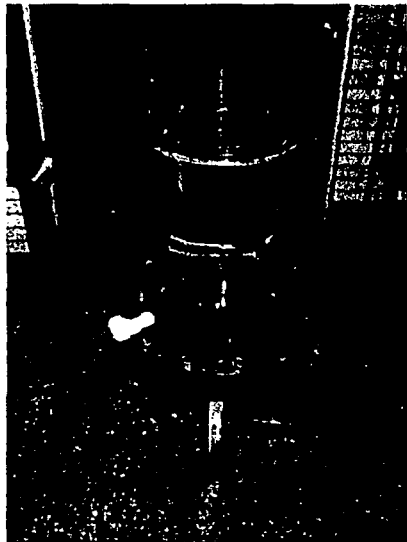
#### **4.5 Recomendaciones de Operación y Mantenimiento**

- Disminuir lo máximo posible la distancia entre electrodos para evitar caídas de potencial debido a pérdida por resistencia del medio u ohmica.
- Tratar que el tiempo del movimiento ascendente y descendente de la columna de fluido en la celda presenten valores similares.
- Es recomendable que la frecuencia de operación del pistón se encuentre en el intervalo de 0 a 0.6 Hz, y la amplitud entre 2 y 10 cm.
- Procurar operar con un flujo de alimentación dentro del intervalo de 0.05 a 0.175 L/s para esta celda en particular. Es recomendable apegarse al limite inferior debido a que el tiempo de residencia se incrementa y los efectos en la disminución de turbulencia no son determinantes para afectar la transferencia de masa.
- Antes de operar procurar utilizar el medio granular lo más limpio y selecto posible para evitar bajos rendimientos por impurezas que intervengan en la reacción de interés.

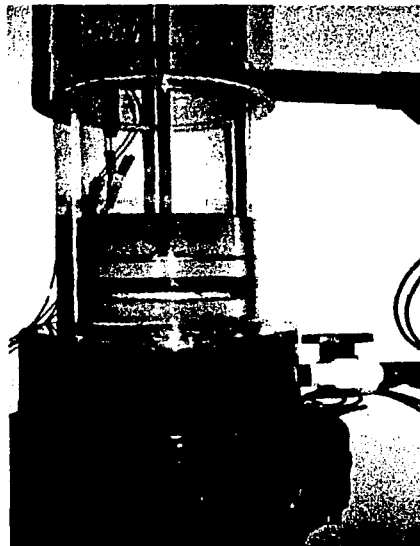
- Después de cada operación regresar el fluido al tanque contenedor, no dejarlo dentro de la celda ya que podría alterar las características físicas del acrílico de las columnas.
- Procurar mantener siempre limpio el equipo después de cada operación y cuando no se encuentre en funcionamiento.
- Colocar aceite en el cilindro anexo al controlador del pistón para su lubricación y correcto funcionamiento.
- Mantener el nivel de aceite del compresor al centro del visor, que se encuentra colocado en la parte posterior del cárter y cambiarse cada dos meses si se ha tenido operación constante.
- No adicionar aceite al compresor cuando éste se encuentra en movimiento.
- Cuando se opere con el reactor utilizar equipo de seguridad como bata, gafas y guantes de látex.



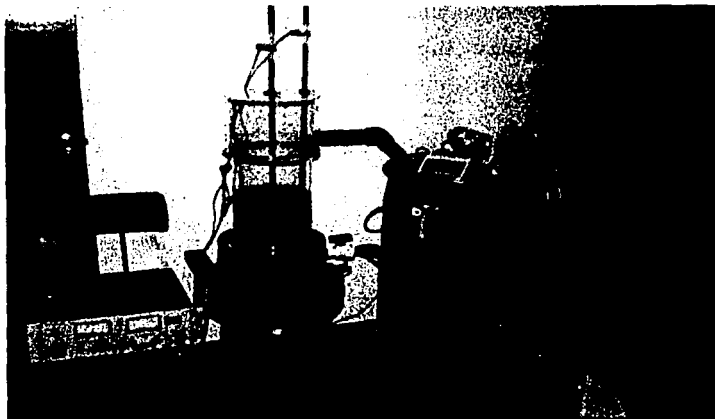
4.6 Galería Fotográfica de la Etapa de Construcción



(a)



b)



c)

*Figura IV-8:* Material fotográfico de la etapa de la etapa de construcción

a) Acoplamiento de las columnas de acrílico al sistema de soporte.

b) Realización de pruebas hidráulicas y adaptación de los electrodos.

c) Representación de todos los sistemas acoplados al E3P.

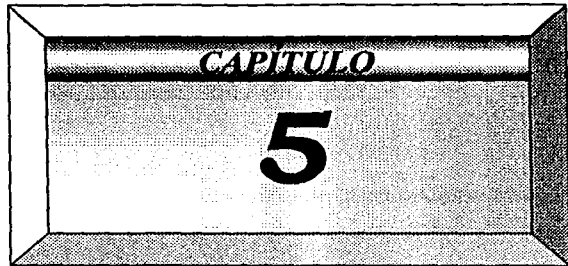
#### 4.7 Conclusión

Dentro de cada proceso es necesario estudiar detenidamente el diseño y la construcción de los equipos que intervienen en él, debido a que generalmente son particulares y desempeñan una función específica. Para el caso de esta celda, se ha tratado de guardar un ambiente accesible para el operador, enfocado a que se familiarice rápidamente con su funcionamiento y control.

El E3P axial fue construido con la visión de facilitar la posibilidad de ampliación o de modificación del equipo ya que es totalmente desmontable, tanto en el sistema de reacción

como en el de soporte y alimentación. Esta configuración permite llevar a cabo mantenimiento mayor a la celda cuando así lo requiera, incluso se podría realizar la adaptación de un software para la supervisión y control automatizado, disponiéndolo así a trabajar bajo condiciones más estrictas de seguridad cuando se utilicen sustancias tóxicas o corrosivas.

En el capítulo 5 se expone la aplicación que se le dio al reactor, la serie de experiencias llevadas a cabo para poder realizar un análisis de las principales variables que intervienen en la operación y sugerencias que pueden ser tomadas en cuenta para lograr una mayor eficiencia.



***EXPERIMENTACIÓN CON EL E3P,  
APLICACIÓN A LA  
RECUPERACIÓN DEL ZINC***

---

## CAPÍTULO 5      EXPERIMENTACIÓN CON EL E3P, APLICACIÓN A LA RECUPERACIÓN DEL ZINC

### 5.1 Introducción

Una vez terminada la etapa de construcción del reactor y las pruebas hidráulicas, se continúa con la etapa experimental en la cual se observa el comportamiento real del E3P y se realizan mediciones cuantitativas del mismo. Esta operación se lleva a cabo mediante la recuperación electroquímica de un metal, para este estudio en particular, se ha elegido al zinc como metal a recuperar.

La disponibilidad de metales nativos, es muy variable, no existe un método único para la extracción de todos los metales de sus minerales, aunque por lo general se requieren algunas operaciones fundamentales, como la concentración de los minerales, su tostación, reducción y refinación etc. En el campo de la Ingeniería Electroquímica esta operación unitaria se puede llevar a cabo mediante una reacción electrolítica teniendo la sal del metal en solución y las condiciones de reacción adecuadas.

### 5.2 ¿Por Qué Recuperar Zinc?

Por un lado es debido a los altos costos de extracción de este metal a partir de los respectivos minerales y por la otra el cuidado del medio ambiente.

Con lo que respecta a la parte ambiental, el 60% de las emisiones de zinc y sus compuestos derivados los genera la industria metálica básica. Cerca del 50% de los compuestos derivados de este metal son puestos en vertederos en el interior del predio de las plantas industriales y la otra mitad se envía a los conductos de drenaje o a disposición del suelo fuera de este sitio, sin un tratamiento previo para la recuperación de los metales provocando un desequilibrio en el ambiente.

