



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
LITORAL**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS
BIPOLARES, DETERMINACIÓN DE LAS CORRIENTES PARÁSITAS Y
ANÁLISIS DE SU EFECTO SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE**

Eduardo Rubén Henquín

PRELINE

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral

Director de Tesis: Ing. José María Bisang

Miembros Titulares del Jurado:

Dr. Manuel López Teijelo (INFIQC - UNC - CONICET)
Dr. Arnaldo Visintin (INIFTA - UNLP - CONICET)
Ing. Eduardo Agustín Lombardo (INCAPE - FIQ - UNL - CONICET)

Miembros Alternos del Jurado:

Dr. Vicente Antonio Macagno (INFIQC - UNC - CONICET)
Ing. Gustavo Alberto Pérez Nardini (INCAPE - FIQ - UNL - CONICET)

Noviembre de 2008

A Mariela

y a nuestro hijo

Matías

...la razón de todas mis razones...

Agradecimientos

Pienso que es natural que al finalizar cualquier etapa importante, exista la necesidad de reconocer a las personas e instituciones que han colaborado con ello. Una Tesis doctoral es sin duda la concreción de un gran objetivo, y no me siento exento de reconocer el esfuerzo que demandó para las personas que pacientemente han acompañado mi formación en estos años. No es fácil redactar esta sección, ya que en general faltan palabras para expresar lo que uno desea. Además muchas veces se escucha el consejo de evitar agradecimientos emocionales, efusivos ó familiares ya que le quitan seriedad a la Tesis, y que por el contrario se debe mantener un tono científico acorde con el trabajo. Sin embargo no quiero dejar de ser quien soy y, por supuesto, haré caso omiso a esa recomendación ya que principalmente soy una persona profundamente emocional y deseo poner de manifiesto el esfuerzo de mucha gente que ha participado y aportado muchas más cosas que yo mismo para este objetivo. Por eso quiero agradecer:

- A mi director de Tesis, Ing. José M. Bisang, por brindarme generosamente su experiencia docente y científica con paciencia y cariño, guiando y acompañándome no sólo técnicamente sino también humana y éticamente. Colaboró dedicadamente en todos aquellos detalles que permitieron desarrollar mi curiosidad en el área, y me ayudó amablemente en circunstancias externas al trabajo. Con el ejemplo de su honestidad me enseñó a conducir mis actos y a disfrutar de mi trabajo. Esta Tesis no hubiese sido posible sin su intervención. Me enorgullece que me haya permitido trabajar a su lado. Siempre tendré en cuenta sus enseñanzas como una brújula que apunta hacia el Norte.

- A toda mi familia. A mis viejos, Armando y Blanca, quienes por un lado me infundieron cariñosamente su ética y responsabilidad que guían mi vida, y por el otro han alentado y fomentado en mí el deseo de saber y siempre me posibilitaron saciar mi curiosidad. También porque han respetado y acompañado mis tiempos de estudio y silencio. Ellos son un ejemplo a seguir. A mi primer maestra, mi hermana María de los Ángeles, que fue la primera en responder mis preguntas. A mi segunda mamá, mi tía abuela, la Tata (Lydia) que me sonrío y acompaña desde el cielo. Por sus mates y compañía silenciosa en mi carrera de grado y por su insistencia en anotarme para la primera beca que financió mis estudios de doctorado.

- A mi tío (y padrino) Alberto y mi tía Silvia por preocuparse siempre de mi formación, aún a la distancia.

- A mi esposa Mariela por acompañarme pacientemente en mis estudios a expensa de sacrificios, y a nuestro hijo Matías quien ha hecho redimensionar mis esfuerzos y ganas con su existencia. A él le digo, no trabajes en busca de resultados y mucho menos resultados rápidos, busca apasionarte y aprender ya que siempre va a haber alguien que te acompañe, y llegarás seguro a lo que te propones disfrutando de lo que haces.

Ellos son los verdaderos responsables de la concreción de esta Tesis. Gracias por ayudarme a creer que era posible, a pesar de todo.

