



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**“CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA  
HIDRODINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN DE  
POTENCIAL EN UN REACTOR  
ELECTROQUÍMICO DE PLACAS PARALELAS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A :

**OCTAVIO PÉREZ DELGADO**

DIRECTOR: Dr. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA



MÉXICO, D. F.

ENERO 2007



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.

## DEDICATORIAS

Agradezco a mis padres por  
el Apoyo y cariño que tuvieron  
a lo largo de mi formación personal y  
profesional para lograr mis objetivos.

J. Federico Pérez Velasco y Lourdes Delgado Solís

A mis Hermanos

Mireya, Cristina y Eric

con cariño por todo su apoyo y  
confianza.

A mis tios

Jorge, Delfino, Andrés y Leticia

por todos sus consejos y el apoyo  
incondicional, interés y confianza  
que me brindaron siempre personal  
y procesionalmente.

Al Dr. José Luis Nava Montes de Oca  
Por todo su apoyo y confianza que me tuvo  
durante la realización de este trabajo.

Al Dr Ignacio Gonzales  
Por darme la oportunidad de trabajar  
En el area de electriquinmica aplicada  
para la realización de este trabajo.

A Ballardo, Francisco y Fernando  
Por el apoyo que me brindaron durante  
la realización de este trabajo.

A mis amigos  
Oscar, German, Eduardo, Martha y  
Laura  
Por todos los buenos momentos que  
pasamos

A Elizabeth  
Por todo su apoyo y cariño que siempre  
me tuvo en el transcurso de este trabajo.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	
<b>II</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>III</b>	
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>IV</b>
<b>HIPÓTESIS DE TRABAJO</b>	<b>IV</b>
<b>OBJETIVO Y OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>IV</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1 Tipos de Celdas Electroquímicas Empleadas en el Proceso de Cobre	4
1.2 Materiales de Electrodo Utilizados en la Celda convencional de Placas Paralelas	6
1.3 Mecanismo General de Depósito de Metales	7
1.4 Descripción del Reactor Electroquímico de Placas Paralelas (R.P.P)	9
1.5 Hidrodinámica en el R.P.P	10
1.5.1 Desviaciones en la Idealidad del Fluido en el R.P.P	12
1.6 Potencial de Celda en el R.P.P	14
1.7 Distribución de Potencial en los Electrodo de Trabajo	16
<b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
2.1 Soluciones Electrolíticas Empleadas	19
2.2 Descripción de Celda de Microelectrólisis (Disco Rotatorio)	19
2.3 Descripción del Reactor de Placas Paralelas (R.P.P)	20
2.4 Descripción de los Equipos Utilizados	23
2.5 Metodología Experimental	24
2.5.1 Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) en el R.P.P	24
2.5.2 Disco Rotatorio del sistema de Cu(II), Co(II), Fe(III)	26
2.5.3 Descripción Experimental de Distribución de Potencial	27

en el R.P.P.

### CAPÍTULO III. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA

3.1 DTR Experimental en el R.P.P	31
3.2 Conclusión	35

### CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL EN EL RPP

4.1 Curva de Polarización del Electrolito Industrial en el Disco Rotatorio	37
4.2 Estudio de la distribución de Potencial Catódico durante la Electrolisis de Cobre en el R.P.P	39
4.3 Desempeño del RPP durante el Proceso Electroquímico de Cobre	43
4.3.1 Potencial de Celda	43
4.3.2 Eficiencia de Corriente en el RPP	45
4.3.3 Consumo de Energía durante la Electrólisis en el RPP	47
4.4 Conclusión	48

### CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO A FUTURO

5.1 Conclusiones Generales	51
5.2 Trabajo a Futuro	52
Bibliografía	53

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Operaciones actuales de diferentes plantas electrolíticas	3
Tabla 1.2 Condiciones de flujo que determinan el régimen hidrodinámico en un canal de placas paralelas	11
Tabla 2.1 Composición de reactivos	19
Tabla 2.2 Condiciones experimentales para el estudio de la DTR	24
Tabla 3.1 Varianza y modulo de dispersión en función del número de Reynolds	34

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Celda electroquímica convencional	4
Figura 1.2 Celda electroquímica cama a chorro	5
Figura 1.3 Celda electroquímica EMEW	5
Figura 1.4 Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo	7
Figura 1.5 Reactor de placas paralelas	9
Figura 1.6 Desarrollo de los perfiles de velocidad hidrodinámica que fluye a través de un canal	10
Figura 1.7 Perfil hidrodinámico de un canal de placas en un régimen turbulento	11
Figura 1.8 Esquema de la técnica estímulo respuesta empleada para la determinación de la DTR	12
Figura 1.9 Distribución normalizada de tiempos de residencia (función E), contra el tiempo de muestreo (a) y, (b) contra el tiempo adimensional	14
Figura 1.10 Potencial de celda	15
Figura 1.11 a) Coordenadas del canal de placas paralelas, b) decaimiento de la concentración en función de la posición axial, c) distribución de potencial en función de la posición axial	17

Figura 2.1 Celda típica de 3 electrodos (a) electrodo de disco rotatorio de acero, (b) contra electrodo de grafito, (c) electrodo de referencia (Hg/HgSO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (d) controlador de velocidad y (e) es un inset se muestra una vista transversal del RDE de acero inoxidable	20
Figura 2.2 Esquema interno del reactor de placas paralelas	21
Figura 2.3 Reactor electroquímico de flujo canal sin membrana, en operación batch con recirculación	22
Figura 2.4 Representación esquemática de la interconexión del potencióstato galvanostato, Kepco Bop y PWR Booster	23
Figura 2.5 Representación experimental de los diferentes dispersores utilizados en el reactor electroquímico	25
Figura 2.6 Esquemización de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada	26
Figura 2.7 Circuito hidráulico del reactor de placas paralelas	28
Figura 2.8 Del lado izquierdo se aprecia los electrodos anódicos con el fluido, Y del lado derecho se tiene a los electrodos catódicos, junto a ellos los capilares de Loggin	29
Figura 3.1 Resultados experimentales de la DTR a diferentes velocidades	32
Figura 3.2 Variación del módulo de dispersión con el número de Reynolds	34
Figura 4.1 Curva I-E obtenidas en el RDE a diferentes rpm, con una concentración de solución de Cu(II) 45 g/L, Co(II) 0.20 g/L, y Fe(III) 1 g/L; con un área de electrodo de 0.0706 cm <sup>2</sup> , usando la técnica cronoamperométrica (no mostradas en esta tesis), a diferentes pulsos de potencial de -0.1 hasta -1.2V la corriente fue medida a un tiempo de muestreo de 4.5 segundos a todos los pulsos de potencial	38
Figura 4.2 Potencial catódico como función del tiempo, de las electrólisis a diferentes Reynolds mostrados dentro de las Figuras. Área total de las ocho placas empleadas como electrodos de 72 cm <sup>2</sup> . la electrólisis fue conducida aplicando un potencial de -600 mV en la primera placa. La concentración tenía una concentración inicial de 45 g/L de Cu(II),	

0.20 g/L de Co(II), 1 g/L de Fe(III), en 160 g/L g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40
Figura 4.3 Imágenes de los depósitos de Cu a diferentes condiciones hidrodinámicas, Re: (a) 394, (b) 590, (c) 787, (d) 984 y (e) 1181. Todas las electrolisis fueron conducidas a un potencial constante de -600 Mv aplicado en la primera placa. La solución inicialmente tenía una concentración de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Fe(II), 0.20 g/L Co(II) en 160 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41
Figura 4.4 Peso del Cu(II) depositado en cada placa catódica a los diferentes Reynolds mostrados en la figura. Todas las electrólisis fueron conducidas a un potencial constante de -600 Mv aplicando en la primera placa. La solución inicialmente es de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Fe(III), 0.20 g/L Co(II) en 160 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42
Figura 4.5 Potencial de celda para cada placa como función del tiempo de electrolisis, a diferentes Reynolds mostrados en la figura. Área total de las placas catódicas de 72 cm <sup>2</sup> . La electrolisis fueron aplicando un potencial de -600mV en la primera placa. La concentración de solución inicialmente tenía una composición de 45 g/L de Cu(II), 0.20 g/L de Co(II), 1 g/L de Fe(III)	44
Figura 4.6 Eficiencia de corriente de la electrólisis en función del Reynolds. Todas las electrolisis fuerón conducidas a un potencial constante de -0.6V aplicando en la preimera placa. La solución inicialmente es de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Co(II),0.20 g/L Fe(III), en 160 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46
Figura 4.7 Consumo de energía de la electrólisis de cobre en función del Reynolds. Todas las electrolisis fuerón conducidas a un potencial constante de -0.6V aplicando en la primera placa. La solución inicialmente es de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Fe(III), 0.20 g/L Co(II) en 160 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47

## RESUMEN

La operación de un reactor electroquímico requiere de un uso eficiente de energía empleada para inducir las reacciones electroquímicas de interés. Esto ha resultado en numerosas investigaciones enfocadas a identificar las variables críticas de este proceso. Sin embargo, el traslado de los resultados de laboratorio a escala industrial es complicado, debido a la interacción de los fenómenos de transporte hidrodinámicos y de distribución de potencial.

En este trabajo se muestra un estudio sistemático del efecto de la hidrodinámica en la distribución de potencial y calidad de los depósitos de cobre, empleando un electrolito similar al usado en las plantas electrolíticas de cobre de Servicios Industriales Peñoles de S.A. de C.V., y un reactor electroquímico de placas paralelas (RPP) como reactor de prueba.

El análisis de la distribución de tiempos de residencia en el reactor de placas paralelas indicó que el fluido dentro de la celda no presenta estancamientos, cortos circuitos o bien, recirculaciones apreciables que pudieran impactar de manera negativa en el desempeño del RPP.

Del estudio de microelectrólisis de la solución ( $45 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu(II)}$ ,  $0.20 \text{ g L}^{-1} \text{ Co(II)}$ ,  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe(II)}$  en  $160 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), se obtuvo una curva de polarización que permitió seleccionar el potencial a aplicar en el RPP que fue de  $-600 \text{ mV}$ . En este potencial el depósito de cobre se lleva a cabo en un control mixto, donde se pueden generar depósitos uniformes.

Por otro lado, se observó el desempeño de la electrólisis en el RPP, donde a Reynolds de  $394 \leq \text{Re} \leq 787$ , se obtuvo una eficiencia de corriente del 90% y un consumo de energía de  $2000 \text{ Kwh Ton}^{-1}$  de cobre, (este valor es muy parecido al que se obtiene industrialmente). Por otro lado, también se observó que a Reynolds mayores de  $787 \leq \text{Re} \leq 1181$  la eficiencia de corriente disminuye y el potencial de celda aumenta, debido a que a estas condiciones hidrodinámicas se

favorece la evolución de hidrógeno en las placas catódicas, generando depósitos dendríticos de cobre, que además se desprenden.

Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que la hidrodinámica modifica la calidad de los depósitos, la eficiencia de corriente y el consumo de energía de electrólisis.

## INTRODUCCIÓN

La recuperación de cobre es llevada a cabo a través del cobre contenido en los sulfuros. Los procesos para la obtención y la recuperación de cobre pueden ser a través de procesos pirómetalúrgicos o bien hidrometalúrgicos. La ruta hidrometalúrgica ha sido considerada como una alternativa para la extracción de metales debido a su amabilidad con el ambiente [Dutrizac,1992]. En estos procesos limpios, se utilizan agentes oxidantes en medio de ácido sulfúrico que permiten obtener al cobre en solución. El cobre lixiviado, Cu(II), es posteriormente reducido a Cu(0) por electrólisis. La eficiencia de electro-recuperación tiene un fuerte impacto en los costos del proceso global; por lo tanto, se requieren de procesos electrolíticos eficientes.

En tiempos recientes, se ha tenido un considerable interés en mejorar, tanto la eficiencia de corriente durante el depósito electrolítico del cobre, así como la capacidad de producción en las plantas electrolíticas. Esto ha resultado en numerosas investigaciones enfocadas a identificar las variables críticas de este proceso. Sin embargo, el traslado de los resultados de laboratorio a escala industrial es complicado, debido a la interacción de las variables de proceso de los fenómenos de transporte hidrodinámicos y de distribución de potencial.

Por lo antes mencionado, este trabajo muestra un estudio sistemático de los fenómenos de transporte de momentum y de distribución de potencial, del depósito de cobre en un electrolito similar al empleado por Servicios Industriales Peñoles de S.A de C.V. Las pruebas fueron conducidas en un reactor electroquímico de placas paralelas (R.P.P).

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
A	Área del electrodo	cm <sup>2</sup>
A <sub>R</sub>	Área del electrodo por unidad del volumen de celda	cm <sup>-1</sup>
B	Ancho del canal	cm
C	Concentración	mol l <sup>-1</sup>
C <sub>M</sub>	Concentración del metal	mol l <sup>-1</sup>
C <sub>O</sub>	Concentración de la especie O	mol l <sup>-1</sup>
C <sub>R</sub>	Concentración de la especie R	mol l <sup>-1</sup>
D	Coefficiente de difusión	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
de	Diámetro equivalente, $de = 2BS/(B+S)$	cm
e <sup>-</sup>	Electrón	adimensional
E <sub>a</sub>	Potencial anódico	V
E <sub>c</sub>	Potencial catódico	V
E <sub>cell</sub>	Potencial de celda	V
ER	Electrodo de referencia	
F	Constante de Faraday	96485 C mol <sup>-1</sup>
I	Corriente	A
I <sub>lim</sub>	Corriente límite	A
i	Densidad de corriente	mA cm <sup>-2</sup>
i <sub>lim</sub>	Densidad de corriente límite	mA cm <sup>-2</sup>
l	Longitud del electrodo	cm
L	Longitud del canal	cm
n	Número de electrones intercambiados para una reacción electroquímica	adimensional
O	Especie oxidada en solución	
Q <sub>v</sub>	Flujo volumétrico de la solución	cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>

R	Especie reducida en solución	
Re	Número de Reynolds, $Re = \nu de/\nu$	adimensional
r	Radio del disco rotatorio	cm
S	Distancia entre ánodo y cátodo	cm
T	Temperatura de la solución	°C
t	Tiempo	s
$V_x$	Velocidad lineal del electrolito en la dirección x	$\text{cm s}^{-1}$
$V_{x\text{Max}}$	Velocidad máxima en la dirección x	$\text{cm s}^{-1}$
Z	Carga del ion	

### Lista de Letras Griegas

Griegas	Definición	
$\rho$	Densidad del electrolito	$\text{g cm}^{-3}$
$\eta$	Sobrepotencial para realizar una reacción electroquímica	V
$\phi$	Eficiencia de corriente	adimensional
$\omega$	Velocidad angular de rotación	radianes $\text{s}^{-1}$
$\nu$	Velocidad del electrolito	$\text{cm s}^{-1}$
$\nu$	Viscosidad cinemática de la solución	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$\delta_D$	Grosor de la capa límite de difusión	cm
$\delta_N$	Grosor de la capa de Nernst	cm
$\eta_a$	Sobrepotencial para oxidación electroquímica	V
$\eta_c$	Sobrepotencial para reducción electroquímica	V
$\gamma$	Conductividad eléctrica del electrolito	$\text{S cm}^{-1}$
$\Phi_M$	Potencial de la matriz del electrodo	V
$\Phi_S$	Potencial en la solución	V

## **Justificación**

En tiempos recientes, se ha tenido un considerable interés en mejorar tanto, la eficiencia de corriente, el consumo de energía durante el depósito electrolítico del cobre, así como la capacidad de producción en las plantas electrolíticas. Esto ha resultado en numerosas investigaciones enfocadas a identificar las variables críticas de este proceso. Sin embargo, el traslado de los resultados de laboratorio a escala industrial es complicado, debido a la interacción de las variables de proceso, de los fenómenos de transporte hidrodinámicos y de la distribución de potencial. Por lo antes mencionado, en este trabajo se propone un estudio sistemático de distribución de potencial a diferentes condiciones hidrodinámicas, empleando un reactor de placas paralelas con el propósito de mostrar el efecto de estas variables en el desempeño del proceso electrolítico de cobre.