### 5.2.1 Generalidades

El zinc es uno de los elementos menos comunes en la corteza terrestre y se estima que su proporción se encuentra entre 0.0005 y 0.02 %. Ocupa el lugar 25 en orden de abundancia entre los elementos. Se encuentra en la naturaleza como silicatos de zinc, blenda, marmatita entre otros. El zinc metálico es un metal brillante blanco azulado, que en el aire húmedo se transforma pronto en un metal gris. El zinc puro es dúctil y maleable pudiéndose enrollar y tensar, se funde a 420 °C (788 °F) y hierve a 907 °C (1665 °F), es buen conductor del calor y la electricidad y no es ferromagnético.

### 5.2.2 Principales Usos

Los usos más importantes del zinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales:

- **Galvanizado:** Es un método de recubrimiento de una pieza de hierro o acero con una capa de zinc, por inmersión del artículo en zinc fundido.
- **Electrogalvanizado:** El zinc se deposita electrolíticamente sobre el artículo como un baño chapeado.
- **Metalizado:** El artículo es expuesto a zinc en polvo cerca de su punto de fusión o rociándolo con zinc fundido.

El uso extenso del zinc como capa protectora se debe principalmente a su resistencia al desgaste por la acción atmosférica y a la protección dada al acero, estas cualidades se deben a una acción electroquímica preferencial del zinc cuando se expone el hierro o el acero subyacente. El zinc posee un potencial de reducción en condiciones normales de  $-0.76$  V frente a los  $-0.44$  V del hierro, cuando dos metales se encuentran en contacto, el zinc será

atacado preferentemente en cualquier atmósfera o por cualquier reactivo corrosivo y el hierro no será afectado hasta que todo el zinc haya sido consumido.

El sector industrial y de la construcción utilizan cantidades grandes de zinc, principalmente como recubrimientos en las superficies de vigas, el acero de hoja y los paneles de acero del vehículo en la industria del automóvil.

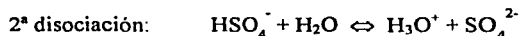
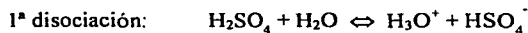
El zinc se combina con otros productos químicos para formar diversos compuestos de zinc, como cloruro, sulfato y acetato de este metal. Otras aplicaciones y usos del zinc y sus compuestos son: baterías, antioxidantes, aleaciones como latón y bronce, pinturas, óxido de zinc en la producción de hules, tintes, agroquímicos, preservadores de la madera, ungüentos, y para los productos labrados en este metal.

### 5.3 Descripción Experimental

La etapa experimental tiene como propósito evaluar el comportamiento y desempeño del E3P y consiste en recuperar zinc metálico a partir de 100 L de solución de sulfato de zinc heptahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) con una concentración inicial de  $C_{Zn0} = 10$  g/L como  $Zn^{2+}$  y un  $pH = 2$ , ajustándolo este último mediante la adición de  $H_2SO_4$  concentrado. La solución fue depositada en el contenedor de 200L. Se llevaron a cabo dos sesiones experimentales tomándose muestras de la solución cada 30 min mediante la succión de una jeringa, posteriormente fueron depositadas en frascos de vidrio de 10 mL. Las condiciones y tiempo de operación se muestran en la tabla V-1 y V-2. Mediante técnicas analíticas que se describen en el apartado 5.3.2, se determinó la concentración de zinc en cada muestra, con la finalidad de trazar la gráfica correspondiente de  $C_{Zn}$  (g/L) vs tiempo (h).

Antes de mostrar la reacción electroquímica presente en el proceso de recuperación del metal, es conveniente destacar la importancia que presenta el  $pH$  de la solución en la sesión experimental.

La potencialidad de los ácidos para ceder protones permite conocer cuales reacciones tienen lugar y cuales no, así como entender el delicado equilibrio entre las especies participantes. La fuerza de los ácidos está determinada precisamente por su capacidad para ceder protones en disoluciones acuosas, así se dice que un ácido es fuerte si más del 50 % está disociado. Los ácidos pueden ser caracterizados como mono, di ó tripróticos, de acuerdo con el número de protones ionizables que poseen. El ácido sulfúrico es un ácido diprótico y se puede ionizar en dos etapas:



En el primer caso la disociación es fuerte, es decir, presenta un alto porcentaje de disociación, mayor al 50 %. En el caso de la segunda reacción, el porcentaje de ionización es menor que el 50 %, por lo que el ión bisulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , es un ácido débil.

Una manera de caracterizar la fuerza de los ácidos débiles es medir la constante de equilibrio para la reacción general.



Donde  $\text{A}^-$  es la base conjugada del ácido HA. La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (5-1)$$

La concentración del  $\text{H}_2\text{O}$  es prácticamente constante, por tal motivo pasa al lado izquierdo para definir la constante de disociación ácida.

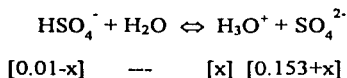


$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (5-2)$$

Mientras mayor sea la constante  $K_a$ , más fuerte será el ácido.

Para el caso de estas experiencias propuestas se ha realizado el siguiente análisis de equilibrio entre especies, para conocer la reacción principal que se llevará a cabo.

Se presenta una solución de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  cuya concentración es 0.153 M ó 10 g/L de  $Zn^{2+}$ , esta concentración es la misma para el caso de los iones sulfato. El pH del medio fue acidificado con ácido sulfúrico hasta alcanzar el valor de 2. La primera disociación del ácido es considerada que se lleva a cabo en su totalidad, debido a que la  $K_{a1}$  es muy grande. El análisis se centra en la segunda disociación cuyo valor de la constante de disociación ácida es  $K_{a2} = 1.2 \cdot 10^{-2}$  (Watty, 1982). La segunda disociación se describe mediante:



Donde.

$x$  = Proporción de reactivo que reacciona a productos.

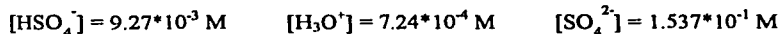
Sustituyendo valores conocidos en la ecuación 5-2 y despejando  $x$  se obtiene:

$$\begin{aligned} 1.2 \cdot 10^{-2} &= \frac{[x][0.153 + x]}{[0.01 - x]} \\ x^2 + 0.165x - 1.2 \cdot 10^{-4} &= 0 \end{aligned}$$

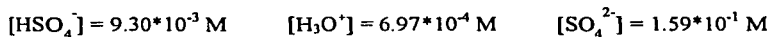
Resolviendo la ecuación cuadrática se obtienen sus correspondientes raíces:

$$x_1 = 7.24 \cdot 10^{-4} \quad x_2 = -1.65 \cdot 10^{-1}$$

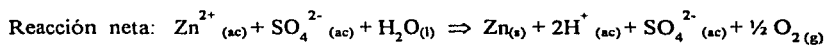
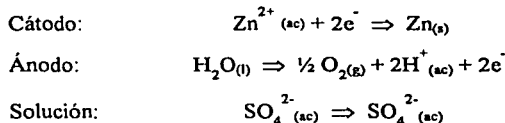
La raíz positiva es tomada en cuenta para realizar los correspondientes cálculos de concentración.



El análisis indica que el 94 % de las especies son iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y solo el 5.6 % son iones  $\text{HSO}_4^-$ . Para el caso de un pH = 1, realizando un análisis similar, se obtienen los siguientes resultados.

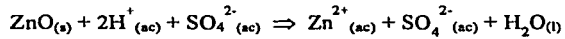


La presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  provenientes de la sal de zinc y de la segunda disociación del ácido sulfúrico predominan en la solución, por tal motivo la reacciones electródicas principales son:



Como puede observarse en la reacción neta, existe producción de iones hidronio  $\text{H}^+$  que acidifican la solución. Este parámetro afectará la operación mediante se acidifique más la solución, es decir, a un pH cercano a cero debido al equilibrio entre especies y como consecuencia la formación del ión bisulfato  $\text{HSO}_4^-$ . Para esta sesión experimental se considera que la concentración de los iones bisulfato  $\text{HSO}_4^-$  es menor a la correspondiente de los iones sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  y que para fines prácticos no afectará la reacción principal.