- A la Universidad Nacional del Litoral por brindarme el lugar de trabajo.
- Al CONICET y a la ANPCyT por financiar mis estudios.
- A todas las personas que integran el PRELINE, Dr. Abel Chialvo, Dra. María Rosa Gennero de Chialvo, Dr. Carlos Marozzi, Dr. José Luis Fernández, Dra. Paola Quaino, Lic. María de los Ángeles Montero, Lic. María Sol Rau, Dr. Javier Grau por brindarme un cálido clima de trabajo. A Alejandro Colli y Omar González Pérez además por compartir nuestros trabajos.

- A Dios, por haberme mostrado una vez más, que sus caminos y tiempos no son los nuestros.

Eduardo Rubén Henquín

Noviembre de 2008

Resumen

El presente trabajo de Tesis titulado **“Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente”**, se orienta a la obtención de modelos matemáticos de complejidad creciente destinados a estudiar la influencia de las corrientes parásitas y las variables geométricas y cinéticas sobre las distribuciones de corriente primaria y secundaria en los electrodos terminales y bipolares en reactores de configuración bipolar. A la vez estos modelos han sido verificados por comparación de los resultados teóricos con datos experimentales obtenidos con prototipos fabricados en este laboratorio.

Se presentan dos tratamientos teóricos. En un primer modelo, llamado simplificado, se combina un balance de voltaje en el reactor con uno incluyendo los conductos de ingreso y egreso de solución. Se realiza un análisis paramétrico de las variables que condicionan la distribución de corriente y se las agrupan en números adimensionales que la caracterizan. Para reactores con un electrodo bipolar el modelo matemático simplificado posibilita calcular el voltaje aplicado, las corrientes parásitas y predecir las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolar a partir de parámetros físicos y geométricos. Como caso límite el modelo permite obtener la distribución de densidad de corriente primaria. Con el propósito de mejorar el procedimiento de cálculo, se describe un segundo modelo que consiste en la resolución numérica de la ecuación de Laplace para hallar la distribución de potencial en la fase solución incluyendo la contenida en los conductos de by-pass. Se utilizó el método de diferencias finitas sin considerar la polarización en los electrodos para obtener las distribuciones primarias. Este modelo fue extendido para analizar reactores de hasta 10 electrodos bipolares. Por otra parte, tomando una cinética tipo Tafel como condición de

contorno en los electrodos, se presenta la resolución de la ecuación de Laplace para obtener la distribución de corriente secundaria en reactores con un electrodo bipolar. Se analiza exhaustivamente la complejidad del procedimiento de cálculo numérico, por diferencias finitas, y se discute su convergencia.

La determinación experimental de la distribución de corriente se realizó por segmentación de los electrodos. Para confirmar la validez de los modelos por comparación con mediciones experimentales en reactores sin polarización en los electrodos, se construyeron equipos resistivos simulando al electrolito mediante un papel conductor y a los conductos de by-pass por resistencias conectadas en paralelo. La construcción modular del equipo permitió incrementar el número de electrodos bipolares ensayados.

También se informa el estudio experimental de la distribución de corriente secundaria en reactores con reacciones controladas por transferencia de carga, empleándose como reacciones test la generación de hidrógeno y oxígeno desde soluciones alcalinas. Los experimentos fueron realizados empleando dos reactores diferentes:

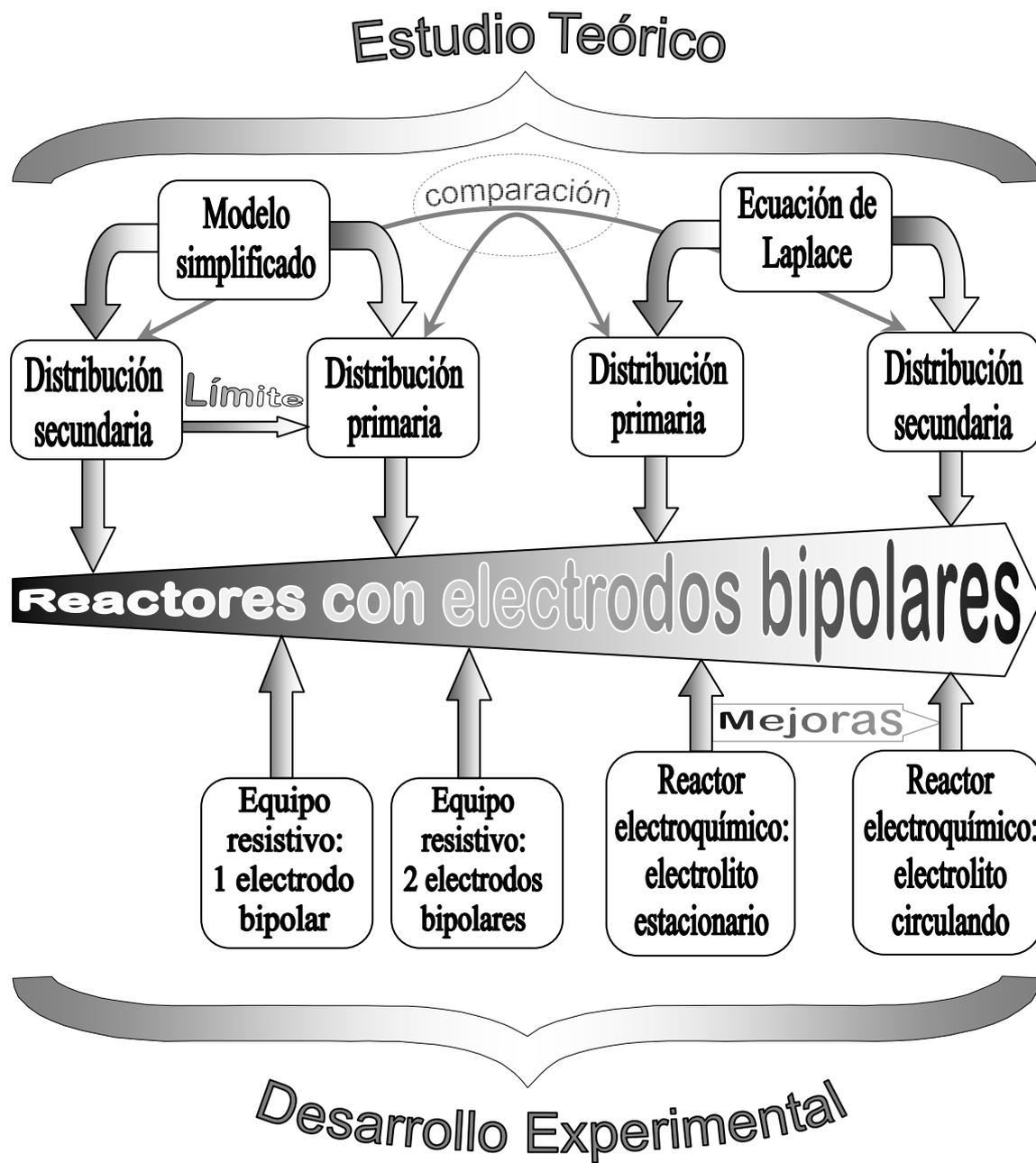
- 1) Reactor utilizando electrolito estacionario en el espacio interelectrodo
- 2) Reactor con electrolito fluyendo por un circuito cerrado

El primer reactor, debido a su simplicidad de construcción y operación, permitió el estudio experimental de las variables que determinan la distribución de corriente. La experiencia lograda se volcó en el diseño del segundo reactor, más complejo y que constituye un equipo en pequeña escala similar a los reactores industriales tipo filtro prensa.