## **Hipótesis de trabajo**

Si se logra obtener una distribución homogénea de potencial y corriente, es posible disminuir el consumo de energía en el proceso de recuperación catódica de cobre.

## **Objetivo y Objetivos Particulares**

Caracterizar experimentalmente la distribución de potencial a diferentes condiciones hidrodinámicas en el reactor electroquímico de placas paralelas.

Para alcanzar el objetivo general se trazaron los siguientes objetivos particulares:

- 1) Caracterizar y eficientar la hidrodinámica dentro del RPP.
- 2) Caracterizar la distribución de potencial en el RPP a diferentes condiciones hidrodinámicas.
- 3) Evaluar el desempeño del RPP, mostrando el efecto de la hidrodinámica y de la distribución de potencial durante el proceso electrolítico de cobre.

*CAPÍTULO I*  
*ANTECEDENTES*

## **CAPÍTULO 1**

### **ANTECEDENTES**

En la tabla 1.1 se muestran datos proporcionados por la empresa Peñoles S.A. de C.V donde se da una descripción de las operaciones actuales de diferentes plantas electrolíticas de cobre. Cabe resaltar que las eficiencias de corriente varían dependiendo de la planta; por ejemplo, Cerro Colorado con un 93%, el Abra con un 86%, Zardívar con un 91%, Hellenic Copper del 88-92% y Morenci, Stargo con un 93%. De igual manera los potenciales de celda varían, de 1.98-2 V, 1.7-2.0 V, 1.9 V, 1.8 V, 2.1 V respectivamente.

En un reporte proporcionado por Servicios Industriales Peñoles, se muestra un resumen de muchos estudios que tratan de eficientar el proceso de consumo de energía en la electrolisis de cobre; sin embargo, no se ha logrado el traslado de estos resultados en la aplicación industrial debido a que, cuando se hace el cambio de escala, se omiten los fenómenos de transporte en la celda de electrólisis.

La caracterización de una celda electrolítica requiere de un estudio de la distribución de potencial a diferentes condiciones hidrodinámicas, que permitan obtener correlaciones adimensionales útiles para el cambio de escala.

A continuación se describen brevemente algunos conceptos del depósito cobre y de los fenómenos de transporte en las celdas electroquímicas.

**Tabla 1.1 Operaciones actuales de diferentes plantas electrolíticas.**

DESCRIPCIÓN	CERRO COLORADO	EL ABRA	ZARDIVAR	HELLENIC COPPER	MORENCI, STARGO
FECHA DE ARRANQUE	1994	1996	1995	1996	2000
PRODUCCIÓN DE CÁTODOS, (KT/AÑO)	130	218	145	5.2	146
ARREGLO DE ALIMENTACIÓN DE ELECTROLITO	MANIFOLD CON 120 PERFORACIONES DE 6 MM A 45°	MANIFOLD CON 7 PERFORACIONES A 45°	MANIFOLD CON 120 PERFORACIONES	2 TUBERÍAS CON 30 PERFORACIONES DE 6 MM A 30° DE LA VERTICAL	MANIFOLD A FONDO DE CELDA
MATERIAL DE LOS ÁNODOS, %	PB 98.4, SN 1.5, CA 0.08, AL 0.02	PB 98.58, SN 1.35, CA 0.065	PB 98.6, SN 1.3, CA 0.08	PB 98.4, SN 1.5, CA 0.1	PB 98.5, SN 1.0, CA 0.5
VIDA ÚTIL DE ÁNODOS, AÑO	5	4 – 6	5	5	7
DENSIDAD DE CORRIENTE A/M <sup>2</sup>	280	300 – 340	317 – 326	150 – 275	290
EFICIENCIA, %	93	86	91	88 – 92	93
VOLTAJE DE CELDA, V	1.98 – 2	1.7 – 2.0	1.9	1.8	2.1
CORRIENTE APLICADA A CELDA, KA	33	35 – 45	42	10 – 18	45
ENERGÍA, KWH/TON COBRE VENDIDO	1890	1975	1840	2000	1900
TEMPERATURA ENTRADA, °C	50	43	50	42	47
TEMPERATURA SALIDA, °C	51	45	50	42	47
ADICIÓN DE GOMA, G/TON COBRE	270	300 – 500	250	50	250
ADICIÓN DE COBALTO, G/TON COBRE	430	150	800	100	NO ESPECIFICA

## 1.1 Tipos de Celdas Electrolíticas Empleadas en el Proceso de Cobre

Los diferentes tipos de celdas que se utilizan para recuperar el cobre a nivel industrial son las siguientes:

- **Celdas convencionales:** Este tipo de celdas son de placas paralelas, su capacidad y densidad de corriente de operación son en serie y  $280 \text{ A/m}^2$  respectivamente. Una de sus principales ventajas es que puede operar a condiciones rígidas, como concentración de especies, densidad de corriente y temperatura; su mantenimiento es esporádico, ya que los cátodos son de acero inoxidable y los ánodos de Pb-Ag, su consumo de energía es de  $1.8$  a  $2.5 \text{ kW-hr Kg}^{-1}$  de  $\text{Cu}^\circ$  [Pletcher and Walsh (1990); Prentice, G (1991)].



Figura 1.1. Celda electroquímica convencional

- **Cama a chorro:** Este tipo de celda es rectangular y en donde se usa una membrana micro-porosa, además utiliza una circulación de ánodo ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) y cátodo (acero inoxidable); su operación es continua y no requiere de limpieza, tiene capacidad para altas densidades de corriente ( $2200 \text{ A/m}^2$ ), su consumo de energía es de  $1$  y  $2 \text{ kW-hr Kg}^{-1} \text{ Cu}^\circ$ .

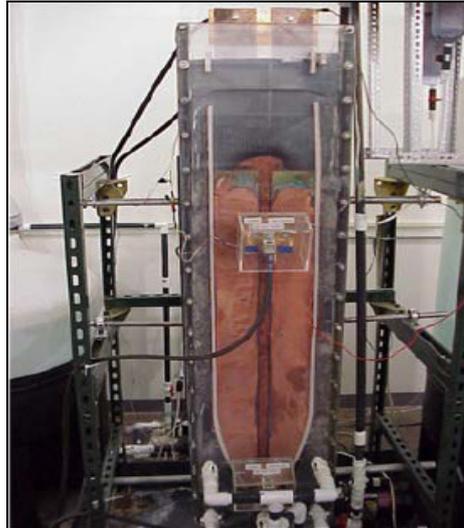


Figura 1.2. Celda electroquímica Cama a Chorro

- **EMEW:** Este tipo de celda es de forma cilíndrica y en la cual no se tienen partes móviles, y además cuenta con un amplio rango para la concentración de especies a depositar, es una celda cerrada donde no existe niebla ácida, su operación es por lotes ó continua (200 celdas para 25kT Cu año<sup>-1</sup>), el material del ánodo es de titanio con superficie de RuO<sub>2</sub> y el cátodo es de acero inoxidable, con una densidad de (150-275 A / m<sup>2</sup>) y un consumo de energía de 2.073 kW hr Kg<sup>-1</sup> Cu°.



Figura 1.3. Celdas electroquímicas EMEW

Las principales características que las celdas electroquímicas deben tener son:

a) Una alta superficie activa del electrodo para recuperar un alto % del ión metálico en un solo paso y tener la capacidad de retener una gran cantidad de metal con una alta eficiencia de corriente [Goodrigde and Scott (1995)].

b) Fácil entrada y salida del electrolito.

c) Una alta relación de electrodo área / volumen; con lo cual la celda permite una alta recuperación del ion metálico y ser capaz de tratar grandes cantidades de solución.

d) Una resistencia eléctrica (caída ohmica en solución) mínima entre el ánodo y el cátodo.

De las celdas antes mencionadas, en este trabajo se estudiaron los fenómenos de transporte en una celda parecida a la celda convencional, la cual es una celda de placas paralelas.

A continuación se describe los materiales de electrodo empleados en este tipo de celda.

## **1.2 Materiales de electrodos utilizados en la celda convencional de placas paralelas.**

Los materiales a emplear en el reactor de placas paralelas deben ser dimensionalmente estables a la corrosión. Por esta razón, industrialmente se emplean ánodos de Pb-Ca-Sn, debido a que estos son resistentes a la corrosión. Como cátodo se utiliza acero inoxidable 316, debido a que este permite la remoción de cobre electrodepositado [ Sánchez, B (1980)].

### 1.3 Mecanismo General de Depósito de Metales

La reacción electroquímica general del depósito de un metal se describe por medio de la siguiente reacción:



Donde  $M^{n+}$  es la especie oxidada,  $n$  es el número de electrones intercambiados y  $M^0$  es la especie reducida. Durante este proceso general se presenta un mecanismo que puede incluir 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo (Figura 1.4), [Miranda, 1999]: 1.- transferencia de masa del ión metálico, del medio electrolítico a la interfase del electrodo, 2.- transferencia de carga en la interfase electrodo / solución, 3.- adsorción del metal en la superficie del electrodo (formación de adátamos), 4.- formación de pequeños grupos de átomos (clusters), que inician la formación de los primeros cristales, 5.- los primeros cristales formados se vuelven los centros de formación de la nueva fase.

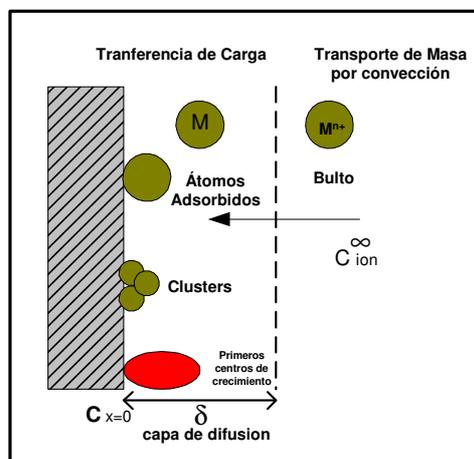


Figura 1.4. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

De esta manera, en este tipo de procesos se pueden presentar dos casos generales donde el proceso global se encuentre limitado por la transferencia de carga o masa.

Como se puede observar en la Figura 1.4, las reacciones de depósito de metales presentan fenómenos de transporte asociados con la transferencia de masa del seno de la solución al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase.

En el segundo caso, que es el de interés en este trabajo, si se seleccionan las densidades de corriente adecuadas, así como la velocidad lineal del electrolito, es posible la formación de láminas metálicas homogéneas que son las requeridas en el proceso de electrolisis de cobre. Este tipo de láminas se pueden obtener teniendo una eficiente distribución de potencial en la celda de electrolisis [Mntell, C (1980)].

Para el diseño y aplicación de un reactor electroquímico de placas paralelas (RPP) a la deposición de metales es necesario abordar los fenómenos de transporte en el RPP que están asociados a las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

## 1.4 Descripción del Reactor Electroquímico de Placas Paralelas (RPP)

En este trabajo se propuso un reactor modelo de placas paralelas, debido a que se asemeja a la celda convencional industrial empleada por Peñoles.

El reactor de placas paralelas Figura 1.5, consiste en un canal rectangular de forma romboide en su centro, compuesta por ocho pares de electrodos y en donde circula el electrolito rico en cobre.

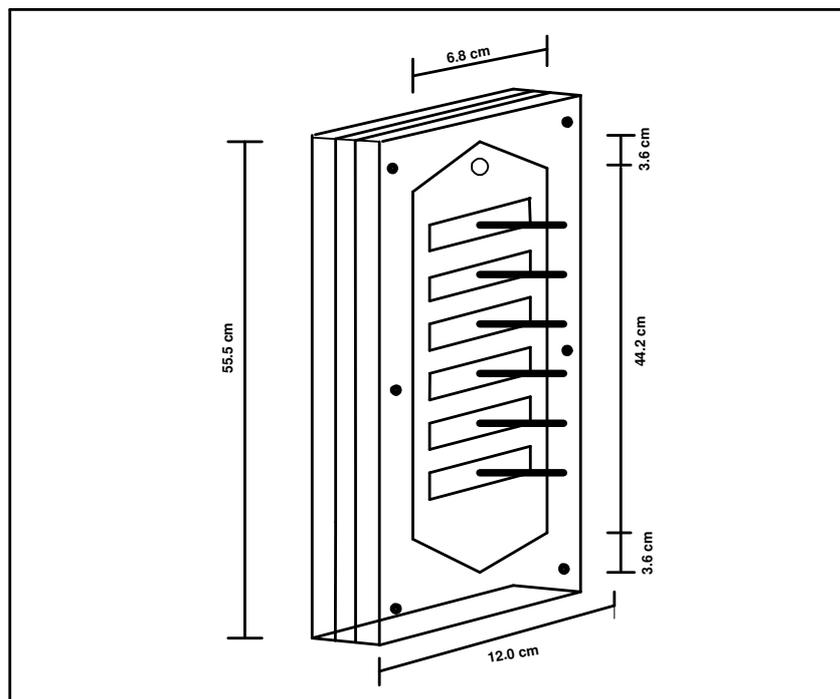


Figura 1.5. Reactor de placas paralelas

Los electrodos, descritos en la sección 1.2, están conectados en serie. En el espacio que existe entre los electrodos circula el electrolito de cobre, generando una distribución de potencial que es dependiente de la convección, donde es reflejo del perfil de velocidad, la cual a su vez depende de la posición.

A continuación se presenta la hidrodinámica que se genera en un reactor de placas paralelas.

## 1.5 Hidrodinámica en el R.P.P.

Es bien sabido que el comportamiento dinámico de un fluido depende de la velocidad, densidad, viscosidad y de la geometría del sistema, en el caso de las placas paralelas el perfil de velocidad en régimen laminar esta definido por:

$$v_x = v_{x,Max} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{de}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad 1.2$$

donde  $v_x$  es la velocidad lineal puntual,  $v_{x,Max}$  es la velocidad máxima,  $L$  es la longitud del canal y  $de$  es el diámetro equivalente del reactor que se define como:

$$de = \frac{2B \cdot S}{B + S} \quad 1.3$$

donde  $B$  es lo ancho del canal y  $S$  es la distancia que existe entre cada placa (cátodo y ánodo).