Si se utilizara óxido de zinc como reactivo, éste se disuelve en el ácido sulfúrico, lo que representa una reacción ácido-base.



Finalmente en la electrolisis total, el  $\text{Zn}^{2+}$  se reduce a zinc metálico y se produce ácido sulfúrico, el ácido se emplea nuevamente en la etapa de la reacción ácido-base, por lo que el pH del sistema se mantiene en un valor prácticamente constante.

### 5.3.1 Condiciones de Operación del E3P para la Recuperación del Zinc

Estas se han apegado tanto a condiciones de operación reales en una planta de proceso, como a experiencias desarrolladas en otros países con este tipo de reactores. Las primeras para apegarse a problemas que vive la industria hoy en día y las segundas como sugerencias en la implementación de esta tecnología que aún no se ha desarrollado en México.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL E3P	
EXPERIENCIA 1	
$P_{op}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	6
$Q_0$ (m <sup>3</sup> /s)	0.00015
$f$ (s <sup>-1</sup> )	0.3
$h_{dp}$ (m)	0.05
pH (unidades)	2

Tabla V-1: Condiciones de operación experimentales experiencia 1.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL E3P	
EXPERIENCIA 2	
$P_{op}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	6
$Q_0$ (m <sup>3</sup> /s)	0.0001
$f$ (s <sup>-1</sup> )	0.3
$h_{dp}$ (m)	0.055
pH (unidades)	1

Tabla V-2: Condiciones de operación experimentales experiencia 2.

Otro aspecto importante que es considerado en la operación de los reactores electroquímicos es la caída de potencial durante la operación, ya que de ella se derivan incrementos en los costos de operación. Esta caída de potencial está descrita por medio de la ecuación 3-6. En ella se encuentra involucrado el potencial termodinámico ó de equilibrio  $\Pi_0$  y un sobrepotencial  $\eta$ , este último en función del sobrepotencial anódico  $\eta_a$ , el sobrepotencial catódico  $|\eta_c|$  y la caída de potencial óhmica  $\Pi_{ohm}$ , que a su vez es afectado principalmente por la separación entre electrodos y la resistencia del medio. El sobrepotencial de celda es descrito de una mejor manera mediante el uso de los diagramas de polarización (figura V-1).

La línea "m" representa la reacción anódica correspondiente al electrodo de DOX® y la línea "n" a la reacción catódica cuyo electrodo es de grafito. Estas líneas derivan del empleo de la ley de Tafel.

$$\eta = a + b \text{Ln} |i| \quad (5-3)$$

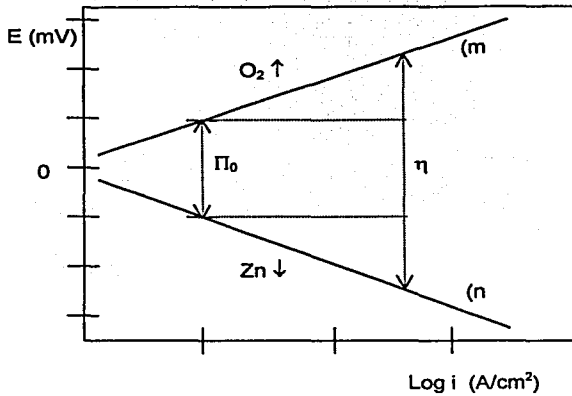


Figura V-1: Representación gráfica cualitativa de la curva de polarización de recuperación de zinc.

Para ambos casos, catódico y anódico,  $\eta$  varía como logaritmo de la densidad de corriente. Las constantes  $a$  y  $b$  involucran a la densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , y al coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  respectivamente. Para los materiales empleados en la construcción de los electrodos del E3P, no se cuenta en la literatura con valores de  $a$  y  $b$  debido a que son materiales nuevos y no se ha profundizado en su estudio.

### 5.3.2 Medición de la Concentración

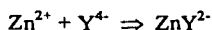
La técnica empleada para la determinación de zinc fue la titulación de la muestra con EDTA o también llamada análisis complejométrico a razón de las propiedades que presenta esta sal hacia los iones metálicos.

La descripción de la técnica se enuncia a continuación:

- Se coloca la solución muestra en un matraz Erlenmeyer de 150 mL; el volumen se lleva a 40 o 50 mL con agua destilada y después de adicionar 20 mL de solución reguladora pH = 10 y dos gotas de indicador eriocromo T, se titula con EDTA 0.1 M calentando la solución a 50-60°C para acelerar la reacción. El indicador producirá en la solución de zinc una coloración roja-vino, la cual no debe ser muy intensa para poder ver con claridad el viraje a color azul; el tinte vino debe haber desaparecido totalmente al terminar la reacción. Cuando se acerca el final de la reacción se debe dejar gotear lentamente la solución valorada agitando bien el líquido titulado (OROZCO, 1985).

La reacción principal y los cálculos correspondientes para la determinación de concentración son:

- El ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) presenta cuatro grupos carboxilo cuyos electrones correspondientes a los hidrógenos, pueden formar ligas covalentes para unirse a un ión metálico. El EDTA es representado como  $Y^{4-}$  y reacciona con los iones divalentes  $M^{2+}$  para formar el complejo  $MY^{2-}$  que presenta una estabilidad mayor. Para el caso particular del zinc se presenta la siguiente reacción:



- La concentración es calculada mediante:

$$[Zn^{2+}] = \frac{(M_{EDTA})(mL_{EDTA})(PM_{Zn})}{mL_{alícuota}} \quad \dots(5-4)$$

Donde:

$[Zn^{2+}]$  = Concentración del metal como  $Zn^{2+}$  (g/L)

$M_{EDTA}$  = Molaridad de EDTA (mol/L)

$mL_{EDTA}$  = Mililitros de solución de EDTA utilizados en la titulación (mL)

$PM_{Zn}$  = Peso molecular del zinc (65.37 g/mol)

$mL_{alícuota}$  = Mililitros de la muestra a titular (mL)

#### 5.4 Cálculo del Rendimiento Faradáico de la Reacción

Para conocer el rendimiento faradáico de la reacción, es necesario seguir un algoritmo de cálculo para facilitar el entendimiento de los fenómenos presentes. Tal algoritmo se presenta a continuación y junto a los cálculos, los datos necesarios para la evaluación de la magnitud correspondiente.

EXPERIENCIA 1	EXPERIENCIA 2
$Q_0 = 0.00015 \text{ m}^3/\text{s}$	$Q_0 = 0.0001 \text{ m}^3/\text{s}$
$f = 0.3 \text{ Hz}$	$f = 0.3 \text{ Hz}$
$h_{dp} = 0.05 \text{ m}$	$h_{dp} = 0.055 \text{ m}$
1.- Cálculo de la amplitud de pulsación $\alpha$ con (3-9)	
$D_m = 0.30 \text{ m}$	$D_d = 0.15 \text{ m}$ $D_{int} = 0.25 \text{ m}$
$\alpha = 0.0210 \text{ m}$	$\alpha = 0.0231 \text{ m}$
2.- Cálculo de la velocidad de alimentación $U_0$ con (3-14)	
$U_0 = 0.00306 \text{ m/s}$	$U_0 = 0.00204 \text{ m/s}$
3.- Cálculo de la velocidad de pulsación ascendente $U^+$ con (3-15)	
$U^+ = 0.0283 \text{ m/s}$	$U^+ = 0.0298 \text{ m/s}$
4.- Cálculo de la velocidad de pulsación descendente $U^-$ con (3-16)	
$ U^-  = 0.0221 \text{ m/s}$	$ U^-  = 0.0257 \text{ m/s}$
5.- Cálculo del número adimensional de Galileo $Ga$ con (3-22)	
$\rho = 1180 \text{ kg/m}^3$	$d_p = 0.003 \text{ m}$ $\mu = 0.0013 \text{ Pa s}$ $g = 9.81 \text{ m/s}^2$
$Ga = 218227.8$	$Ga = 218227.8$