Se informa la capacidad predictiva de los modelos desarrollados por medio de la desviación relativa media entre las distribuciones de corriente experimentales y teóricas

y se indica el error para el cálculo del voltaje de celda y la corriente parásita. Se concluye que el modelo simplificado es apropiado para predecir la distribución de densidades de corriente en los electrodos terminales para altos valores de la resistencia de by-pass. Los resultados obtenidos por resolución de la ecuación de Laplace tienen siempre una buena concordancia con los datos experimentales.

Para esquematizar los aportes realizados en la Tesis, se presenta el siguiente gráfico donde se muestra cronológicamente la evolución de las actividades y los campos explorados en ella.



Índice

Capítulo 1 – Introducción	1
1.1) Valor científico – técnico del trabajo a realizar	1
1.2) Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema propuesto	4
Referencias del Capítulo 1	34
Capítulo 2 – Modelo Simplificado	39
2.1) Introducción	39
2.2) Modelo matemático.	40
2.3) Tratamiento simplificado.	47
2.4) Predicciones teóricas de acuerdo al tratamiento simplificado. Análisis paramétrico.	49
2.5) Tratamiento simplificado: distribución de corriente primaria.	56
2.6) Predicciones teóricas de distribución de corriente primaria.	57
Conclusiones del Capítulo 2	65
Referencias del Capítulo 2	66
[A2-I] Deducción del número de Wagner	67
[A2-II] Diagrama de flujo modelo simplificado. Distribución secundaria	68
[A2-III] Programa correspondiente a la resolución del modelo simplificado. Código MATLAB [®] . Distribución secundaria.	70
[A2-IV] Diagrama de flujo modelo simplificado. Distribución primaria	73
[A2-V] Programa correspondiente a la resolución del modelo simplificado. Código MATLAB [®] . Distribución primaria.	74
Capítulo 3 –Resolución de la ecuación de Laplace	77
3.1) Introducción	77

3.2) Obtención de las fórmulas de recurrencia para la ecuación de Laplace en diferencias finitas.	79
3.2.1) Potencial en nodos interiores.	80
3.2.2) Potencial en nodos cercanos a frontera sujeto a la Condición de Dirichlet	81
3.2.3) Potencial en nodos ubicado en una frontera sujeto a la Condición de Neumann.	81
3.2.4) Potencial en nodos ubicado en esquinas formadas por la intersección de paredes verticales y horizontales aisladas.	84
3.2.5) Ejemplo de cálculo de la distribución de potencial en un sistema acotado, con condiciones de borde combinadas.	85
3.3) Distribución Primaria	92
3.3.1) Aplicación del método de diferencias finitas a reactores con electrodos bipolares: consideraciones teóricas y modelo matemático	92
3.3.2) Estudio paramétrico del modelo.	97
3.3.2.1) Efecto de las dimensiones del conducto de by-pass.	97
3.3.2.2) Efecto de la longitud del electrodo y del espacio interelectrodo.	100
3.3.2.3) Efecto del número de electrodos bipolares sobre la distribución de corriente.	103
3.4) Distribución Secundaria	106
3.4.1) Consideraciones teóricas y modelado.	106
Conclusiones del Capítulo 3	111
Referencias del Capítulo 3	112
[A3-I] Código MATLAB [®] , distribución primaria. Figura 3-2	114
[A3-II] Diagrama de Flujo para el cálculo de la distribución primaria correspondiente a la Figura 3-10.	116

[A3-III] Diagrama de flujo: distribución secundaria.	117
[A3-IV] Código MATLAB [®] : distribución secundaria.	118
Capítulo 4 – Determinación experimental	165
4.1) Distribución de corriente primaria	165
4.1.1) Equipo resistivo con un electrodo bipolar	165
4.1.2) Equipo resistivo con uno ó más electrodos bipolares	169
4.2) Distribución de corriente secundaria	174
4.2.1) Reactor con electrolito estacionario	174
4.2.2) Reactor con flujo de electrolito	181
Referencias del Capítulo 4	188
Capítulo 5 – Comparación de resultados teóricos con experimentales	189
5.1) Introducción	189
5.2) Comparación entre las predicciones teóricas del modelo simplificado y las mediciones experimentales de distribución de corriente primaria.	191
5.3) Comparación entre las predicciones teóricas de la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales de distribución de corriente primaria	201
5.4) Comparación entre las predicciones teóricas del modelo simplificado y las mediciones experimentales de las distribuciones secundarias utilizando el reactor con electrolito estacionario.	224
5.5) Comparación entre las predicciones teóricas de las distribuciones secundarias obtenidas de acuerdo con la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales utilizando electrolito estacionario.	257
5.6) Comparación entre las predicciones teóricas de las distribuciones secundarias obtenidas de acuerdo con la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales utilizando el reactor con flujo de electrolito.	286