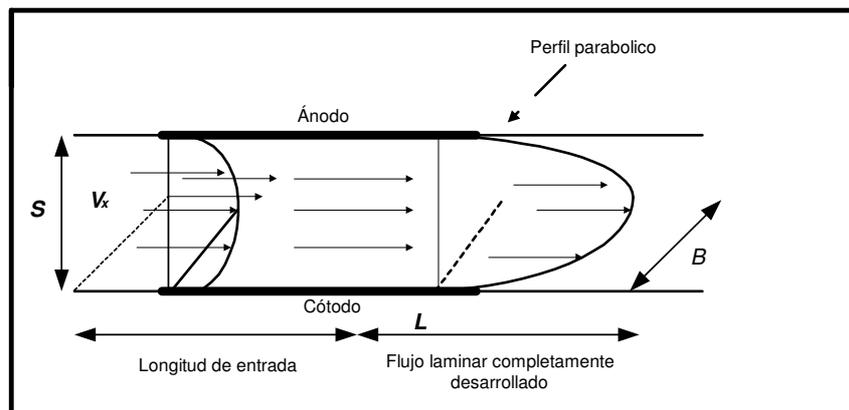


Figura. 1.6. Desarrollo de los perfiles de velocidad hidrodinámica que fluye a través de un canal

En la Figura 1.6 se muestran los perfiles de velocidad a régimen laminar de un canal rectangular y como se desarrollan a lo largo del mismo.

Es importante mencionar que en este tipo de geometrías se establecen dos capas límite convectivas una (parte superior e inferior del canal) [ Pletcher and Walsh (1990); Wragg and Leontaritis (1997)]. De esta manera, al encontrarse las dos capas límite en el centro del canal es como se desarrolla el perfil de velocidad.

El desarrollo de los perfiles de velocidad en condiciones de flujo turbulento (Figura 1.7) dan como resultado un perfil plano a lo ancho del canal, en donde los cambios de velocidad más importantes se dan muy próximos a las paredes del canal [ Bird, et al. (1992)]

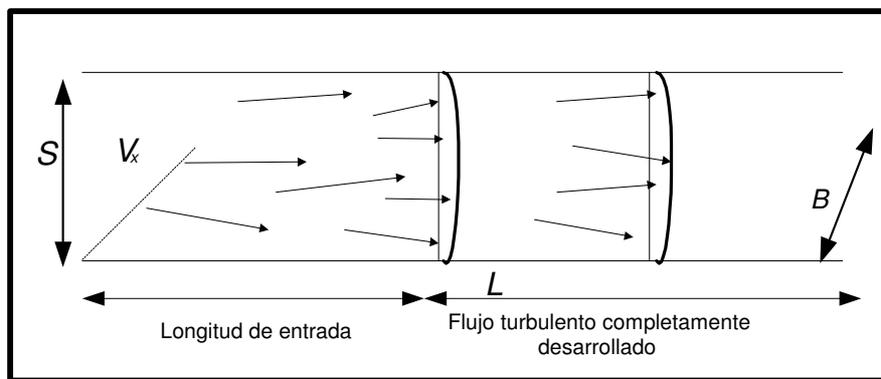


Figura 1.7. Perfil hidrodinámico de un canal de placas en un régimen turbulento

A través del número de Reynolds es posible acotar los dominios en donde el régimen hidrodinámico puede ser flujo laminar, transitorio ó turbulento, como se muestra en la ecuación siguiente:

$$Re = \frac{v \cdot de}{\nu} \quad 1.4$$

aquí  $v$  es la velocidad promedio en el canal y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del fluido. En la tabla 1.2 se muestran los intervalos de  $Re$  donde se tiene a diferentes regímenes del fluido en un reactor de placas paralelas.

Tabla 1.2. Condiciones de flujo que determinan el régimen hidrodinámico en un canal de placas paralelas [ Walsh, (1992)].

a) Flujo laminar	$Re < 2000, B > S, L/de < 35$
b) Flujo turbulento	$Re > 2300, L/de > 10$

### 1.5.1 Desviaciones en la Idealidad del Fluido en el R.P.P

Es bien sabido que un comportamiento hidrodinámico real en un reactor nunca se ajusta exactamente a situaciones idealizadas; es por eso que en esta tesis se estudiarán estos comportamientos de fluido en un reactor de placas paralelas.

Los distintos elementos de un fluido, al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor de placas, tendrán tiempos diferentes en pasar por un mismo punto, donde la distribución de estos tiempos se puede conocer mediante la obtención de una curva de distribución de edades de un fluido, también conocida como curva o función E.

Para la obtención de estas curvas, se inyecta un trazador en la corriente del fluido que entra al reactor y se mide su efecto en la salida del mismo. La Figura 1.8 muestra de manera general el esquema de la técnica estímulo-respuesta empleada para la determinación de la DTR.

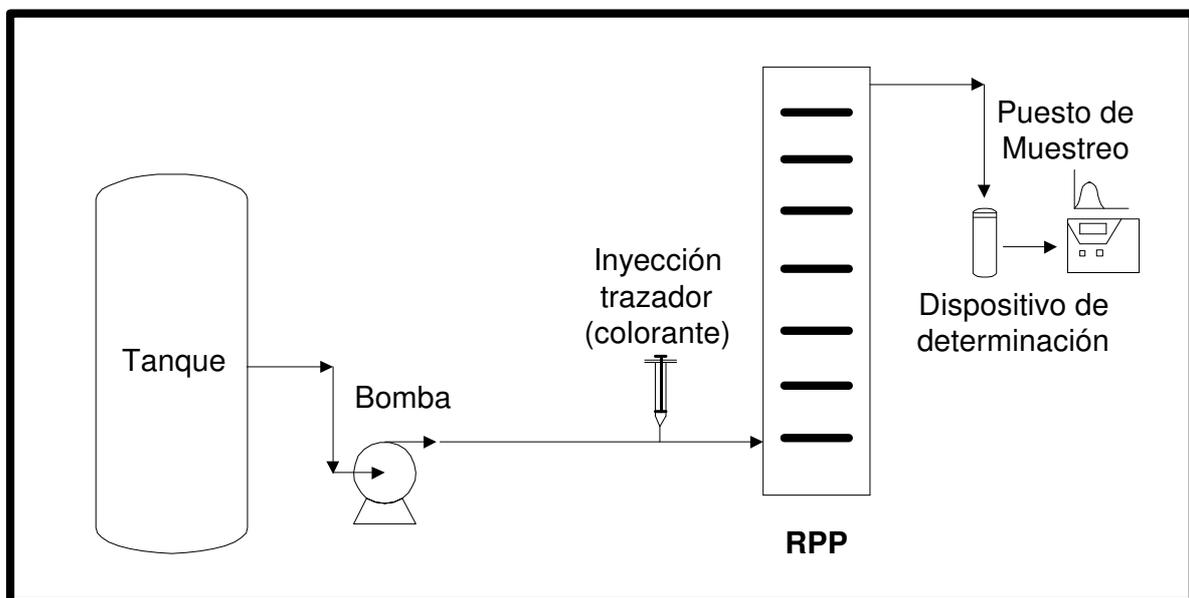


Figura.1.8. Esquema de la técnica estímulo-respuesta empleada para la determinación de la DTR.

La técnica de estímulo respuesta (impulso) es la más utilizada debido a su simplicidad de manejo y alta precisión [Levenspiel, (1990)]. La utilización de esta técnica permite obtener curvas normalizadas de concentración-tiempo. Dicha distribución  $E$  se puede obtener a partir de la siguiente expresión.

$$E = \frac{C_t}{\sum_{t=0}^{\infty} C_t \Delta t} \quad (1.5)$$

Como se puede observar, en la ecuación 1.5, la función  $E$  se puede expresar como una relación entre la concentración del trazador a un tiempo determinado ( $C_t$ ) y la suma de todas las concentraciones obtenidas hasta un tiempo infinito ( $\sum_{t=0}^{\infty} C_t \Delta t$ ). De manera más general, esta expresión indica que fracción de fluido sale a un tiempo determinado.

Cabe señalar que, para el tratamiento de los datos, es conveniente representar esta función de tal manera que el área bajo la curva de dicha función sea igual a la unidad, es decir

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (1.6)$$

La Figura 1.9 (a) muestra esta distribución como función del tiempo. Sin embargo, para llevar a cabo el análisis de los datos experimentales, en ocasiones es conveniente expresar la curva  $E$  en función del tiempo adimensional  $\theta$  (Figura 1.9 b), donde  $\theta$  se define como  $\theta = t/\tau$ , siendo  $\tau = V/Q$ , el tiempo de residencia promedio en el reactor.  $V$  y  $Q$  son el volumen del canal y el flujo volumétrico respectivamente.

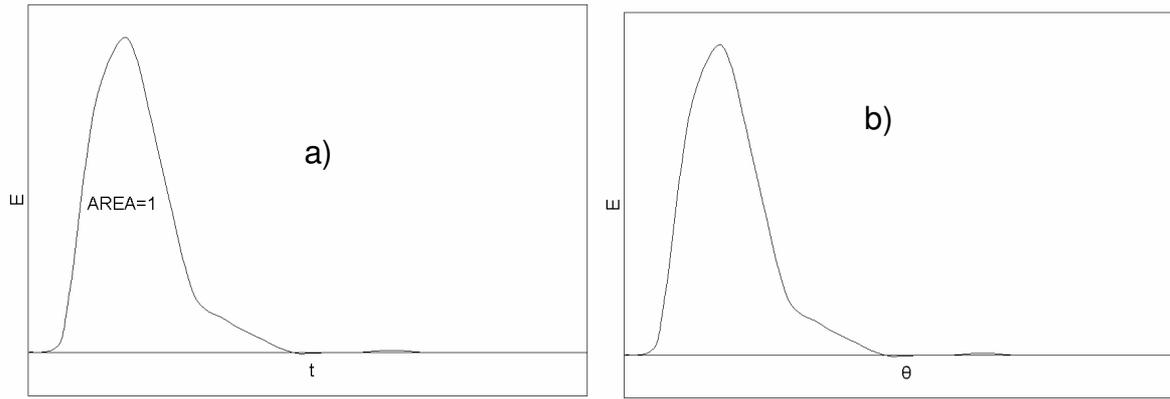


Figura 1.9. Distribución normalizada de tiempos de residencia (función E), contra el tiempo de muestreo (a) y, (b) contra el tiempo adimensional.

## 1.6 Potencial de Celda en el R.P.P

El potencial de celda se define como la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo por medio de la ecuación siguiente y que se muestra en la Figura 1.10.

$$E_{Cell} = E_a - \eta_a - IR_{sol} - \eta_c - E_c - E_t \quad 1.7$$

Donde  $E_{Cell}$  es el potencial de celda,  $E_a$  es el potencial del ánodo,  $\eta_a$  es el sobre potencial de activación del ánodo,  $IR_{sol}$  es la caída ohmica en la solución,  $\eta_c$  el sobrepotencial del cátodo,  $E_c$  es el potencial del cátodo y  $E_t$  es el potencial de estabilidad de los electrodos empleados en la celda [Pletcher and Walsh (1990); Costa, M (1980)].

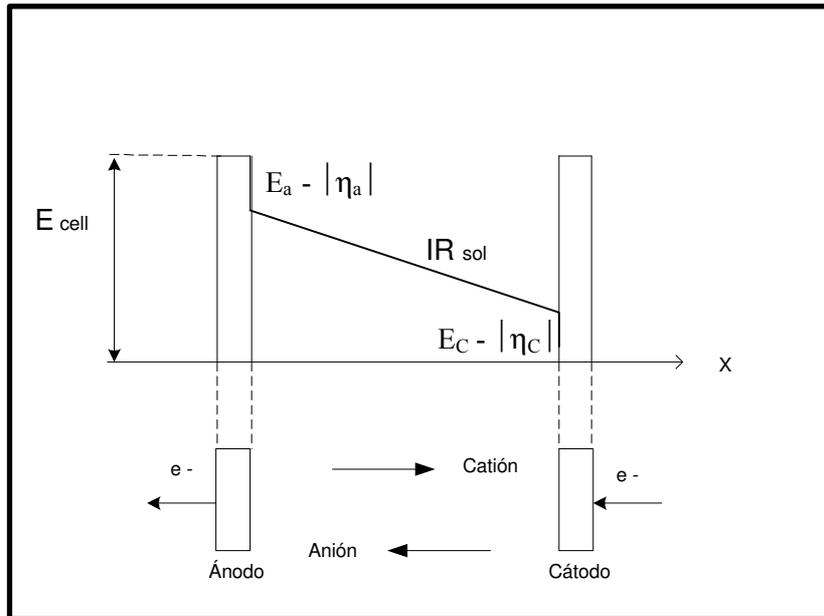


Figura 1.10. Potencial de celda

En la Figura 1.10 se muestra un diagrama esquemático representando los diferentes componentes que contribuyen al voltaje de la celda, donde el potencial se presenta frente a la distancia  $x$  en la dirección interelectródica.

El potencial del ánodo al equilibrio  $E_a$ , es definido por la termodinámica del proceso de evolución de oxígeno. El sobrepotencial  $\eta_a$  de activación está dado por la diferencia de potencial que se tiene que aplicar para dar una reacción Faradaica anódica, la caída ohmica  $IR$  está determinada por la conductividad de la solución entre el ánodo y cátodo, el sobrepotencial catódico  $\eta_c$  está dado por la diferencia de potencial que se debe aplicar a una reacción Faradaica catódica. El  $E_c$  está definido por la termodinámica del proceso de  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$  y, finalmente,  $E_t$  está determinado por la estabilidad química y mecánica de los materiales empleados como electrodos.

A continuación se muestra la distribución de potencial en el cátodo, que es la reacción de interés.

## 1.7 Distribución de Potencial en los Electrodo de Trabajo

La distribución de potencial de un electrodo está definido como:

$$E = \Phi_M - \Phi_S \quad 1.8$$

donde  $\Phi_M$  es el potencial del material del electrodo y  $\Phi_S$  es el potencial dado por la concentración del electrolito en la solución [Coeuret, F (1992)].

De esta manera, la distribución de la densidad de corriente depende del gradiente de potencial y puede expresarse en términos del potencial de la solución.

Existen tres tipos de distribución de corriente las cuales son:

- a) Distribución primaria: Considera únicamente la distribución debido al campo eléctrico entre los electrodos; asume que el sobrepotencial no es muy grande y que no existe disminución apreciable de las especies electroactivas.
- b) Distribución secundaria: Es cuando la distribución de corriente presenta cambios de concentración cerca del electrodo y existe una sobretención de activación  $\eta$ . El potencial del electrodo esta asociado a la densidad de corriente  $i$  a través de la ley de Ohm:

$$i = -\gamma \nabla \cdot \Phi_S \quad 1.9$$

$\gamma$  es la conductividad eléctrica del electrolito. Esta distribución de potencial depende de la geometría del electrodo.

c) Distribución terciaria: Es la variación de concentración cerca del electrodo y los efectos cinéticos, depende de la geometría y de la conductividad.