6.- Cálculo del número de masa volumétrica  $M_v$  con (3-23)

$$\rho_p = 1700 \text{ kg/m}^3$$

$$M_v = 0.441$$

$$M_v = 0.441$$

7.- Cálculo del Reynold mínimo de fluidización  $Re_{mf}$  con (3-20)

$$Re_{mf} = 28.97$$

$$Re_{mf} = 28.97$$

8.- Cálculo de la velocidad mínima de fluidización  $U_{mf}$  con (3-21)

$$U_{mf} = 0.0106 \text{ m/s}$$

$$U_{mf} = 0.0106 \text{ m/s}$$

9.- Cálculo del número adimensional de Schmidt  $Sc$  con (3-26)

$$D_A = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{KING, 1980})$$

$$Sc = 579.83$$

$$Sc = 579.83$$

10.- Cálculo del Reynolds de partícula  $Re_p$  con (3-27)

$$Re_p = 60.30$$

$$Re_p = 69.94$$

11.- Cálculo de la porosidad del lecho  $\epsilon$ :

Las partículas de carbón que constituyen el electrodo poroso (cátodo), son no esféricas. Una vez iniciado el depósito del metal sobre las partículas, estas tienden con el tiempo a la forma esférica. Para calcular la porosidad del lecho, en un vaso de precipitados de un volumen total de 1 L ( $V_{total}$ ), se rellenó con partículas de carbón hasta completar ese volumen. A continuación se agregó agua destilada desplazando el aire que se encontraba en los espacios entre las partículas.

El volumen ( $V_f$ ) entre el volumen total ( $V_{total}$ ) corresponde a la porosidad del lecho.

$$\epsilon = \frac{V_f}{V_{total}}$$

El valor obtenido para  $V_f = 0.42$  L, es decir una  $\epsilon = 0.42$

$$\epsilon = 0.42$$

$$\epsilon = 0.42$$

12.- Cálculo del coeficiente global de transferencia de materia  $\bar{k}_d$  con (3-24)

$$(C_A)_\infty = 156.03 \text{ mol/m}^3$$

$$(C_A)_\infty = 152.05 \text{ mol/m}^3$$

$$\bar{k}_d = 5.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$\bar{k}_d = 6.37 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$



13.- Cálculo de la densidad de corriente límite $i_L$ con (3-33)	
$i_L = 1796.4 \text{ A/m}^2$	$i_L = 1920.4 \text{ A/m}^2$
14.- Cálculo del área del electrodo $A_e$ Suponemos que al menos hubo depósito en la superficie del lecho $A_e = \pi r^2$	
$A_e = 0.049 \text{ m}^2$	$A_e = 0.049 \text{ m}^2$
15.- Cálculo de la intensidad de corriente límite $I_L$ de operación con (3-32)	
$I_L = 88.18 \text{ A}$	$I_L = 94.26 \text{ A}$
16.- Cálculo de la producción experimental con (3-30)	
$(C_A)_E = 156.03 \text{ mol/m}^3$ $(C_A)_S = 74.04 \text{ mol/m}^3$ $V = 100 \text{ L}$ $t_{op} = 7.5 \text{ h}$ Producción experimental = 1.093 mol/h	$(C_A)_E = 152.05 \text{ mol/m}^3$ $(C_A)_S = 44.05 \text{ mol/m}^3$ $V = 100 \text{ L}$ $t_{op} = 7 \text{ h}$ Producción experimental = 1.542 mol/h
17.- Cálculo de la producción teórica con (3-30)	
Producción teórica = 1.645 mol/h	Producción teórica = 1.758 mol/h
18.- Cálculo del rendimiento faradáico $R_f$ con (3-34)	
$R_f = 0.664$	$R_f = 0.876$
19.- Cálculo del número adimensional $\alpha$ con (3-35)	
$\alpha = 8.25$	$\alpha = 13.61$

### 5.5 Resultados y Representación Gráfica

Tras las experiencias realizadas y de acuerdo a las condiciones de operación del reactor antes descritas se obtuvieron los resultados de la tabla V-3 y V-4. El reactor operó por un lapso de 7.5 h en la primera corrida y por 7 h en la segunda. Se tomaron 16 y 15 muestras respectivamente incluyendo la de concentración inicial que fue contemplada alrededor de 10 g/L.

CORRIDA 1						
Muestra	Alicuota (mL)	M <sub>EDTA</sub> (mol/L)	mL EDTA	Tiempo (h)	Concentración de Zn (g/L)	
1	5	0,1	7,8	0	10,20	
2	5	0,1	7,7	0,5	10,07	
3	5	0,1	7,4	1	9,67	
4	5	0,1	7,2	1,5	9,41	
5	5	0,1	6,8	2	8,89	
6	5	0,1	6	2,5	7,84	
7	5	0,1	5,4	3	7,06	
8	5	0,1	5,2	3,5	6,80	
9	5	0,1	4,9	4	6,41	
10	5	0,1	4,8	4,5	6,28	
11	5	0,1	4,7	5	6,14	
12	5	0,1	4,3	5,5	5,62	
13	5	0,1	4,2	6	5,49	
14	5	0,1	3,9	6,5	5,10	
15	5	0,1	3,8	7	4,97	
16	5	0,1	3,7	7,5	4,84	

Tabla V-3: Resultados obtenidos de la experiencia 1 con el E3P.

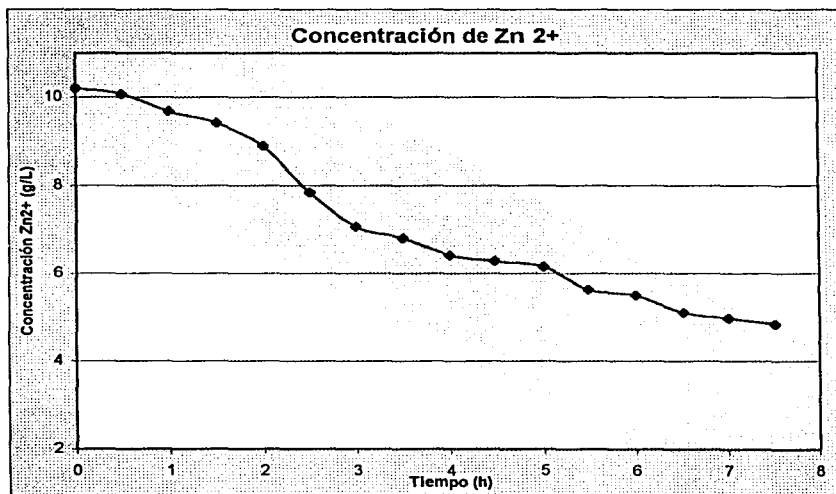


Figura V-2: Representación gráfica de la recuperación de zinc en función del tiempo para la experiencia 1 del E3P.

CORRIDA 2					
Muestra	Alicuota (mL)	M <sub>EDTA</sub> (mol/L)	mL EDTA	Tiempo (h)	Concentración de Zn (g/L)
1	5	0,1	7,6	0	9,94
2	5	0,1	7,3	0,5	9,54
3	5	0,1	6,6	1	8,63
4	5	0,1	5,9	1,5	7,71
5	5	0,1	4,9	2	6,41
6	5	0,1	4,3	2,5	5,62
7	5	0,1	4,1	3	5,36
8	5	0,1	3,7	3,5	4,84
9	5	0,1	3,3	4	4,31
10	5	0,1	3,2	4,5	4,18
11	5	0,1	3	5	3,92
12	5	0,1	2,8	5,5	3,66
13	5	0,1	2,4	6	3,14
14	5	0,1	2,3	6,5	3,01
15	5	0,1	2,2	7	2,88

Tabla V-4: Resultados obtenidos de la experiencia 2 con el E3P.