Conclusiones del Capítulo 5	304
Referencias del Capítulo 5	305
Conclusiones del trabajo de Tesis	307
Investigaciones que se derivan del desarrollo de esta Tesis.	308

Lista de símbolos

a_i	Parámetro geométrico del manifold (cm)
a_i	Constante en ec. (3.38)
A	Sección transversal del manifold (cm ²)
b_i	Pendiente de Tafel de la i -ésima reacción (V)
C_1	Constante dada en ec. (2.8) (V)
C_2	Constante dada en ec. (2.22) (V)
d_r	Desviación relativa media dada en ec. (5-1) (%)
D	Factor de peso en ec. (3.40)
e	Distancia interelectrodo (cm)
E_0	Potencial reversible de electrodo (V)
G	Longitud del manifold de electrolito (cm)
h	Distancia entre dos nodos en la grilla de potencial (cm)
$j_{i,k}$	Densidad de corriente de la i -ésima reacción ($i = a$ or c) en el k -ésimo electrodo ($k = A, B$ ó C) (A cm ⁻²)
j_{prom}	Densidad de corriente promedio (A cm ⁻²)
j_0	Densidad de corriente de intercambio (A cm ⁻²)
I	Corriente total (A)
I^*	Corriente parásita (A)
I_B	Corriente total en el electrodo bipolar (A)
L	Longitud de electrodo (cm)
n	Números de electrodos bipolares
N	Número de experimentos en ec. (5.1)
R	Resistencia de by-pass (Ω)
R_p	Resistencia total de polarización. Ec. (A2-1.2)

$R_{p,i}$	Resistencia de polarización del i -ésimo electrodo ($i = A$ ó C). Ec. (A2-1.2)
Tol	Tolerancia de cálculo
U	Voltaje aplicado al reactor (V)
U_0	Voltaje reversible de celda (V)
W	Ancho de electrodo (cm)
Wa	Número de Wagner
W_{aBi}	Número de Wagner bipolar
x	Coordenada axial (cm)
y	Coordenada axial (cm)
z	Coordenada axial normalizada en ec. (2.23)

Caracteres griegos

β	Función dada en ec. (2.39)
γ	Número adimensional dado en el ec. (2.38)
δ	Densidad de corriente adimensional en el electrodo terminal dado en la ec. (2.35)
δ_B	Densidad de corriente adimensional en el electrodo bipolar dado en la ec. (2.36)
$\Delta\phi_{s,j}$	Caída óhmica en la fase solución en el reactor j -ésimo (V)
$\Delta\phi_{s G}$	Caída óhmica en la fase solución del manifold (V)
λ	Número adimensional dado en el ec. (2.34)
φ	Número adimensional dado en el ec. (2.37)
ω	Número adimensional dado en el ec. (2.33)
η	Sobrepotencial (V)
ρ_s	Resistividad de electrolito (Ω cm)
σ	Desviación estándar
ϕ	Potencial (V)

ϕ_0 Potencial en la fase solución adyacente a la superficie de electrodo (V)

χ_i Relación entre j y su valor promedio. Ec. (5.2)