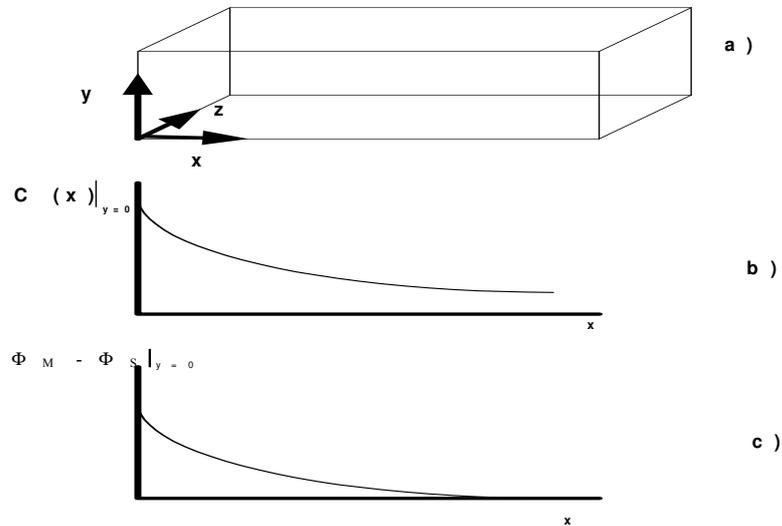


Figura 1.11 a) Coordenadas del canal de placas paralelas, b) decaimiento de la concentración en función de la posición axial, c) distribución de potencial en función de la posición axial.

En la Figura 1.11 (a) se presentan las coordenadas vectoriales de un canal de placas paralelas. En la Figura 1.11b) se muestra el decaimiento de la concentración en la coordenada axial. La Figura 1.11c) muestra la distribución de potencial a lo largo del canal. Del análisis de estas figuras se observa que la distribución de potencial está asociada con el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva.

*CAPÍTULO II*  
*DESARROLLO*  
*EXPERIMENTAL*

## 2.1 Soluciones Electrolíticas Empleadas

Para preparar las soluciones electrolíticas se consideró la composición del electrolito, empleado en el proceso de recuperación electrolítica del cobre, proporcionado por la Industria Peñoles S. A. de C. V, Tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Composición de Reactivos**

<b>Reactivos</b>	<b>g / L</b>
CuSO <sub>4</sub>	45
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1
CoSO <sub>4</sub>	0.20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	160

En la elaboración de las soluciones se utilizó agua destilada. Los reactivos empleados tienen grado de pureza analítico.

## 2.2 Descripción de Celda de Microelectrólisis (Disco Rotatorio)

Para el estudio de la microelectrólisis se utilizó una celda electroquímica de vidrio con capacidad de 100 ml, la cual está conformada por tres electrodos, donde el electrodo de trabajo (ET) es un disco de acero inoxidable 316, con un área ( $A = 0.070686 \text{ cm}^2$ ) cubierto en un cilindro de teflón; un electrodo auxiliar (EA) que es una barra de grafito y un electrodo de referencia (ER) que es de Hg/HgSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como se muestra en la Figura 2.1.

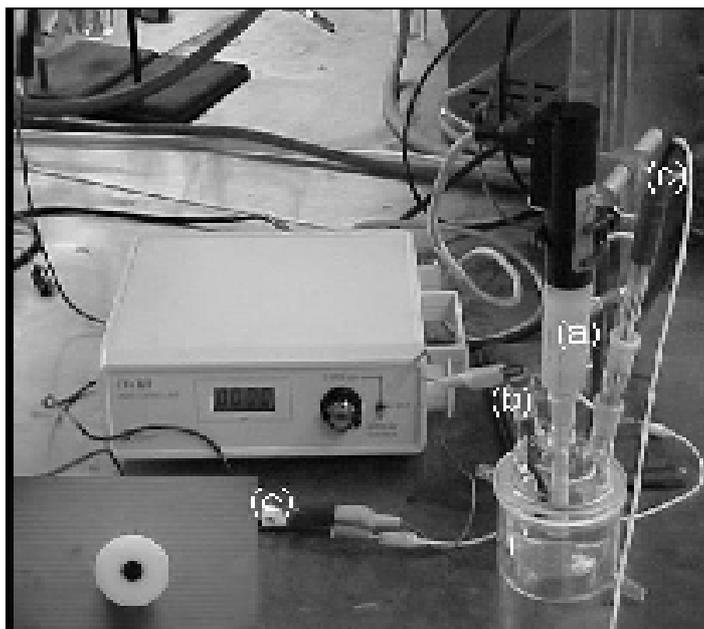


Figura 2.1. Celda típica de 3 electrodos. (a) electrodo de disco rotatorio de acero, (b) contra electrodo de grafito (c) electrodo de referencia ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ) (d) controlador de velocidad y (e) es un inset se muestra una vista transversal del RDE de acero inoxidable.

Cabe mencionar que el electrodo de trabajo cuenta con un motor conectado a un regulador de velocidad para regular las revoluciones por minuto (rpm), el cual determina las condiciones de velocidad de rotación del disco. Los electrodos van conectados a un potenciótato/galvanostato que se describe en la sección 2.4, de manera que permite controlar parámetros de potencial y corriente en la celda electroquímica.

### 2.3 Descripción del Reactor de Placas Paralelas ( R.P.P)

En el capítulo 1.4 se describió de manera general, algunas de las características del RPP; en este capítulo se describirán detalladamente sus dimensiones físicas, el circuito hidráulico y eléctrico, empleado para los experimentos de hidrodinámicos y de electrólisis.

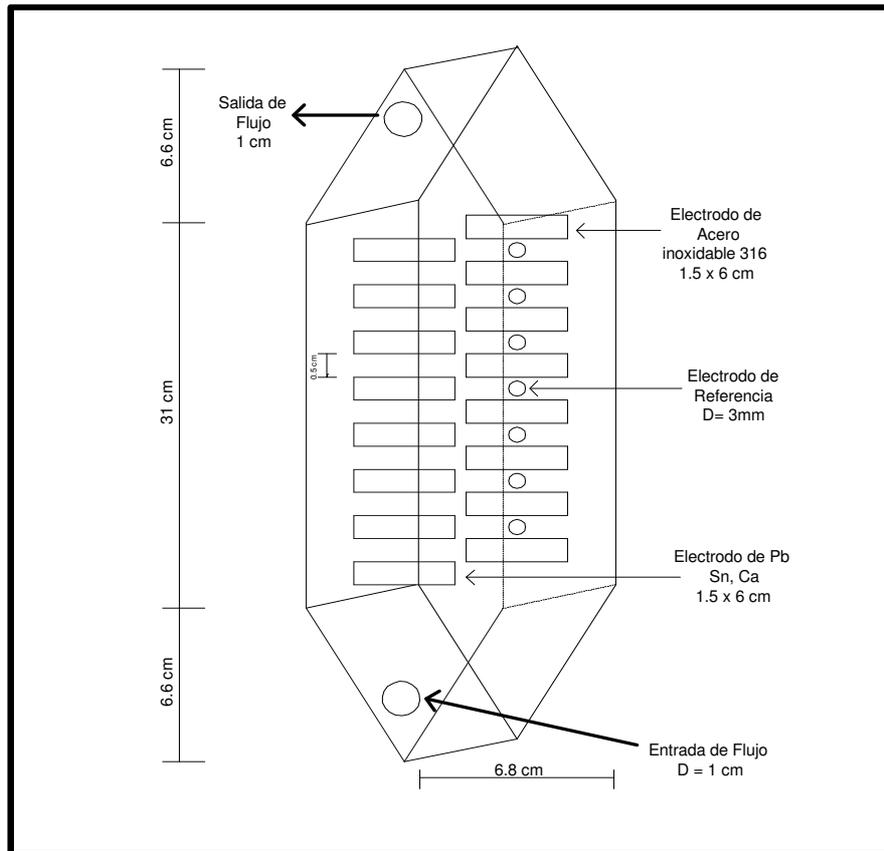


Figura 2.2. Esquema interno del reactor de placas paralelas

El reactor de placas paralelas consta de tres placas de acrílico de 12 X 55.5 X 4.21 cm, donde la placa central es hueca y tiene una forma de romboide Figura 2.2 y en las placas exteriores se cuenta con una entrada y salida de 1 cm de diámetro, y con ocho electrodos en cada placa, con una distancia de 0.5 cm a lo largo del canal.

Los electrodos anódicos y catódicos tienen un área de  $9 \text{ cm}^2$  cada uno y en total de  $72 \text{ cm}^2$  respectivamente, así mismo aprovechando los espacios que existen entre cada electrodo catódico se colocaron capilares de Luggin para tener electrodos de referencia y poder medir los potenciales de cada electrodo, como se muestra en la Figura 2.3 donde, además se muestra el sistema hidráulico.

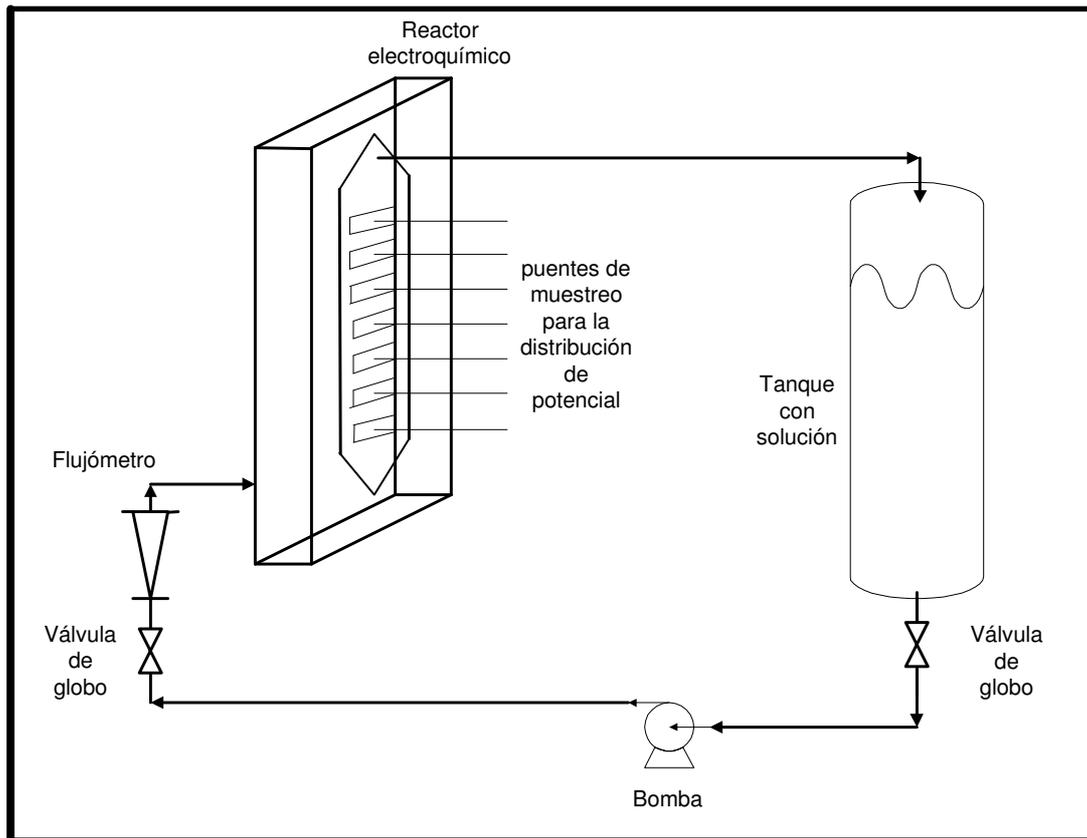


Figura 2.3 Reactor electroquímico de flujo canal sin membrana, en operación batch con recirculación.

Para realizar los experimentos se contó con un contenedor cilíndrico de acrílico con un volumen de 3.190 L. En la parte inferior del contenedor se colocó una válvula de globo de  $\frac{1}{2}$  pulgada de diámetro donde se controla la salida hacia una bomba peristáltica (modelo Equipar con una potencia de 1.10 HP), la velocidad de flujo fue controlada por un reóstato. A la salida de la bomba se conectó una válvula de globo de  $\frac{1}{2}$  pulgada en donde se colocó un flujómetro con capacidad de 4 litros por minuto. La entrada y salida del reactor tiene un diámetro de 0.39 pulgadas. Cabe señalar que tanto la tubería como los accesorios utilizados son de plástico flexible los cuales tenían un diámetro de  $\frac{1}{2}$  pulgada.

## 2.4 Descripción de los Equipos Utilizados

Para los experimentos de electrolisis se empleo un potencióstato/galvanostato (par modelo 273) conectada a una PC.

Para los experimentos de macroelectrólisis fue necesario emplear un Buoster acoplado a una fuente de poder; este acoplamiento de equipo permite que el potencióstato incrementa su capacidad hasta 10 A y 20 V de potencia de acoplamiento. El dispositivo es mostrado en la Figura 2.4.

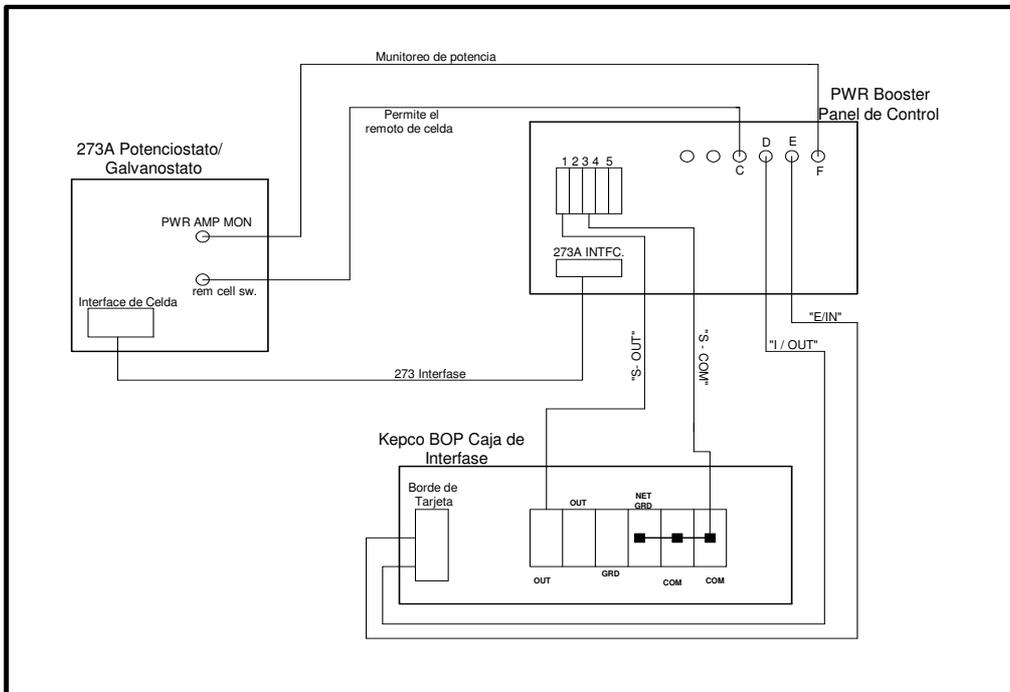


Figura 2.4. Representación esquemática de la interconexión del potencióstato/galvanostato, Kepeco BOP y PWR Booster.