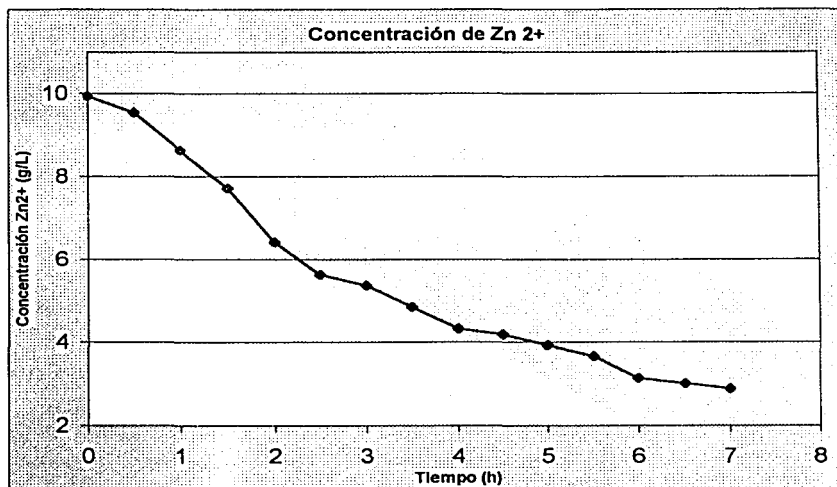


Figura V-3: Representación gráfica de la recuperación de zinc en función del tiempo para la experiencia 2 del E3P.

La concentración de zinc se calculó por medio de la ecuación 5-4. Para cada muestra se realizó el procedimiento experimental descrito en 5.3.2, para ello se tomaron 5 mL de alícuota, se tituló con solución de EDTA 0.1 M y se anotó el volumen ocupado.

## 5.6 Análisis de Resultados

En la tabla de resultados de la experiencia 1 se observa que la concentración final no resultó ser la esperada obteniéndose un rendimiento faradáico  $R_f = 0.664$ . Esto se debió a que el valor absoluto de la velocidad de descenso  $|U|$  fue mucho más pequeña que la velocidad de ascenso  $U^*$ . Igualmente, el tiempo de ascenso del pistón fue mayor al tiempo de descenso. Lo anterior impactó en la velocidad del flujo y en la transferencia de masa. En la segunda experiencia se corrigió igualando los tiempos de ascenso y descenso para mejorar la transferencia de masa.

En la experiencia 2 las condiciones de operación se definieron considerando las observaciones que se realizaron durante el transcurso de la primera obteniendo mejores resultados. El flujo de alimentación se disminuyó para proporcionar un mayor tiempo de residencia y un valor mayor en el coeficiente global de transferencia de masa.

Los cambios realizados anteriormente condujeron a un rendimiento faradáico  $R_f = 0.876$  a partir de una solución con una concentración inicial menor a 10 g/L. Cabe hacer mención que el rendimiento faradáico para la reacción de electrodeposición de zinc a partir de la literatura es de  $R_f = 0.93$ . Se observó que en las primeras 2 h el cambio en la concentración de la solución es menor que posteriormente. Esto se debe a que inicialmente la partícula de carbón es semiconductor y hay menor transferencia de masa. Una vez formada una primera capa de metal, la partícula se vuelve conductora y aumenta la transferencia de materia.

Con lo que respecta al número  $\alpha$  se tiene un valor de 8.25 para la primera experiencia y de 13.61 para la segunda. Esto indica que solamente en la segunda experiencia la magnitud de este número adimensional se encuentra dentro del recomendado, entre 10 y 20.

### 5.7 Conclusiones

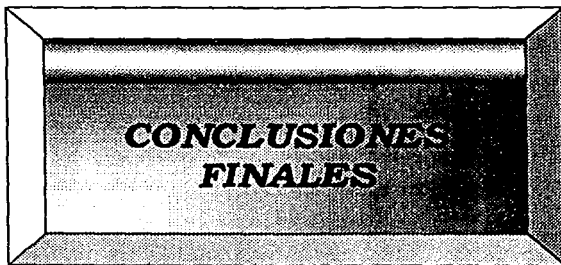
El modelo del E3P de configuración axial fue utilizado para realizar cálculos, evaluar criterios de funcionamiento, detectar las principales variables de operación que afectan la recuperación del metal y proponer alternativas para la puesta en operación de esta tecnología.

El electrodo poroso ha sido utilizado con eficacia para recuperar zinc a partir de la solución que contiene al catión. No sólo este metal puede ser recuperado también puede utilizarse en la recuperación de metales con mayor interés económico como lo es el cobre y la plata.

Una de las causas principales del bajo rendimiento radica en reacciones secundarias como lo es la evolución de hidrógeno que puede hacer al electrodo inoperable. Esta reacción causa tres problemas principales:

- Aumento en el tiempo de operación y como consecuencia mayores consumos de energía eléctrica.
- El constante burbujeo en el fluido ocasiona que reacciones no uniformes aumenten gradualmente, así mismo, la caída de potencial entre electrodos es también mayor.
- La elevación del pH en la superficie del electrodo puede conducir al hidróxido del metal, esta precipitación desactiva o apacigua la superficie del electrodo y bloquea el depósito adicional del metal.

El grado en el cual el hidrógeno interfiere con el retiro eficiente del metal, depende del diseño y de los parámetros de funcionamiento. Las condiciones de operación resultantes deben ser también flexibles, para poder simular problemas existentes, ya sea en el sector industrial o en problemas de tratamiento de efluentes donde pueda ser utilizada esta tecnología.



**CONCLUSIONES  
FINALES**

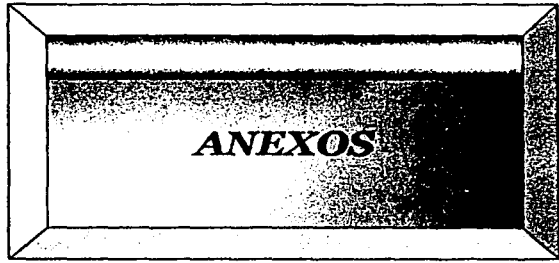
## **CONCLUSIONES FINALES**

En este trabajo se construyó un electrodo percolado pulsado de configuración axial, utilizado los principios fundamentales que gobiernan el transporte de materia en este tipo de reactores, las variables principales que intervienen en su operación así como las secciones que lo constituyen físicamente cumpliendo así con los objetivos establecidos en la fase inicial del proyecto.

Hoy en día se cuenta con las bases tecnológicas básicas necesarias para desarrollar una nueva infraestructura en el reciente laboratorio de Ingeniería Electroquímica. Esto permitirá crear nuevas líneas de investigación en esta área así como el surgimiento de nuevos proyectos de tesis. Los temas por desarrollar son diversos, tal es el caso del incremento de la eficiencia de operación del reactor mediante análisis de optimización, estudio técnico económico de recuperación de metales realizando una comparación con las técnicas tradicionales, construcción de reactores con diversas configuraciones, adaptar la operación a un proceso continuo, utilización de electrodos cuyo material de construcción presente una área activa mayor, incrementar la diversidad de metales recuperados e incluso adaptar esta tecnología en la destrucción de materiales tóxicos en efluentes industriales o en mantos acuíferos contaminados siendo esta tecnología una alternativa contra el combate de la contaminación, etc.