Subíndice

a Reacción anódica

A Ánodo terminal

B_k k-ésimo electrodo bipolar

c Reacción catódica

C Cátodo terminal

exp Valor experimental

m Fase metal

s Fase solución

teo Valor teórico

Superíndice

r Número de iteración

Capítulo 1 – Introducción

1.1) Valor científico – técnico del trabajo a realizar

Existe actualmente una tendencia a implementar procedimientos para la generación de sustancias que tengan un escaso impacto sobre el medio ambiente. Así, se intenta minimizar la producción de efluentes. Al respecto la electroquímica es considerada como un método especialmente limpio dado que utiliza a la energía eléctrica como un reactivo y opera a baja temperatura. Por otra parte, la electroquímica ofrece un procedimiento alternativo para el tratamiento de efluentes generados en los procesos químicos convencionales. Ello conduce a un creciente interés por el estudio de la unidad en donde tiene lugar las reacciones electroquímicas: el reactor electroquímico. De ese modo, se trata de mejorar la comprensión de estos equipos y de disponer de algoritmos matemáticos, validados experimentalmente, que permitan un mejor diseño.

Desde el punto de vista del conexionado eléctrico los reactores electroquímicos se clasifican en monopolares y bipolares. En los reactores monopolares cada electrodo es alimentado de corriente mediante una conexión eléctrica. La Figura 1-1 (a) esquematiza este caso, pudiéndose apreciar que cada electrodo tiene una única polaridad. Así, la alimentación de corriente pasa a ser una tema conflictivo, dado que sólo se tiene acceso a un borde del electrodo y la corriente al fluir por él generará una caída óhmica que produce una disminución del potencial en los puntos alejados del alimentador. Por ese motivo, los electrodos en reactores monopolares son cortos en la dirección de la corriente y están unidos a prominentes barrales que permiten la conexión eléctrica. Considerando que en la celda elemental pasa una corriente I con un voltaje aplicado U , el reactor monopolar constituido por n celdas operará a una alta corriente, dada por $n \times I$, con una baja diferencia de potencial U , necesitándose conectar varios reactores monopolares en serie para atender a las exigencias de voltaje de la estación de

transformación-rectificación. Asimismo, operar a altas corrientes con bajos voltajes no constituye una forma eficiente de alimentar la energía. Por ese motivo surge la conexión bipolar, esquematizada en la Figura 1-1 (b). En este caso, sólo los electrodos terminales tienen una conexión eléctrica externa y los electrodos internos presentan una cara anódica y otra catódica. Dado que los electrodos externos son de fácil acceso, en ellos es posible realizar la conexión eléctrica en múltiples puntos. Así se minimizan los problemas de la alimentación y de la falta de isopotencialidad comentados previamente. Ello posibilita el uso de electrodos de dimensiones notablemente mayores. Si el reactor está conformado por n celdas elementales conectadas en forma bipolar la corriente en el reactor será I con una diferencia de potencial aplicada de $n \times U$, situación inversa al caso monopolar y más eficiente desde el punto de vista de las pérdidas de energía.