Para los experimentos del trazador se empleo un espectrofotómetro (Spectrinic 20 Génesis). Para el acondicionamiento del disco rotatorio se empleo una pulidora Buehler y un ultrasonido marca Banson.

## 2.5 Metodología Experimental

Para el estudio de la DTR en el reactor de placas paralelas se utilizó la técnica estímulo respuesta empleando un trazador para determinar las condiciones hidrodinámicas óptimas en el RPP.

Los estudios de potencial y de densidad de corriente del proceso Cu(II)/Cu(0), fueron obtenidas mediante los estudios de microelectrolisis impuestos en un electrodo de disco rotatorio RDE. Posteriormente, se caracterizó la distribución de potencial en el RPP durante la electrolisis de cobre, a potencial controlado, que es determinado por los experimentos de disco rotatorio.

### 2.5.1 Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) en R.P.P

Las condiciones experimentales de la DTR son descritas en la tabla 2.2, dónde se inyectó 1 ml de una solución concentrada de anaranjado de metilo y se midió este trazador a la salida de la celda, estas mediciones fueron obtenidas mediante la absorción empleando un espectrofotómetro visible descrito anteriormente. Posteriormente, se construyeron las curvas E vs  $\theta$ , de acuerdo a la metodología descrita en la sección 1.5.

**Tabla 2.2. Condiciones experimentales para el estudio de la DTR**

Flujo volumétrico (LPM)	V (cm s-1)	Re
1.0	1.4679	394
1.5	2.2018	590
2.0	2.9358	787
2.5	3.6698	984
3.0	4.4037	1181

Como se observa en la Figura 2.5 se consideró experimentar primero con un promotor de turbulencia a la entrada, ya que este tipo de arreglo rompe las bolsas de fluido a la entrada del reactor, evitando zonas muertas y cambios preferenciales de fluido [Trinidad and Walsh (1995); Letord-Quemere and Coeuet (1988)]. Es importante mencionar que a la salida no se equipó con ningún colector de fluido.

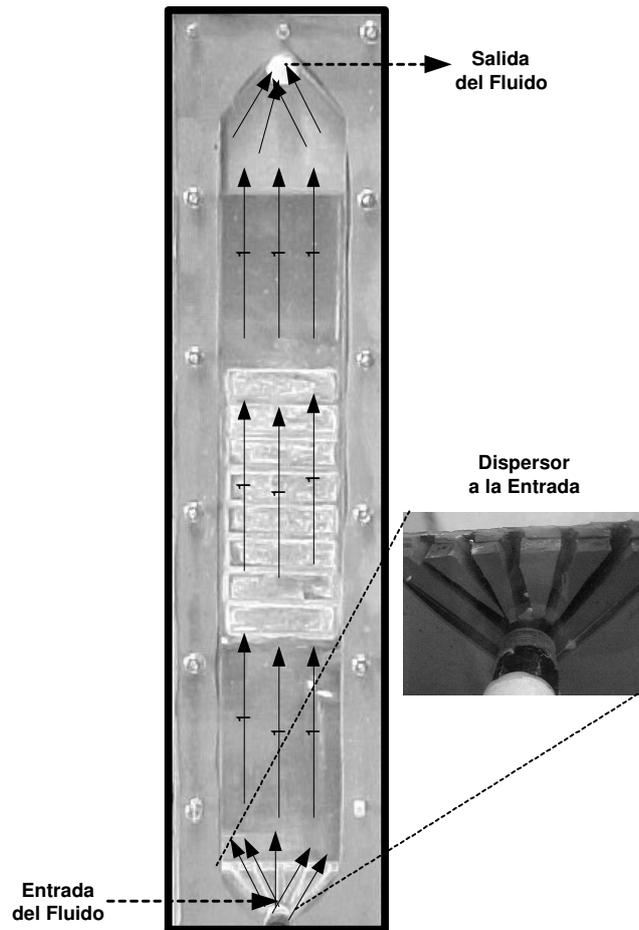


Figura 2.5. Representación experimental de los diferentes dispersores utilizados en el reactor electroquímico.

Para determinar las concentraciones del trazador a la salida, se dejó durante dos minutos que fluyera el agua en el reactor hasta que alcanzara su régimen permanente, posteriormente se inyecta el trazador y se toman muestras cada cinco segundos.

## 2.5.2 Estudio de Microelectrólisis del sistema de Cu(II), Co(II), Fe(III)

En esta sección se presenta una metodología electroquímica que permite establecer las condiciones de potencial y de densidad de corriente, donde el proceso de reducción de cobre toma lugar. Estos estudios permitirán a la obtención de las condiciones de densidad y potencial a aplicar al R.P.P.

Con el propósito de obtener el dominio de potencial y densidad de corriente donde la recuperación de cobre toma lugar, se construyó una curva de polarización de este proceso, mediante un estudio cronoamperométrico de corriente muestreada. En la Figura 2.6a) se muestra la perturbación en potencial del electrodo en esta técnica, en el inciso b) se muestra la respuesta cronoamperométrica y en el inciso c) muestra la curva I-E de corriente muestreada obtenida.

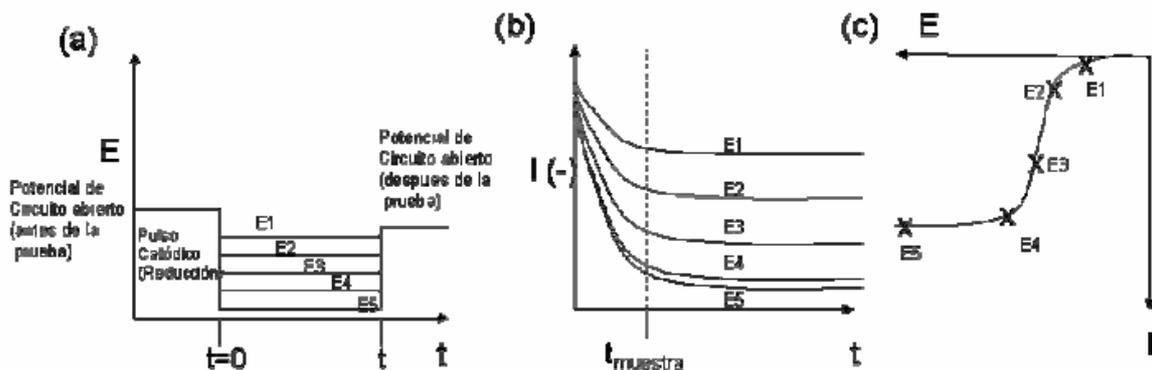


Figura 2.6. Esquematación de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada.

Los estudios se llevaron a cabo sobre un electrodo de disco rotatorio, en la solución mostrada en la tabla 2.1 las curvas se obtuvieron a diferentes velocidades angulares.

La construcción de las curvas de polarización fue llevada a cabo en un intervalo de potencial aplicado de  $0 \leq E \leq 2 \text{ V}$  para 5 diferentes velocidades angulares del electrodo, comprendidas entre 1100 a 3600 rpm. Entre cada prueba el electrodo de disco rotatorio fue desvastado con una lija de carburo de silicio grado 600 y pulido a espejo con alúmina de un micrón y un paño. El electrodo fue enjuagado con varios lavados de agua desionizada y después llevado al ultrasonido con el propósito de eliminar los residuos de alúmina y poder utilizarlo para la siguiente prueba. Este estudio se llevó a cabo en una celda típica de 3 electrodos que se describió en la sección 2.2.

### **2.5.3 Descripción Experimental de Distribución de Potencial en el R.P.P**

Para la realización de la recuperación de cobre, se montó un dispositivo de recirculación en el reactor de placas paralelas descrita en el capítulo 1.4. Para medir el potencial de electrodo de trabajo, donde el proceso  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$  toma lugar, se colocaron seis electrodos de referencia a los costados de las placas de trabajo a 3 mm de distancia intercalados entre cada electrodo, esto con la finalidad de tener una mejor lectura de potencial de celda y de electrodo. En la Figura 2.7 se muestra este arreglo.

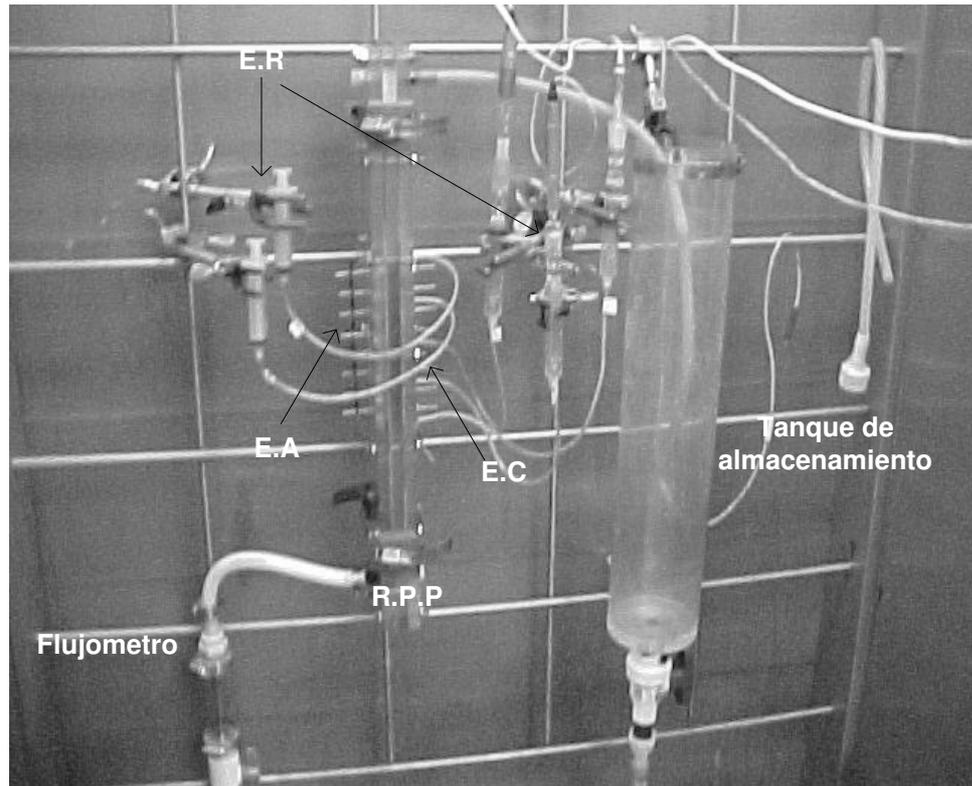


Figura 2.7. Circuito hidráulico del reactor de placas paralelas.

El procedimiento que se llevo a cabo para el monitoreo del potencial, fue el siguiente:

- Las electrolisis fueron conducidas a un potencial impuesto en la primera placa,  $E = 0.6V$ .
- La lectura de potencial de electrodo se llevó a cabo cada 30 minutos, esta lectura fue obtenida mediante un milivoltímetro de alta impedancia que fue conectado al electrodo de referencia (ER) y al electrodo de trabajo, registrando el valor de potencial de electrodo
- El potencial de celda fue obtenido también con el milivoltímetro directamente, entre el cátodo y el ánodo de los ocho pares de placas que cuenta el RPP como se muestra en la Figura 2.8.

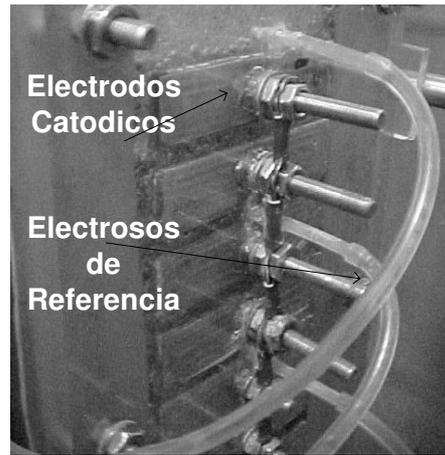
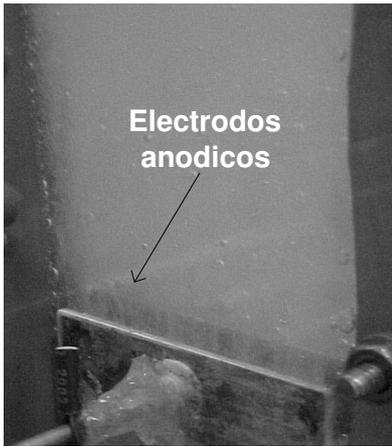


Figura 2.8. Del lado izquierdo se aprecia los electrodos anódicos con el fluido, y del lado derecho se tiene a los electrodos catódicos, junto a ellos los capilares de Loggin.

*CAPÍTULO III*

*DISTRIBUCIÓN DE*

*TIEMPOS DE RESIDENCIA*

En este capítulo se muestran los estudios de la distribución del fluido dentro del RPP a través de un análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR) a diferentes números de Reynolds. El RPP contó con un dispersor utilizado a la entrada del canal, con la finalidad de distribuir el fluido de manera homogénea Figura 2.5.

### **3.1 DTR Experimental en el R.P.P**

En la sección 2.5.1 se abordó las condiciones experimentales que se desarrollaron para la distribución de tiempos de residencia en el RPP, por lo que a continuación se describirá el análisis de los resultados obtenidos en los cinco diferentes Reynolds estudiados,  $394 \leq Re \leq 1181$ .

En la Figura 3.1 se muestran la distribución de los tiempos de residencia a los 5 diferentes Reynolds estudiados. De los resultados experimentales mostrados en esta Figura se puede observar que para los dos primeros Reynolds de (394 y 590), el máximo de la curva E se presenta muy cerca de  $\theta = 1$  indicando que la mayoría de los elementos de fluido están saliendo al tiempo de residencia promedio. Para el Reynolds de 787 se observa que E presenta el máximo después de  $\theta = 1$ ; indicando que el fluido presenta zonas de baja velocidad o bien que se tiene recirculación de fluido; para el Reynolds de 984 se observa una  $E = \theta$  donde es simétrica y el máximo de E se presenta en 1. Finalmente para el Reynolds de 1181 se observa que el trazador sale antes de lo esperado indicando canalizaciones ó cambios preferenciales de fluido [Edwards and Newman (1987)].