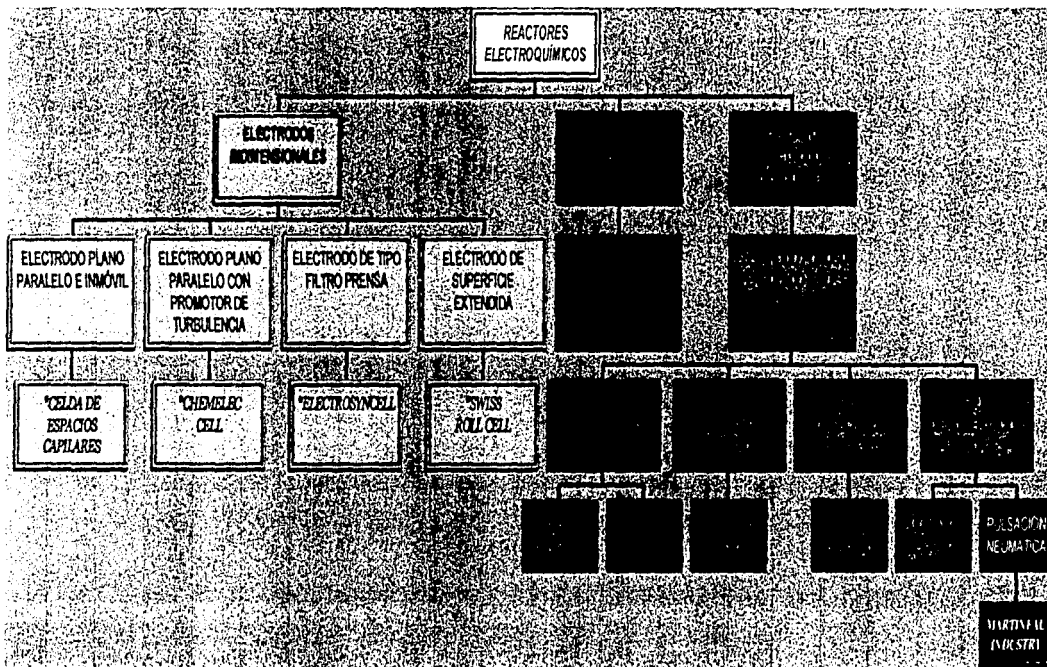
El desarrollo de la tecnología Electroquímica ha ido en aumento debido a su gran campo de aplicación y sobre todo por ser una tecnología limpia la cual presenta un mínimo de residuos secundarios. Esta tecnología es una operación de separación industrial y trata de una tecnología que no requiere de una gran inversión económica para adaptarse a las condiciones reales de proceso. Los gastos mayores serían los derivados por el uso de energía eléctrica y mantenimiento mayor.

Este trabajo no solo representa la creación de infraestructura para el laboratorio de Ingeniería Electroquímica sino que contribuye al desarrollo e investigación de esta área en México.





ANEXO I Clasificación de los Reactores Electroquímicos



**ANEXO II SELECCIÓN DEL MATERIAL DE UN ELECTRODO**

El material de construcción de los electrodos es un aspecto importante a considerar para el buen funcionamiento de la celda debido a que es función del tipo de metal que se desee recuperar, es decir, no es posible recuperar un cierto metal sobre la superficie de un electrodo cuyo material no es el apropiado.

Consideremos una solución que contiene HCl y  $ZnCl_2$ , en la cual las actividades para los iones  $Zn^{2+}$  e  $H^+$  son igual a uno. Se electrolizan empleando un cátodo de platino.

Una vez que comience a desprenderse hidrógeno molecular en el cátodo este se comporta como un electrodo de hidrógeno, la presión del hidrógeno en la vecindad es casi 1 atm y la actividad del  $H^+$  es 1, el potencial del electrodo en la escala convencional es cero si no fluye corriente y un poco menor que cero si esta última si fluye. Como el sobrepotencial del hidrógeno sobre el platino es pequeño, el potencial disminuye lentamente al aumentar la densidad de corriente. Si se desea depositar zinc sobre el electrodo, el potencial debe ser más negativo que el valor del potencial reversible del par  $Zn^{2+}$ -Zn, cuyo valor a condiciones estándar es de -0.763 V. Es evidente que se requiere una alta densidad de corriente para obtener un potencial menor a -0.763 V que haga posible tal operación (figura ANII-1a). La densidad de corriente necesaria es tan grande que desde un punto de vista práctico, no puede depositarse zinc en una superficie de platino.

La electrólisis de esta solución sería totalmente diferente si se empleara un cátodo de plomo. El sobrepotencial de hidrógeno sobre plomo es mucho mayor que sobre platino para cualquier densidad de corriente (figura ANII-1b). Se requiere de una mínima densidad de corriente para lograr que se deposite zinc sobre su superficie. Una vez alcanzado este valor, el potencial no desciende mucho con respecto al aumento de densidad de corriente, debido a que el sobrepotencial para que se deposite este metal en una superficie de plomo es muy pequeño. Cuando el plomo ha sido recubierto con zinc, el electrodo deja de ser de plomo y se transforma en un electrodo de zinc, como el sobrepotencial del hidrógeno sobre este

metal es bastante alto, la forma de la curva es prácticamente la misma que para el plomo (figura ANII-1b).

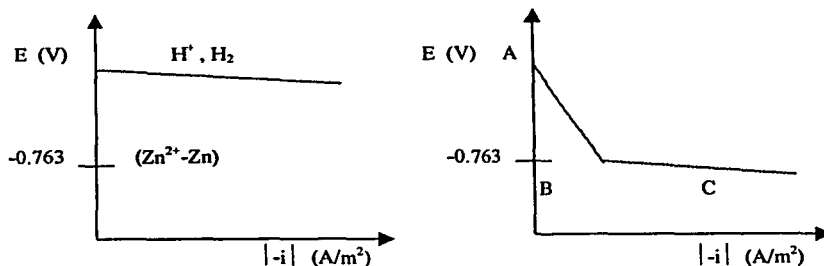


Figura ANII-1: Curvas de corriente-potencial para depósito de zinc.

a) En un electrodo de platino. b) En un electrodo de plomo.

En el punto B, comienza a depositarse zinc, para cualquier punto más allá de B se produce tanto evolución de hidrógeno como depósito de este metal. Analizando más a profundidad este efecto la rapidez de evolución del hidrógeno es  $\tau_B$  y permanece casi constante en la región de B a C, ya que el potencial es prácticamente constante en este intervalo. La rapidez con la que se deposita el metal,  $\tau_M$ , es por tanto:

$$\tau_M = \tau - \tau_B \quad \dots(AII-1)$$

y se incrementa al aumentar  $\tau$ . La fracción de corriente usada para depositar metal es:

$$\frac{\tau_M}{\tau} = 1 - \frac{\tau_B}{\tau} \quad \dots(AII-2)$$

La razón  $\tau_M/\tau$  es la eficacia de corriente para depositar metal. Como  $\tau_B$  es muy pequeña, la eficacia de corriente es casi igual a la unidad para valores altos de  $\tau$ .

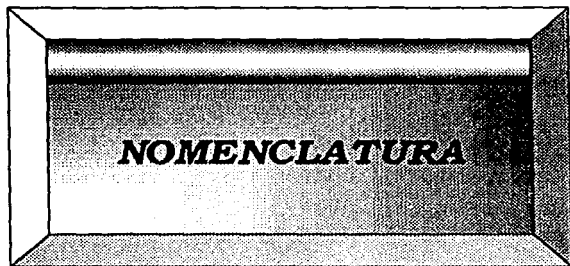
## ANEXO III COSTO DEL REACTOR ELECTROQUIMICO E3P

A continuación se presentan los costos de las partes del equipo electroquímico y de sus servicios. Lo anterior permitirá mostrar el costo global que tuvo la construcción del equipo.

MATERIAL DEL REACTOR ELECTROQUIMICO	COSTO \$ DEL 2001
2 Bridas PVC ced. 80 de 30.5 cm diámetro	2,155.00
1 Tubo PVC ced. 80 de 12.7 mm x 6 m	112.00
1 Tubo PVC ced. 80 de 19 mm x 6 m	138.50
12 Tornillo hexagonal con tuerca y arandela de presión en acero inox. T-304	1,053.50
1 Lámina hule neopreno de 5 mm espesor y empaques de neopreno de 30.5 cm	957.00
1 Base para brida de 30.5 cm en ac. inox.	1,100.50
1 Contenedor de polietileno de 200 L	434.00
1 Columna cilíndrica de laboratorio en acrílico cristal de 5 mm de espesor	4,860.00
1 Pistón neumático con sensor de presión.	8,600.00
1 Válvula de bola PVC ced. 80 de 19 mm	307.00
1 Barra ac. inox. de 9.5 mm de espesor	63.00
1 Manguera 77 B interior de teflón de 12.7 mm de diámetro x 3 m de largo	120.00
1 Malla ac. inox. 6 x 6 de abertura entre hilos	520.00
* Accesorios de unión (codos, niples, pijas, adaptadores, reducciones, espigas, pegamento)	670.00
SUBTOTAL	21,090.50

<b>SERVICIOS</b>	<b>COSTO \$ DEL 2001</b>
1 Compresora de aire, una cabeza con dos pistones. Motor de 2 HP, 1 fase, 127-220 V, 60 Hz Capacidad máxima 11 kg/cm <sup>2</sup> Contenedor para aire de 108 L Trabajo continuo.	7,815.00
<b>TOTAL</b>	<b>\$ 28,905.50</b>

Se considera importante resaltar que el costo de un equipo similar para investigación importado de Francia tendría un costo aproximado de \$ 200,000 pesos. Lo anterior muestra la importancia de este trabajo en la creación de infraestructura propia para el laboratorio de Ingeniería Electroquímica.