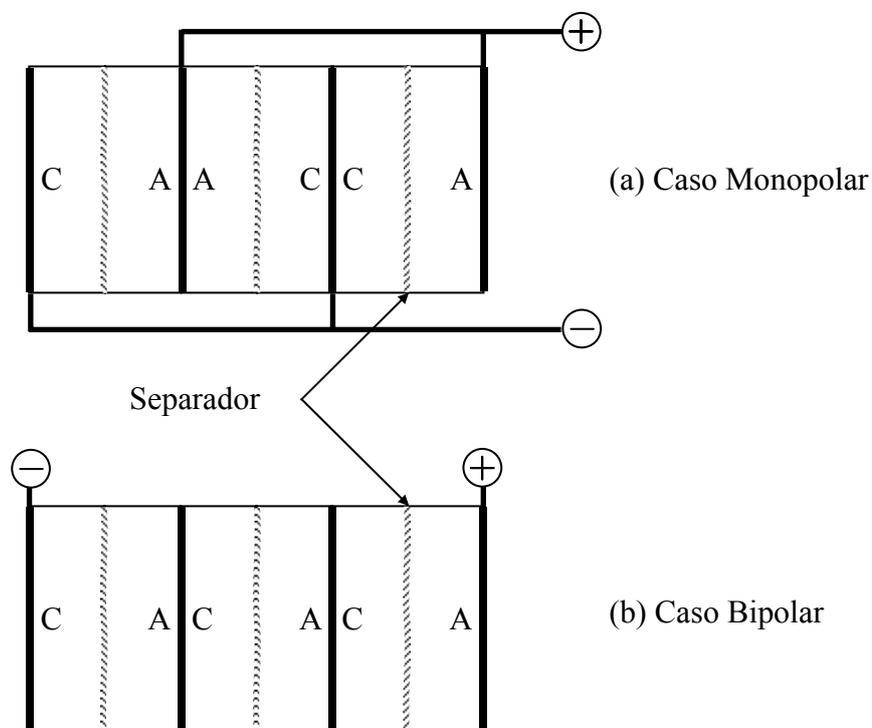


Figura 1-1: Reactores electroquímicos con conexión monopolar y bipolar

Pese a lo discutido en el párrafo precedente, el principal inconveniente que presentan los reactores bipolares es que si los electrodos no ocupan completamente la sección transversal del reactor, parte de la corriente alimentada se canalizará a través de los espacios laterales, que constituyen un camino alternativo, no produciendo en los electrodos bipolares las reacciones deseadas. Asimismo, en reactores continuos se tienen caminos alternativos adicionales constituidos por los conductos de alimentación de reactivos y descarga de productos. Las corrientes que se canalizan a través de estos caminos alternativos se denominan corrientes de fuga, parásitas o de by-pass y tienen un efecto negativo sobre el comportamiento del reactor. Las principales acciones de las corrientes parásitas son: (i) pérdida de eficiencia de corriente, (ii) problemas de corrosión y (iii) distribución de corriente en los electrodos. Estas corrientes no pueden ser eliminadas pero su efecto puede ser minimizado mediante un diseño racional del reactor electroquímico.

Consecuentemente, el valor científico de esta propuesta es incrementar la comprensión de los factores que condicionan a las corrientes parásitas y estudiar su influencia sobre la distribución de corriente. Desde el punto de vista técnico la concreción de esta Tesis doctoral permitirá disponer de herramientas para mejorar el diseño de reactores electroquímicos con electrodos bipolares.

1.2) Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema propuesto

El creciente uso de reactores electroquímicos con configuración bipolar para aplicaciones industriales de síntesis orgánica e inorgánica impulsó el estudio de estas unidades con el objetivo de mejorar su diseño. Así, Rousar [1] desarrolló un modelo para calcular el voltaje aplicado, las densidades de corriente locales y las corrientes parásitas en un reactor bipolar específicamente usado para la producción de clorato de sodio. Se analizaron por un lado unidades con un canal separador de gases en común y por otro lado unidades con canales individuales para cada celda. El modelado matemático consideró reactor isotérmico y cinética en los electrodos controlada por transferencia de carga, realizándose un balance de voltaje que asume que la densidad de corriente en una posición es la misma para ambos electrodos. Con el objetivo de facilitar la resolución numérica, se linealizó la expresión cinética mediante una expansión tipo Taylor alrededor del valor medio de densidad de corriente. Mediante la ley de Ohm se consideró la caída de voltaje en los electrodos y en la solución. La resistividad efectiva del electrolito fue calculada incluyendo la fracción de gases existente en el reactor. Para el cálculo teórico de las corrientes parásitas, el autor describe un modelo análogo al sistema electroquímico formado por resistencias eléctricas, que fue resuelto aplicando las leyes de Kirchoff. La distribución de corriente adimensionalizada con la corriente de entrada resultó ser sensible con la variación del alto del canal aislante que conecta las celdas y con el número de unidades usadas. Lamentablemente, no se informan resultados experimentales que confirmen tal apreciación.