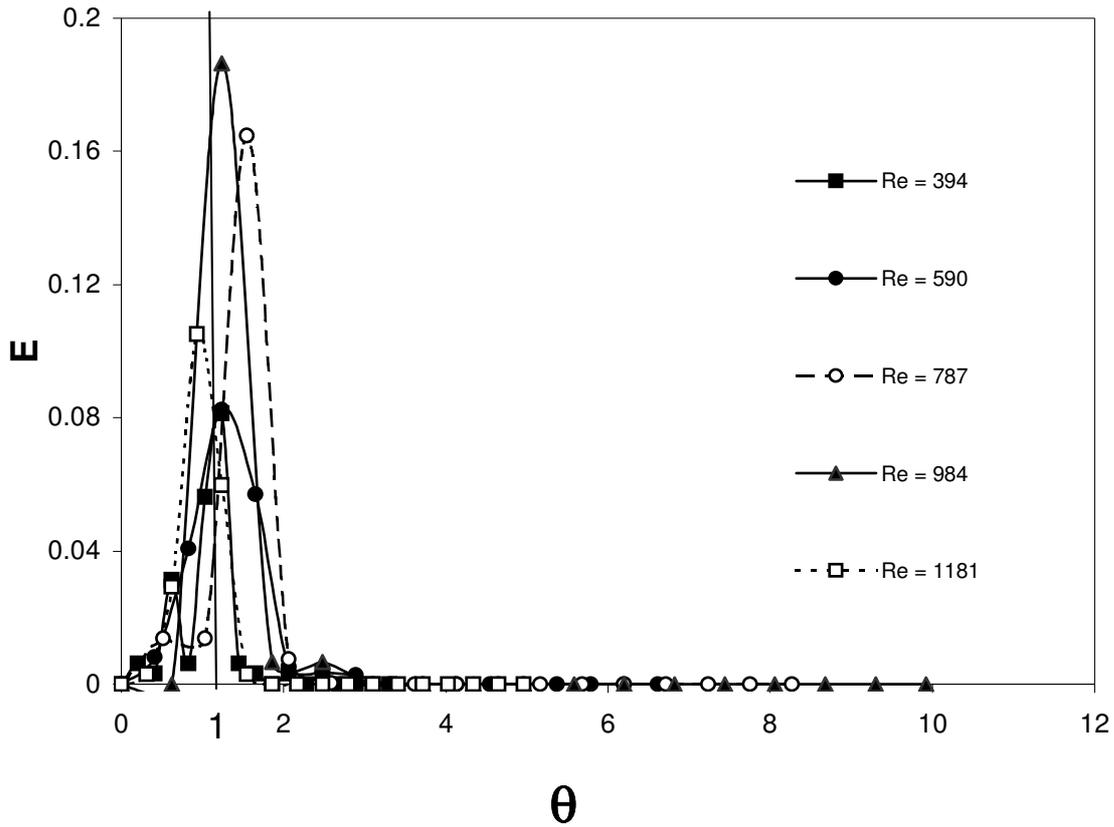


Figura 3.1. Resultados experimentales de la DTR a diferentes velocidades

Los resultados presentados en la Figura 3.1 muestran el efecto de la convección en la desviación del fluido. Es importante mencionar que no se observaron zonas muertas dentro del reactor, debido a que no se presentaron picos adicionales a los que fueron detectados alrededor de  $\theta = 1$ . Por otro lado, se procedió a hacer un análisis en términos del modulo de dispersión, con el propósito de cuantificar las desviaciones del fluido, que es un parámetro que indica el desorden del fluido dentro del reactor.

A través del análisis de los datos experimentales mostrados en la Figura 3.1 se estimaron las varianzas de las curvas obtenidas y los módulos de dispersión de la siguiente ecuación [Levenspiel, (1990)].

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\left(\frac{D}{UL}\right) - \left[2\left(\frac{D}{UL}\right) \cdot \left(1 - e\left(\frac{D}{UL}\right)\right)\right] \quad 3.1$$

Donde  $\sigma^2$  es la varianza de la curva E,  $\tau$  es el tiempo de residencia promedio y  $D/UL$  es el módulo de dispersión longitudinal o axial que caracteriza el grado de retromezclado del fluido.

La magnitud de tal módulo indica que:

- Si  $D/UL \rightarrow 0$  la dispersión es despreciable y por lo tanto, se tiende a flujo pistón ó
- si  $D/UL \rightarrow \infty$  la dispersión es muy grande se tiende a flujo con retromezcla; cuando se tiene módulos de dispersión pequeños, es decir cuando  $D/UL \rightarrow 0$ , la ecuación 3.1 se reduce a:

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = 2\left(\frac{D}{UL}\right) \quad 3.2$$

A través de la ecuación 3.1 y tomando los datos experimentales mostrada en la Figura 3.1, se procedió a evaluar el módulo de dispersión contra el número de Reynolds. Estos resultados son mostrados en la tabla 3.1, donde se presentan los valores de las varianzas y del módulo de dispersión como función del número de Reynolds.

**Tabla 3.1 Varianza y módulo de dispersión en función del número de Reynolds**

$Re$	$\sigma_{\theta}^2$	D/UL
394	0.28	0.1410
590	0.07	0.0343
787	0.43	0.2180
984	0.22	0.1110
1181	3.03	1.5140

En la Figura 3.2, se muestra la variación del modulo de dispersión como función del número de Reynolds. A Reynolds de  $394 \leq Re \leq 984$  la dispersión toma valores de  $0.14 \geq D/UL \geq 0.111$ , indicando que en estas condiciones se tiene un fluido que se comporta como flujo pistón, [Levenspiel, (1990)]. Mientras que a Reynolds de 1181 se presentó un valor de dispersión mayor

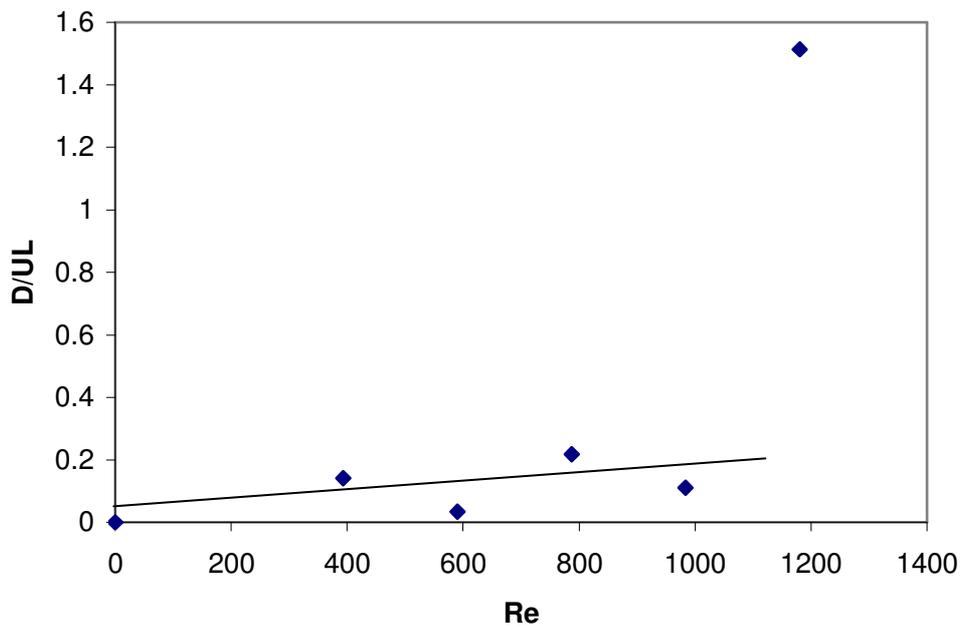


Figura 3.2 Variación del módulo de dispersión con el numero de Reynolds.

indicando que a este número de Reynolds se tienen zonas de alta velocidad, característico de un fluido desordenado. En la bibliografía se han reportado módulos de dispersión de  $0.1 \geq D/UL \geq 0.15$  [Trinidad et al. 1995; Janson R. E. W and R. J. Marshall 1981; Gonzales G. J, Iniesta J., etal. 1999]; los cuales son similares a los informados en este trabajo.

### **3.2 Conclusión**

Se logró obtener la distribución de tiempos de residencia en el reactor de placas paralelas a través de la técnica de inyección de trazador (Estimulo-respuesta), que permitió analizar el comportamiento de fluido en el RPP.

A través del análisis de la DTR en el RPP, mediante el módulo de dispersión, se observó que no existen zonas de baja velocidad y que, en términos generales, el RPP se comporta como un flujo pistón en el dominio del Re estudiado,  $394 \leq 1181$ .

Con el análisis de la distribución de edades se concluyó que el RPP no presenta estancamientos de flujo, cortos circuitos y recirculaciones apreciables, o cualquier otro factor que contribuya a tener una desviación importante en la idealidad del flujo. Sin embargo a altos números de Reynolds ( $Re \geq 1181$ ) la celda puede presentar caminos preferenciales de flujo.

Del análisis de la distribución de edades, se observó que el proceso electrolítico de cobre tiene un dominio de Reynolds comprendido entre  $394 \leq Re \leq 1181$ , de esta manera puede ser utilizado el RPP en electrólisis.

*CAPÍTULO IV*

*CARACTERIZACIÓN DE LA  
DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL  
EN EL RPP*

En este capítulo se estudia la distribución de potencial experimental durante el proceso electrolítico de cobre, donde se muestra una metodología que consiste en hacer estudios de microelectrolisis, empleando como técnica la cronoamperometría, que permite conocer los intervalos de corriente y potencial, donde el proceso  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$  toma lugar. Posteriormente se realizan electrólisis en el RPP a diferentes Reynolds donde se caracteriza la distribución de potencial en el cátodo de la celda, haciendo un análisis del desempeño en términos de la eficiencia de corriente y del consumo de energía.

#### **4.1 Curva de Polarización del Electrolito en el Disco Rotatorio**

En la Figura 4.1 se muestran las curvas de polarización catódicas ( $I$  vs  $E$ ) obtenidos a partir de las cronoamperometrias en el RDE a diferentes revoluciones por minuto (rpm), tomando las lecturas de  $I$  a un tiempo de 4.5 seg.

Del análisis de esta Figura se distinguen tres zonas; la zona de activación, la mixta y la limitada por transporte de masa. En la zona limitada por transporte de masa, la transferencia electrónica es más rápida y la cinética global del proceso catódico está limitado por el transporte de masa de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo [Pletcher and Walsh (1990); Tavera and Bedolla (1991)].

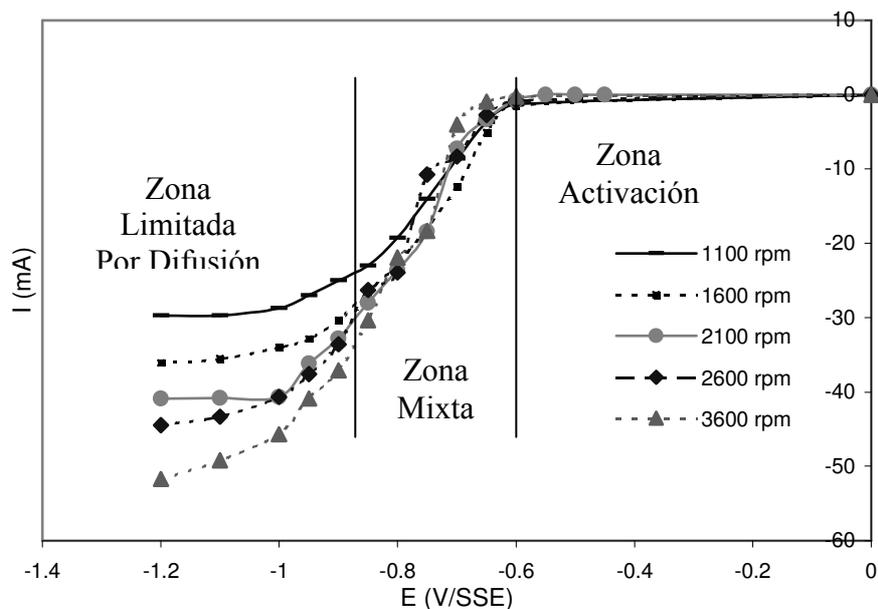


Figura 4.1. Curva I-E obtenidas en el RDE a diferentes rpm (mostrados dentro de la Figura), con una concentración de solución de Cu(II) 45 g/L, Co(II) 0.20 g/L, y Fe (III) 1 g/L; con una área de electrodo de 0.0706 cm<sup>2</sup>, usando la técnica cronoamperometrica (no mostradas en esta tesis), a diferentes pulsos de potencial de -0.1 hasta -1.2 V. La corriente fue medida a un tiempo de muestreo de 4.5 segundos a todos los pulsos de potencial.

Es importante notar que no se detectaron diferencias de picos que pudieran estar asociados a los tres metales presentes en la solución. Por lo que se asume que el proceso catódico global está asociado a la reducción de cobre. El hecho de que no se hayan detectado procesos asociados a la reducción de cobalto y hierro pudiera deberse a que ambos metales se encuentran en concentraciones inferiores a la del Cu (II) [Mntell (1980); Kuhn (1971); Wendt and Kreysa (1999)].

Del análisis de la Figura 4.1 fue posible seleccionar el potencial a aplicar durante la electrólisis de cobre en el reactor electroquímico de placas paralelas con el propósito de caracterizar la distribución de potencial a lo largo de las placas catódicas de la celda. El potencial seleccionado fue de - 600 mV vs SSE.

## **4.2 Estudio de la Distribución de Potencial Catódico durante la Electrólisis de Cobre en el RPP.**

La medición del potencial catódico asociado al proceso  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$ , fue realizado en las diferentes placas, como se muestra en la Figura 2.8. La metodología fue descrita en el capítulo 2.5.3.

En la Figura 4.2 se muestra el potencial catódico obtenido en función del tiempo, a los cinco diferentes Reynolds comprendidos entre  $394 \leq Re \leq 1181$ , para las ocho placas catódicas distribuidas en el RPP. Es importante mencionar que la electrólisis fue conducido a un potencial constante, aplicando un potencial constante en la primera placa del RPP de -600 mV.