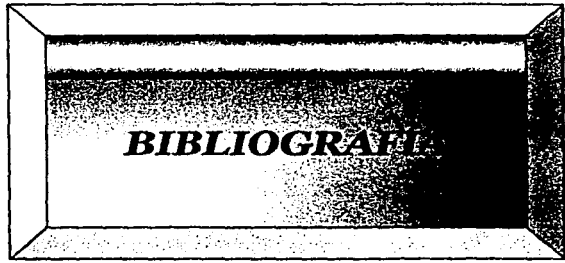
**NOMENCLATURA**

a	Amplitud de pulsación	m
A	Base conjugada del ácido HA	-
A <sub>e</sub>	Área del electrodo	m <sup>2</sup>
C <sub>E</sub>	Concentración del electrolito en la entrada	mol/L
C <sub>S</sub>	Concentración del electrolito en la salida	mol/L
D <sub>λ</sub>	Coefficiente de difusión	m <sup>2</sup> /s
D <sub>d</sub>	Diámetro del disco de impulso	m
D <sub>int</sub>	Diámetro interno de la columna	m
D <sub>m</sub>	Diámetro de la membrana	m
dp	Diámetro medio de las partículas	m
DQO	Demanda Química de Oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L
e <sup>-</sup>	Electrón	-
E3P	Electrodo Poroso Percolado Pulsado	-
EPP	Electrodo Poroso Percolado	-
f	Frecuencia de pulsación	Hz
F	Número de Faraday (96487)	C/eq
fem	Fuerza electromotriz	V
g	Aceleración de la gravedad	m/s <sup>2</sup>
Ga	Número adimensional de Galileo	-
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Representación de los iones hidronio en la disociación	-
HA	Ácido donador de protones	-
h <sub>dp</sub>	Desplazamiento del pistón	m
i <sub>o</sub>	Densidad de corriente de intercambio	A/m <sup>2</sup>
I	Intensidad de corriente	A
i	Densidad de corriente	A/m <sup>2</sup>
i <sub>a</sub>	Densidad de corriente anódica	A/m <sup>2</sup>
i <sub>c</sub>	Densidad de corriente catódica	A/m <sup>2</sup>
i <sub>L</sub>	Densidad de corriente límite	A/m <sup>2</sup>
k <sub>d</sub>	Coefficiente global de transferencia de materia	m/s
K	Constante de equilibrio	-
K <sub>a</sub>	Constante de disociación ácida	-

$M_{EDTA}$	Molaridad de la solución de EDTA	mol/L
$mL_{alícuota}$	Mililitros de la muestra a titular	mL
$mL_{EDTA}$	Mililitros de solución de EDTA utilizados en la titulación	mL
$M_v$	Número de masa volumétrica	-
$N$	Número de gránulos	-
$PM_{Zn}$	Peso molecular del zinc (65.37)	g/mol
$P_{op}$	Presión de operación	kg/cm <sup>2</sup>
ppb	Partes por billón	-
ppm	Partes por millón	-
$Q_0$	Caudal de alimentación	m <sup>3</sup> /s
$Re_{mf}$	Reynolds mínimo de fluidización	-
$Re_p$	Reynolds de partícula	-
$R_f$	Rendimiento faradáico	-
$Sc$	Número adimensional de Schmidt	-
$Sp$	Superficie específica del electrodo	l/m
$T$	Periodo de pulsación	s
$t$	Tiempo	s
$t_{op}$	Tiempo de operación	s
$U$	Velocidad del flujo	m/s
$U^-$	Velocidad de descenso del fluido en la celda	m/s
$U^+$	Velocidad de ascenso del fluido en la celda	m/s
$U_0$	Velocidad de alimentación del fluido	m/s
$U_{int}$	Velocidad intersticial del fluido	m/s
$U_{mf}$	Velocidad mínima de fluidización	m/s
$U_t$	Velocidad terminal	m/s
$V_f$	Volumen de espacio vacío entre gránulos	m <sup>3</sup>
$V_g$	Volumen de gránulos porosos	m <sup>3</sup>
$V_L$	Volumen del líquido desplazado	m <sup>3</sup>
$V_r$	Volumen de la zona de reacción	m <sup>3</sup>
$V_{total}$	Volumen del recipiente para prueba de porosidad	m <sup>3</sup>
$V_u$	Volumen útil	m <sup>3</sup>
$x$	Proporción de reactivo que reacciona a productos	-
$z_L$	Desplazamiento instantáneo	m



$(C_A)_E$	Concentración del ion A a la entrada.	$(\text{mol}/\text{m}^3)$
$(C_A)_S$	Concentración del ion A a la entrada	$(\text{mol}/\text{m}^3)$
$[Y^{4-}]$	Concentración de EDTA	$\text{mol}/\text{L}$
$[Zn^{2+}]$	Concentración del metal como $Zn^{2+}$	$\text{g}/\text{L}$
$\alpha$	Coefficiente de transferencia de carga	-
$\alpha$	Número adimensional de transferencia de masa óptima	-
E	Potencial de Galvani	V
$E_a$	Caída de potencial en las cercanías del ánodo	V
$E_c$	Caída de potencial en las cercanías del cátodo	V
$E_0$	Potencial de equilibrio o de Nernst	V
$\epsilon$	Porosidad del lecho	-
$\phi_m$	Potencial en la fase sólida	V
$\phi_{mo}$	Potencial eléctrico de la solución al equilibrio	V
$\phi_s$	Potencial eléctrico de la solución	V
$\eta$	Sobretensión	V
$\eta_a$	Sobretensión en el ánodo	V
$\eta_c$	Sobretensión en el cátodo	V
$\lambda$	Desplazamiento medio de la membrana	m
$\mu$	Viscosidad del fluido	Pa s
$\nu_e$	Electrones transferidos	eq/mol
$\Pi$	Diferencia de potencial	V
$\Pi_C$	Caída de potencial en la celda	V
$\Pi_{celda}$	Potencial de celda	V
$\Pi_0$	Potencial de equilibrio	V
$\Pi_{ohm}$	Caída de potencial en el seno de la solución	V
$\rho$	Densidad del fluido	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_p$	Densidad de las partículas	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\tau$	Rapidez de depósito del metal, caso ideal.	$\text{mol}/\text{s}$
$\tau_B$	Rapidez de la evolución de hidrógeno	$\text{mol}/\text{s}$
$\tau_M$	Rapidez de depósito del metal	$\text{mol}/\text{s}$



***BIBLIOGRAPH***

**BIBLIOGRAFÍA**

Ashworth, G.A. and Jansson,  
Electrochim. Acta,  
1977, Vol. 22.

Ashworth, G.A., Ayre, P.J. and Jansson, R.E.W.,  
Chemistry and Industry,  
1975, Vol. 3.

Bennion, D.N. and Newman, J.S.,  
Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions,  
Journal Applied Electrochemistry., 1972, Vol 2.

Benzina, M. et Lacoste, G.  
Réacteur électrochimique à lit granulaire transporté,  
Journal Chemical Engineering, 1992, Vol. 70.

Bird, Robert Byron  
Fenómenos de transporte : Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia,  
energía y cantidad de movimiento; vers. española por Fidel Mato Vázquez  
Barcelona ; México : Reverte, 1995.