$E_e / V$

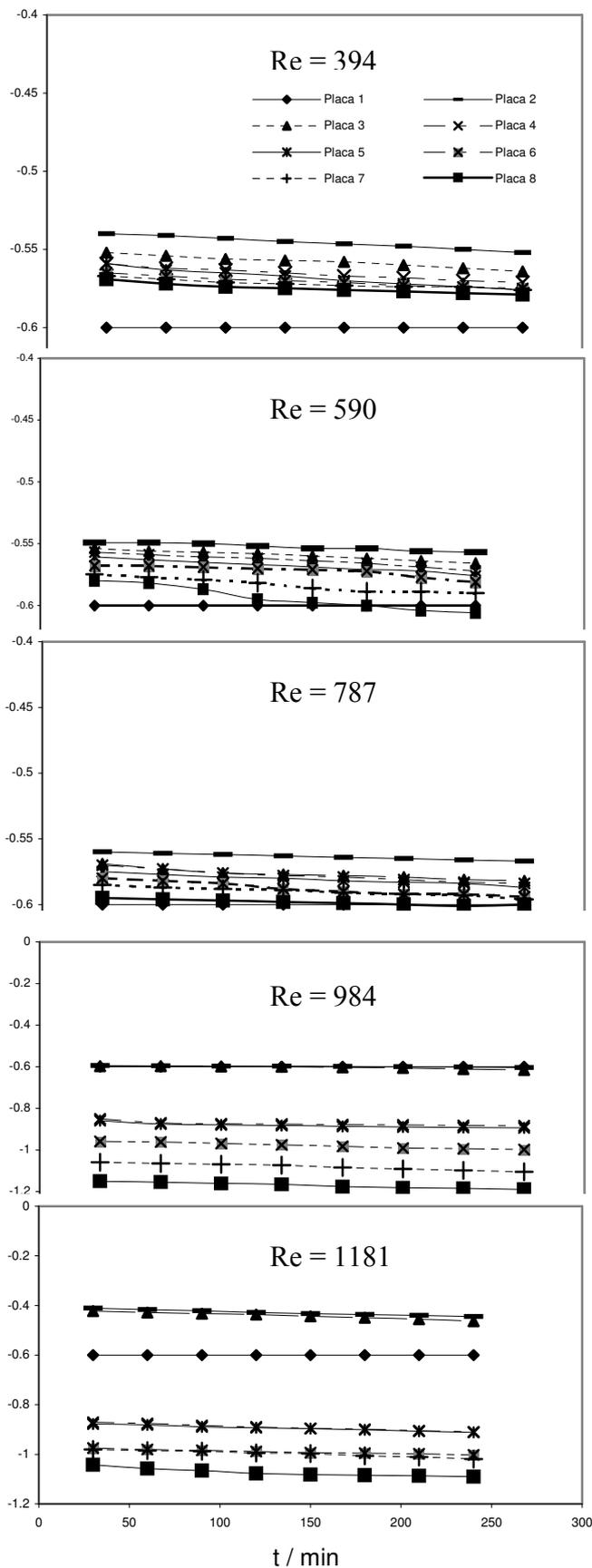


Figura 4.2. Potencial catódico como función del tiempo, de las electrólisis a diferentes Reynolds mostrados dentro de las Figuras. Área total de las ocho placas empleadas como electrodos de  $72 \text{ cm}^2$ . La electrólisis fue conducida aplicando un potencial de  $-600 \text{ mV}$  en la primera placa. La solución tenía una concentración inicial de  $45 \text{ g/L}$  de  $\text{Cu(II)}$ ,  $0.20 \text{ g/L}$  de  $\text{Co(II)}$ ,  $1 \text{ g/L}$  de  $\text{Fe(III)}$ , en  $160 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ .

Del análisis de la Figura 4.2 se observa que para el primer Reynolds de 354, se detectó una distribución de potencial que toma valores más negativos conforme se aumentaba el número de placa; este comportamiento fue muy similar para los demás Reynolds.

Es importante mencionar que conforme se incrementa el número de Reynolds la distribución de potencial toma valores más negativos. Este hecho se debe a que conforme el electrolito se aleja de la primera placa (que es donde se aplica el potencial  $E = -600 \text{ mV}$ ), el electrodo se polariza más negativo, debido al decaimiento de la concentración de cobre [ Kazdobin and Shvab (2000)].

En la Figura 4.3 se muestran los depósitos de cobre a diferentes Reynolds, donde se pone en evidencia que al incrementar el número de Reynolds, el depósito se hace más dendrítico es decir, más disperso y granoso [ Fukanaka and Tanaka (2003)].

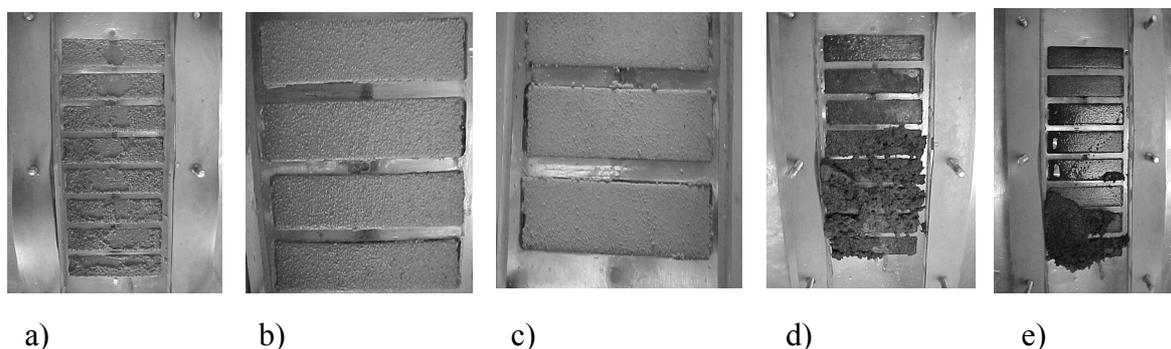


Figura 4.3. Imágenes de los depósitos de Cu a diferentes condiciones hidrodinámicas, Re: (a) 394, (b) 590, (c) 787, (d) 984 y (e) 1181. Todas las electrolisis fueron conducidas a un potencial constante de  $-0.6 \text{ V}$  aplicado en la primera placa. La solución inicialmente tenía una concentración de  $45 \text{ g/L Cu(II)}$ ,  $1 \text{ g/L Fe(III)}$ ,  $0.20 \text{ g/L Co(II)}$  en  $160 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ .

En la Figura 4.4 se observan los pesos de cobre en las diferentes placas empleadas como cátodos para las electrólisis llevadas a cabo a números de Reynolds de 394, 590, 787. Los pesos de cobre a los dos Reynolds de 984 y 1181 no fueron graficados debido a que fue imposible mantenerlos en la placa catódica, ya que estos se desprendieron durante la electrólisis. En la Figura 4.3 d) y e) se muestran la forma dendrítica de este depósito.

Es importante observar que en la primera placa, que es donde se controla el potencial de electrólisis, se observa el mayor peso para los tres diferentes Reynolds, mientras que conforme se incrementa el número de placa, este compartimiento se modifica hacia valores de peso inferiores que en la primera placa, los cuales además, para los Reynolds de 590 y 787, toman valores casi constantes a partir de la segunda placa.

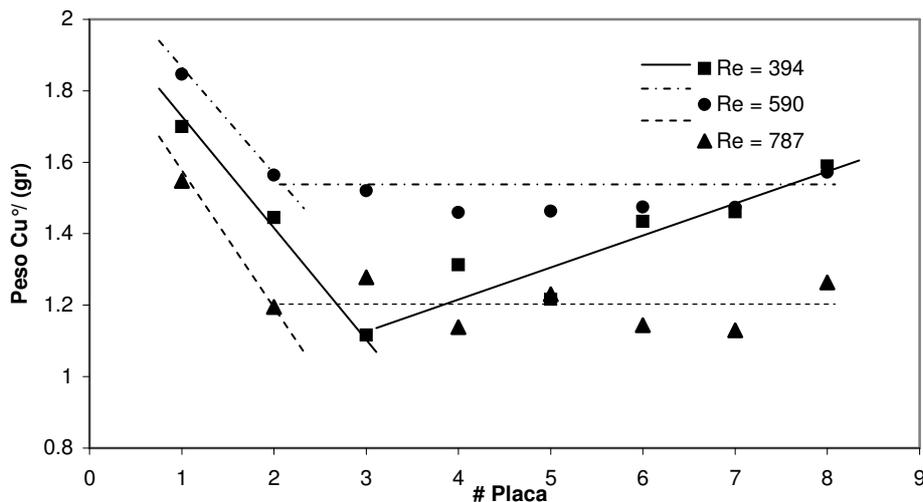


Figura 4.4. Peso del Cu(II) depositado en cada placa catódica a los diferentes Reynolds mostrados en la figura. Todas las electrólisis fueron conducidas a un potencial constante de  $-0.6$  V aplicando en la primera placa. La solución inicialmente es de  $45$  g/L Cu(II),  $1$  g/L Fe(III),  $0.20$  g/L Co(II) en  $160$  g/L  $H_2SO_4$ . Al final de la electrólisis se pesó cada placa.

El hecho que se modifiquen los pesos, como función del número de Reynolds indica que la hidrodinámica tiene un efecto en la distribución del potencial, y por lo tanto en la calidad del laminado de cobre [Kazdobin, K and Tsapakh S(2000)]. Es importante mencionar que la simulación de la distribución del potencial estuvo fuera de los alcances de este trabajo de tesis.

### **4.3 Desempeño del RPP durante el Proceso Electroquímico de Cobre**

#### **4.3.1 Potencial de Celda**

Como ya se describió en la sección 1.6, el potencial de celda es la diferencia de potencial que existe entre el ánodo y el cátodo, es por eso que se estudió el potencial de la celda que se da a lo largo de los pares de ánodos y cátodos (placas paralelas). De igual manera es importante señalar que la sobretención de concentración está relacionada a la existencia de una variación de concentración de cobre en el seno de la solución y de la superficie del electrodo.

De la Figura 4.5, se muestra el potencial de celda en el RPP, a los diferentes Reynolds de  $394 \leq Re \leq 1181$  durante la electrolisis de cobre en función del tiempo. Se puede observar en las graficas una caída de potencial, a medida que se incrementa el Re; es importante notar que a medida que el potencial se desplaza de la placa uno hasta la placa ocho el voltaje se hace menor, este comportamiento es debido a que la distribución de potencial es afectado por el potencial del material y de la solución, ya que al aumentar el espesor del depósito de cobre afecta la distribución de corriente a lo largo de la distribución de los electrodos.

Una explicación probable es que a medida que se distribuye el potencial a lo largo del reactor, este es afectado por la velocidad del fluido que esta en contacto con la superficie del cátodo, teniendo así depósitos no uniformes generando depósitos dendríticos.

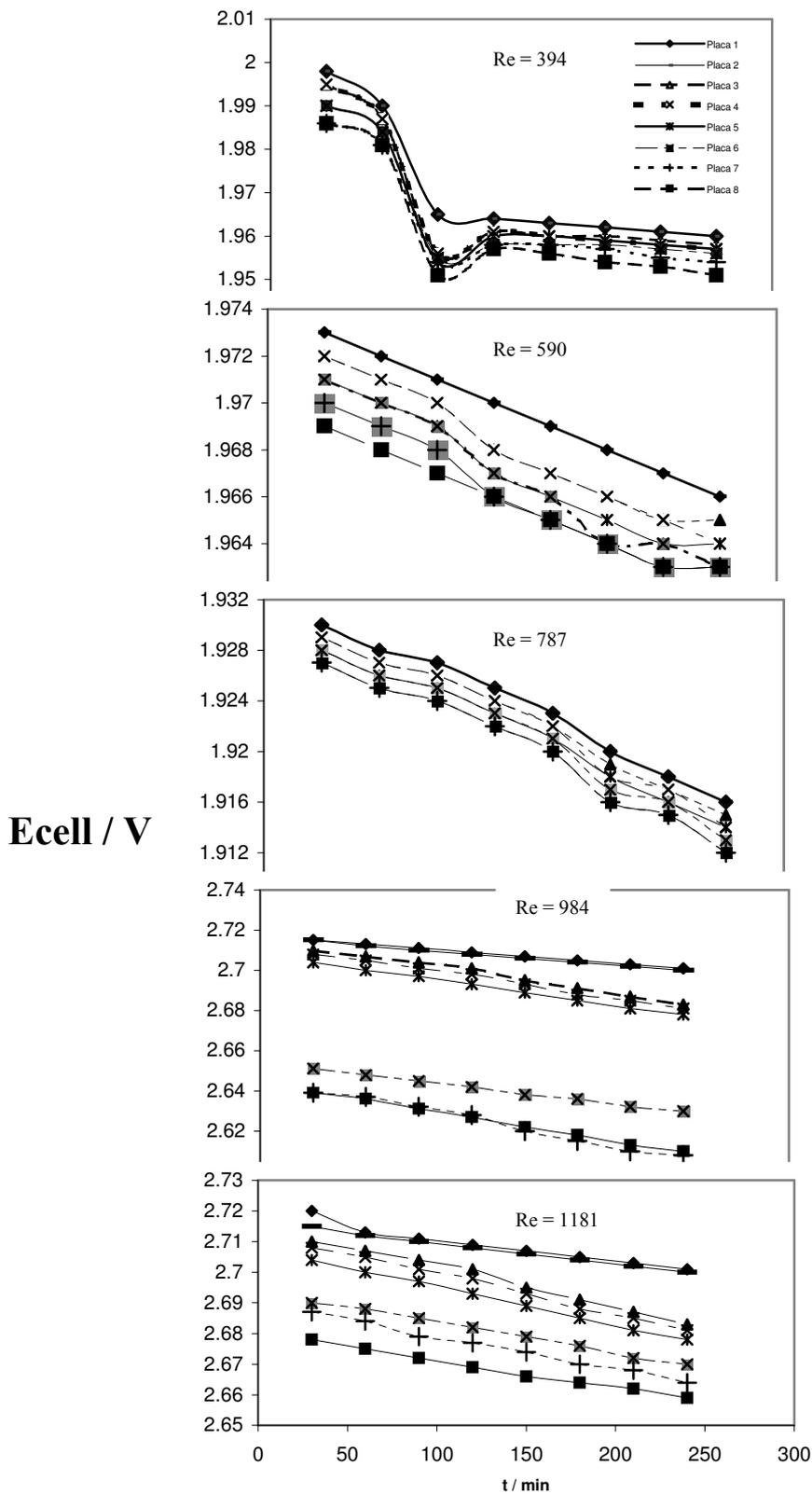


Figura 4.5. Potencial de celda para cada placa como función del tiempo de electrólisis, a diferentes Reynolds mostrados en la Figura. Área total de las placas catódicas de  $72 \text{ cm}^2$ . La electrólisis fueron aplicando un potencial de  $-600 \text{ mV}$  en la primera placa. La concentración de solución inicialmente tenía una composición de  $45 \text{ g/L}$  de  $\text{Cu(II)}$ ,  $0.20 \text{ g/L}$  de  $\text{Co(II)}$ ,  $1 \text{ g/L}$  de  $\text{Fe(III)}$  en  $160 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ .

Del análisis de la distribución del potencial de celda  $E_{cell}$ , se establece que a medida que se incrementa el Reynolds, se incrementa el potencial de celda [Bisang, J (2001)]. Este hecho sugiere que la convección tiene un efecto en la distribución de potencial de celda, donde se observó que a  $Re \geq 984$ , se obtienen depósitos dendríticos que generan  $E_{cell}$  mayores.

#### 4.3.2 Eficiencia de Corriente en el RPP

Es bien sabido que la eficiencia de corriente  $\phi$  es una medida de la corriente efectiva que consume la especie electroactiva durante la electrolisis [Kreysa. G (1999)]. Para la evaluación de tal eficiencia se hace uso de la siguiente expresión [Pletcher and Walsh, (1990)]:

$$\phi = \frac{Z \cdot F \cdot \left(\frac{m}{M}\right)}{Q} \quad 4.1$$

Donde  $Z$  es el número de electrones que se transfieren en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $m$  es la masa del depósito de  $\text{Cu}(0)$  en g,  $M$  es el peso molecular del cobre en  $\text{g mol}^{-1}$  y  $Q$  es la corriente total que se consume durante el proceso.