Blanco Álvarez, Jesús  
Diseño de reactores químicos / Jesús Blanco Álvarez, Ricardo Linarte Lazcano  
México : Trillas, 1978.

Brockris, J.O'M.  
Electrochemical energy conversion and storage.  
New York : Plenum, c1981

Bockris, John O'M.,  
Electrochemistry for ecologists.  
New York : Plenum press, 1974

Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.  
Electroquímica Moderna Vol. I,II,  
Edit. Reverte, 1980.

Carlsson, L., Sandegren, B., Simonsson, D. and Rihovsky, M.,  
Design and performance of a modular, multi-purpose electrochemical reactor,  
Journal Electrochemical Society, 1983, Vol. 130 # 2.

Coeuret, F., Storck, A.  
Introducción a la ingeniería electroquímica / F. Coeuret;  
Barcelona ; México : Reverte, c1992

Cocuret, F., and Paulin, M.,  
Experiments on cooper recovery in a pulsed granular fixed bed electrode,  
*Journal Applied Electrochemistry*, 1988, Vol. 18.

Cocuret, F.  
Application des électrodes poreuses percolantes à la récupération des métaux à partir des solutions diluées : critère d'obtention du caractère d'électrodes de volume,  
1977, Vol. 1.

Charlot, Gaston.  
Electrochemical Reactions, The electrochemical methods of analysis.  
Amsterdam - Elsevier, 1992.

Di Felice, R.  
Hydrodynamics of liquid fluidizations.  
*Chemical Engineering Science*, 1995, Vol. 50.

Electrochemical reactors.  
Their science and technology, part a: Fundamentals, electrolysis, batteries and fuel cells.  
Amsterdam : Elsevier, 1989

Enriquez-Granados, M.A., Hutin, D. And Storck, A.,  
The behaviour of porous electrodes in a flow by regime II. Experimental study.  
*Electrochemistry Acta*, 1982, Vol. 27.

Fahidy, Thomas Z.  
Principles of electrochemical reactor analysis / Thomas Z. Fahidy  
Amsterdam : Elsevier, 1985.

Fedkiw, P.S.,  
Transient analysis of a flow through porous electrode at the limited current,  
*Journal Applied Electrochemistry*, 1981, Vol. 11.

Fogler, H. Scott  
Elements of chemical reaction engineering / H. Scott Fogler  
Englewood cliffs, New Jersey : Prentice Hall, c1986.

Garfias-Vásquez, Francisco Javier  
Thèse doctorat: Modelisation de L'évolution de la matrice granulaire d'une electrode poreuse percolée pulsee radiale avec circulation de solides, application a la recuperation de l'argent.  
L' Institut National Polytechnique, Toulouse, 1997.

Garside, J., and Al Dibouni, M.R.  
Velocity-voidage relationships for fluidization and sedimentation in solid-liquid systems. *Ind. Eng. Che.*, 1977, Vol. 16.

Gaunand, A.

Etude des électrodes poreuses percolantes à lits fixes de grains  
Thèse doctorat : Ecole de Sciences Physiques à Nancy I, 1977.

Genders, J., Pletcher, D.,  
Electrosynthesis,

The electrosynthesis Company, 1990.

Genders, D., Norman L., Weinberg, N.

Electrochemistry for a cleaner environment

East Amherst, New York : Electrosynthesis, c1992.

Gibilaro, L.G., Waldram, P., and Foscolo, P.U.

A simple mechanistic description of the unsteady state expansion of liquid fluidised beds  
Chemical Engineering Science., 1984, Vol.39 # 3

Goodridge, F., K. Scott,

Electrochemical process engineering : A guide to the design of electrolytic plants

New York : Plenum, c1995.

Goudot-Perrot, Andree

La química electrónica y sus aplicaciones industriales; trad. de Xavier Berenguer

Barcelona : Vergara, c1967.

Heitz Ewald, Kreysa, Gerhard.

Principios de Ingeniería Electroquímica.

Ed. VCH, 1987.

Holland, F.S.

Chemistry and Industry

1978, Vol. 7.

Ismail, M.I.

Electrochemical Reactors.

Elsevier Scientific, 1989.

King, Cary Judson

Procesos de separación, ver. española por José Costa López

Barcelona, México : Reverte, 1980.

Kreysa, G., and Reynvann, C.

Optimal design of packed bed cells for high conversion.

Journal Applied Electrochemistry, 1982, Vol. 12.

Levenspiel, Octave

Chemical reaction engineering : An introduction to the design of chemical reactors  
New York : J. Wiley, c1962.

López-Cacicedo, C. L.,

The Institute of Chemistry Engineering,  
Symposium Series, 1975, Vol.42.

Mance, Geoffrey

Pollution threat of heavy metals in aquatic environments  
London : Elsevier Applied Science, 1987.

Mantell, Charles Letnam

Ingeniería electroquímica : Información exhaustiva de la teoría y practica de los procesos electroquímicos industriales, de sus aplicaciones y productos.  
Barcelona : Reverte, 1962.

Mantell, Charles Letnam

Industrial electrochemistry.  
New York : McGraw-Hill, 1987.

Mantell, Charles Letnam

Electrochemical engineering.  
New York : McGraw-Hill, 1987

Masuko, N., Osaka, T., and Fukunaka, Y.,

New trends and approaches in electrochemical technology  
Tokyo, 1993.

Newman, John S.

Electrochemical systems  
Englewood cliffs, New Jersey : Prentice Hall, c1991

Olive, H.

Contribution au développement des électrodes volumiques.  
Thèse doctorat : Institut National Polytechnique, Toulouse, 1978.

Orozco, F.

Análisis Químico Cuantitativo  
Ed. Porrúa, 1985.

Palin, G R

Electrochemistry for technologists.  
Oxford : Pergamon, 1969

Pickett, D.J.

Electrochemical reactor design.  
Elsevier Scientific, 1979.

Pletcher, D.  
Industrial Electrochemistry.  
Chapman and Hall. 1990.

Pletcher, D.  
Un primer curso de procesos electródicos, tr. José González y Vicente Montiel.  
The Electrochemical consultancy, 1991.

Prentice, Geoffrey  
Electrochemical engineering principles / Geoffrey prentice  
Englewood cliffs, New Jersey : Prentice Hall, c1991.

Riba, J.P., Routie, R., et Couderc, J.P.  
Couditions minimales de mise en fluidisation par un liquide.  
Journal Chemical Engineering, 1978, Vol.56.

Richardson, J.F. and Zaki, W.N.  
Sedimentation and fluidization. Part 1.  
Trans. Inst. Chemical Engineering, 1954, Vol. 32.

Robertson, P.M. Schwager, F. and IBL, N.  
New cell for electrochemical processes.  
Journal Applied Electrochemistry, 1977, Vol. 7.

Rousar, I.  
Electrochemical Engineering.  
Elsevier Scientific, 1986.

Scott, K.  
Electrochemical reaction Engineering.  
Academic Press, 1991.

Slis, P.L., Willemse, TH.W. and Kramers, H.  
The response of the level of a liquid fluidized bed to a sudden change in the fluidizing velocity.  
Applied Science Res., 1959, Vol. 8.

Thompson, Maurice De Kay 1877.  
Theoretical and applied electrochemistry.  
New York : Macmillan, 1939

Treybal, Robert E.  
Operaciones de transferencia de masa; tr. Amelia García Rodríguez  
México : McGraw-Hill, 1985.

Van Der Heiden G.  
Chemistry and Industry. Technique et documentation (Lavoisier).  
1978, Vol. 7.

Vetter, Klaus J.  
Electrochemical kinetics. Theoretical and experimental species.  
1990.

Walsh, F. Traducción de José González García y Vicente Montiel Leguey  
Un primer curso de ingeniería electroquímica. The electrochemical consultancy.  
Editorial Club Universitario 2000, 1993.

Watty, M.  
Química Analítica  
Alhambra Universidad, 1982.

Wiley, J., & Sons.  
Principles of electrochemistry.  
1993.

Ximénez Caballero, Luis  
Patente: ATA de México  
México, 2002.