En la Figura 4.6 se observa la eficiencia de corriente en función del número de Reynolds. Del análisis de esta Figura del primer Reynolds de 394, la eficiencia de corriente es de 0.88, en el segundo Reynolds de 590, la eficiencia de corriente es de 0.99, el tercer Reynolds de 787 es de 0.86, para los Reynolds de 984 y 1181 la eficiencia de corriente es de 0.30 y 0.53 respectivamente.

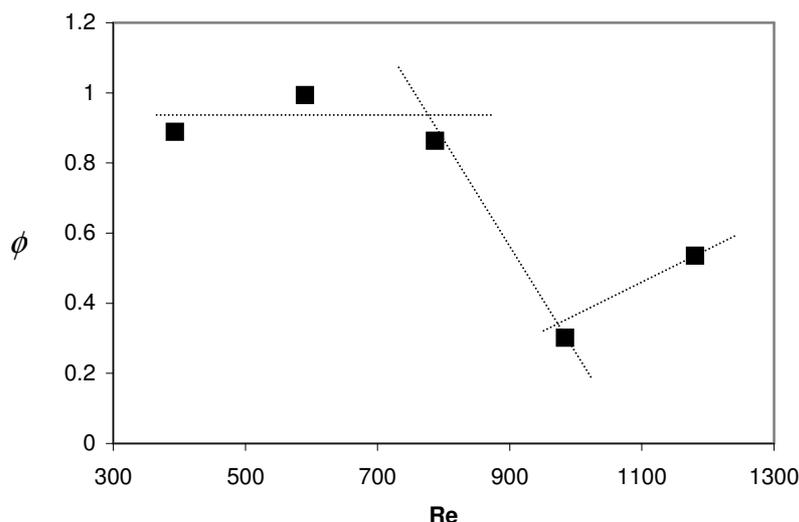


Figura 4.6. Eficiencia de corriente de la electrólisis en función del Re. Todas las electrólisis fueron conducidas a un potencial constante de -0.6 V aplicando en la primera placa. La solución inicialmente es de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Co(II), 0.20 g/L Fe(III), en 160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Del análisis descrito anteriormente se puede apreciar que a Reynolds comprendidos entre  $394 \leq Re \leq 787$  se obtienen eficiencias de corriente  $\phi$  semejantes al 90 %, lo cual es similar a lo obtenido industrialmente Tabla 1.1. Por otro lado, a medida que se aumenta el Reynolds entre  $787 < Re$ , disminuye la eficiencia de corriente, indicando que el proceso deja de ser eficiente, lo cual fue observado en la Figura 4.3 (d) y (e), donde se generaron depósitos dendríticos que se desprendían, lo cual puede estar asociado a la evolución de hidrógeno [Mantell. C. (1980); Bisang, J (1993) and (1991)].

El hecho que a valores de Reynolds de  $Re \geq 900$  la eficiencia de corriente, como la distribución de potencial en el cátodo y de celda, hallan sufrido cambios drásticos, que van de decremento del proceso Cu(II)/Cu(0), se pone en evidencia que la hidrodinámica juega un papel determinante en la calidad de las láminas de cobre, producidos por electrólisis. De esta manera se observa que a Reynolds comprendidos entre  $394 \leq Re \leq 787$ , se favorece el depósito de cobre.

### 4.3.3 Consumo de Energía durante la Electrólisis en el RPP

El consumo de energía  $E_s$  es la cantidad de trabajo realizado para reducir el Cu(II)/Cu(0). La energía de consumo esta determinada por la siguiente ecuación:

$$E_s = \frac{Z \cdot F \cdot E_{cell}}{\phi \cdot M(3)} \quad 4.2$$

Donde  $Z$  es número de electrones que se transfieren en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $E_{cell}$  es el potencial de celda J/C,  $\phi$  es la eficiencia de corriente,  $M$  es el peso molecular del Cu g/mol, y  $3$  es un factor de conversión que permite obtener unidades en  $\text{KWh Ton}^{-1}$ .

Del análisis de la ecuación 4.2 se observa que el consumo de energía es directamente proporcional al voltaje de la celda e inversamente proporcional con la eficiencia de corriente.

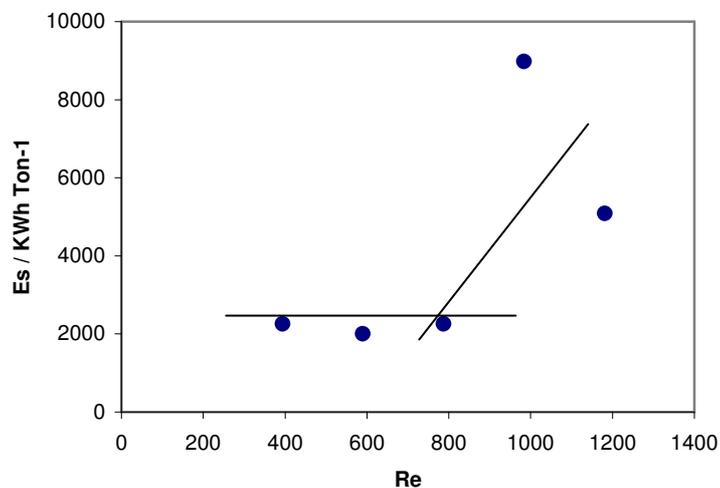


Figura 4.7. Consumo de energía de la electrólisis de cobre en función del número de Reynolds. Todas las electrólisis fueron conducidas a un potencial constante de -0.6 V aplicando en la primera placa. La solución inicialmente es de 45 g/L Cu(II), 1 g/L Fe(III), 0.20 g/L Co(II) en 160 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En la Figura 4.7 se muestra la dependencia del consumo de energía en función del Reynolds, destacando que a los tres primeros Reynolds comprendidos entre  $394 \leq Re \leq 787$ , se tiene un consumo de energía muy similar, mientras que para Reynolds de 984 y 1181, este valor aumenta.

Del análisis de la Figura 4.7 se observa que a Reynolds entre  $394 \leq Re \leq 787$ , el consumo de energía es semejante a  $2000 \text{ Kwh Ton}^{-1}$ , este valor es muy similar a los obtenidos industrialmente Tabla 1. Por otro lado, para los Reynolds mayores de 787, este valor incremento debido a la evolución de hidrógeno, y por lo tanto a la mala calidad de los depósitos.

#### **4.4 Conclusión**

A partir del estudio de la microelectrólisis de la solución electrolítica industrial no fue posible distinguir los posibles picos asociados a la reducción de  $\text{Co(II)/Co(0)}$  y  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ , debido a que estos se encuentran en bajas concentraciones; mientras que el proceso de  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$  si fue detectado. A partir de este análisis se seleccionó un potencial de  $-600 \text{ V}$ , para llevar a cabo los estudios de electrolisis en el RPP.

De los experimentos realizados en el RPP se obtuvo que los potenciales de electrodo catódico, se hacen más negativos al incrementar el número de Reynolds, esto es debido a que el flujo del electrolito modifica la concentración de cobre y por lo tanto, la distribución de potencial. Es importante mencionar que cuando el potencial de electrodo se hace muy negativo a causa del incremento de la convección forzada, se generan burbujas de hidrógeno en la superficie del electrodo catodico, lo cual genera depósitos dendríticos de cobre [Bisang J (1991)].

Por otro lado, la eficiencia de corriente aumenta a medida que se tiene Reynolds bajos entre  $394 \leq Re \leq 787$ , generando depósitos más homogéneos [ Yen Lu, P(1984)].

Por otro lado, el consumo de energía que se obtuvo en el RPP a  $384 \leq Re \leq 787$ , es muy parecido al que se presenta industrialmente, Tabla 1. De esta manera, se pone en evidencia el efecto de los fenómenos de transporte hidrodinámicos en la distribución de potencial y desempeño de las electrolisis. Se recomienda que la metodología propuesta en este trabajo, sea aplicada para mejorar el desempeño de las celdas industriales.

*CAPÍTULO V*

*CONCLUSIONES*  
*GENERALES*

*Y*

*TRABAJO A FUTURO*

## 5.1 Conclusiones Generales

En este trabajo se llevo a cabo un estudio experimental de la hidrodinámica, variando los Reynolds y su efecto en la distribución de potencial en el RPP, con la finalidad de caracterizar y evaluar el desempeño de la electrolisis de cobre en un reactor modelo de placas paralelas.

Usando la técnica estímulo respuesta (DTR) se concluye que el reactor de placas paralelas no presenta estancamientos de flujo, cortos circuitos y recirculaciones apreciables, o cualquier otro factor que contribuya a tener una desviación importante en la idealidad del fluido.

Del estudio de microelectrólisis de la solución ( $45 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu(II)}$ ,  $0.20 \text{ g L}^{-1} \text{ Co(II)}$ ,  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe(II)}$  en  $160 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), empleada industrialmente, se obtuvo una curva de polarización donde no fue posible distinguir posibles picos asociados de cobalto y de hierro, debido a que se encuentran a bajas concentraciones. A partir de la curva I-E se seleccionó el potencial a aplicar en el RPP que fue de  $-600 \text{ mV}$ . En este potencial el depósito se lleva a cabo en un control mixto, con el propósito de hacer un depósito uniforme.

Por otro lado, se observó el desempeño de la electrólisis en el RPP, donde a Reynolds de  $394 \leq \text{Re} \leq 787$ , se obtuvo una eficiencia de corriente del 90% y un consumo de energía de  $2000 \text{ Kwh Ton}^{-1}$  de cobre, (este valor es muy parecido al que se obtiene industrialmente). Por otro lado, también se observó que a Reynolds mayores de  $787 \leq \text{Re} \leq 1181$ , la eficiencia de corriente disminuye y el potencial de celda aumenta, debido a que a estas condiciones hidrodinámicas se favorece la evolución de hidrógeno en las placas catódicas, generando depósitos dendríticos de cobre, que además se desprenden.

Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que la hidrodinámica modifica la calidad de los depósitos, la eficiencia de corriente y el consumo de energía de electrólisis. Por lo tanto, se recomienda hacer uso de una metodología similar a la propuesta en este trabajo, como una primera aproximación, para eficientar procesos electrolíticos de recuperación de otros metales. Estos estudios pueden ser conducidos en celdas de laboratorio, para obtener correlaciones adimensionales, que posteriormente permitirán su aplicación en la escala industrial

## **5.2 Trabajo a Futuro**

Estudiar el efecto de se tiene al aplicar electrodos anódicos DSA ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ), con el propósito de disminuir el potencial de celda y el consumo de energía en el proceso electrolítico de cobre.

Estudiar el efecto de los aditivos que favorezcan la eficiencia catódica, y que ayuden a disminuir el consumo de energía de electrólisis.

Desarrollar un modelo de distribución de potencial que involucre las propiedades: de los materiales empleados como electrodos y del electrolito; y que además, también considere a la hidrodinámica.

# *BIBLIOGRAFÍA*

## BIBLIOGRAFÍA

- Bisang, J, M. 2001. Theoretical and experimental studies of the dynamic behaviour of plug flow electrochemical reactors for a step change in flow rate. *J. of Applied Electrochemistry* 31: 403-409.
- Bisang, J, M. 1991. Theoretical and experimental studies of current distribution in gas-evolving electrochemical reactors with parallel-plate electrodes. *J. of Applied Electrochemistry* 21: 760-766.
- Bisang, J, M. 1993. Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode. *J. of Applied Electrochemistry* 23:966-974.
- Bird, R, B. 1992. Fenómenos de Transporte. Ed: Mc Graw Hill. S.A. México.
- Coeuret, F. 1992. Introducción a la Ingeniería Electroquímica. Ed: Reverte. S.A. México.
- Costa, J, M. 1980. Fundamentos de electródica cinética electroquímica y sus aplicaciones. Ed: Alambra. España.
- Dutrizac, J, E. 1992. The leaching of sulfide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy*, 29: 1-45.
- Edwards, V and Newman, J. 1987. Design of thin-gap channel flow cells. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 134, No.5: 1181-1186.
- Fukunaka, Y and Tanaka, Y. 2003. Dendritic Growth of Copper in Microgravity and Strong Magnetic Field. Dept. of Energy Science and Technology, Japan. *J. Electrochemical Acta*.
- Goodridge and Scott. 1995. *Electrochemical Process Engineerin*. Ed: Plenum, New York.
- Gonáles-Garcia, J.;Conesa, J, A.; Iniesta, J.; Garcia-Garcia, V.; Aldaz, A. 1999. Characterization of an Electrochemical Laboratory Filter Press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series, (Electrochemical Engineering)*, 145: 51-60.

- Jansson, R, E, W and Marshall, R, J. 1981. Axial Dispersion in Parallel Channel Electrochemical Cell. *Electrochimica Acta* 27: 823 – 831.
- Kuhn, A, T. 1971. *Industrial Electrochemical Processes*. Ed: Elsevier. New York.
- Kazdobin, K., Shvab, N and Tsapakh, S. 2000. Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors. *J. Chemical Engineering* 79: 203-209.
- Levenspiel, O. 1990. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed: Repla. S.A. México.
- Letord-Quemere, M,M., and Coeuret, F. 1988. Mass transfer at the wall of a thin channel containing an expanded turbulence promoting structure. *J. Electrochem. Soc*, Vol. 135, No. 12: 3063-3067.
- Miranda, M. 1999. Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en disoluciones acuosas de etilamina y amoníaco; Tesis de Doctorado. U.A.M. Iztapalapa
- Mintell, C, L. 1980. *Ingeniería electroquímica*. Ed: Reverte, S.A. España.
- Oduoza, C, F., and Wragg, A.A. 2002. Local mass-transfer distribution in the channels of a serpentine flow baffled parallel plate cell. *J.Chemical Engineering* 85:119-126.
- Pletcher, D and Walsh, F.C. 1990. *Industrial Electrochemistry*, 2d. Ed: Chapman & Hall. New York.
- Prentice, G. 1991. *Electrochemical Engineering Principles*. Ed: Prentice Hall. New York.
- Sanchez, P, B. *Química Electroanalítica Fundamento y Aplicación*. Ed: Alambra. España.
- Sigrist, L and Dossenbach, O. 1978. Mass transport in electrolytic cells with gas sparging. *J. Heat Mass Transfer*. Vol. 22: 1393-1399.
- Trinidad, P and Walsh, F,C. 1995. Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor. *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 4:493-502.

- Tavera, J, M and Bedolla, E, B. 1991. Mediciones experimentales sobre recuperación electrolítica de cobre de soluciones diluidas de sulfato cúprico bajo elevada densidad de corriente. Rev. Soc. Quím. Méx. Vol. 35 No 3: 131-142.
- Wendt, H and Kreysa, G. 1999. Electrochemical Engineering. Ed: Springer, New Yor.
- Wragg, A. A and Leontaritis, A, A. 1997. Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors. Chemical Engineering Journal 66: 1-10.
- Yen Lu, P and Alkire, R, S. 1984. Mass transfer in parallel plate electrolyzer with two-phase liquid-liquid flow. Vol. 131, No.5:1059-1067.