Prosiguiendo con esa línea de trabajo, Rousar y Cesner [2] realizaron determinaciones experimentales de las corrientes parásitas en reactores no divididos

usados para la producción de clorato de sodio mediante un modelo matemático en el que se reemplazaron las celdas y los conductos de entrada y salida de electrolito por un conjunto de resistencias eléctricas. Las corrientes parásitas fueron determinadas considerando un balance de voltaje para todo el circuito y un balance de corriente en cada nodo. Con el objetivo de lograr las determinaciones experimentales, los autores montaron el conjunto de seis electrolizadores a un sistema de recirculación de electrolito. La caída de voltaje en los canales de alimentación y descarga del electrolito fue medida a través de dos sondas de platino. Para las experiencias se usaron diferentes concentraciones de electrolito, densidades de corriente y caudales. Las desviaciones entre los valores experimentales y los obtenidos por el modelo alcanzaron el 14 %. Es necesario notar que la unidad de experimentación mantenía los gases generados en el espacio interelectrodo, el cual tenía valores comprendidos entre 6 y 7.7 mm. Estos dos últimos aspectos no son admitidos en los reactores actualmente empleados en la práctica industrial por razones de seguridad y de caída de voltaje.

Es común encontrar trabajos representando cada parte del reactor bipolar mediante un juego de resistencias eléctricas. Así, en [3] se presenta un modelo matemático general para el cálculo de la corriente parásita y del potencial efectivo de operación de un conjunto de celdas de combustible. Un esquema simplificado del reactor analizado, tal como lo representa el autor, puede observarse en la Figura 1-2. En el circuito análogo usado para modelar la distribución de potencial del sistema, cada celda fue representada mediante una batería conectada en serie con una resistencia caracterizando una polarización lineal, los conductos de by-pass por medio de resistencias conectadas en serie y aquellas superficies conductoras por las cuales fluye la corriente parásita, con ayuda de diodos Zener. Identificando las posibles reacciones llevadas a cabo en el reactor puede estimarse la polarización individual de cada diodo.

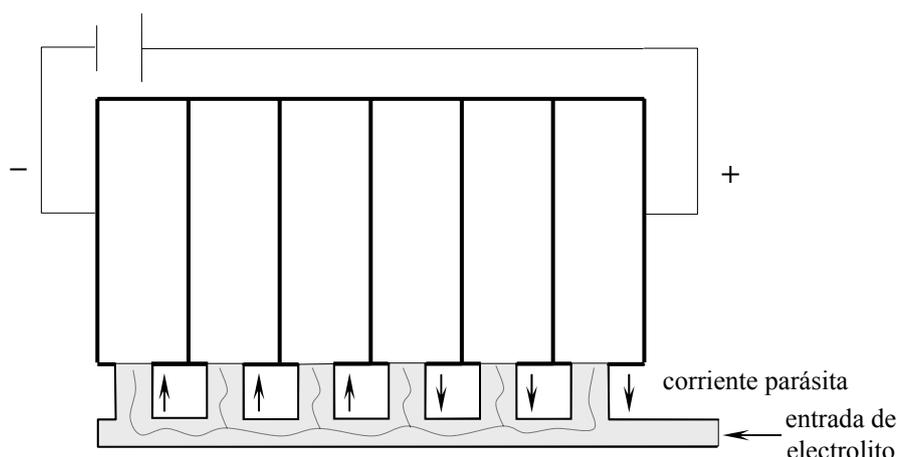


Figura 1-2: Esquema simplificado del reactor indicando los caminos alternativos de solución que interconectan cada celda.

El modelo fue implementado en un reactor experimental compuesto por 50 celdas individuales empleando como electrolito ácido fosfórico y carbón como material estructural de construcción. Se informa que para la resolución del sistema lineal de ecuaciones se utilizó la técnica de eliminación de Gauss-Jordan. Lamentablemente el trabajo carece de datos experimentales que puedan ser corroborados con el modelo y tampoco puede verificarse la existencia de distribución de corriente sobre los electrodos ni estudiar que parámetros la afectan.

Kuhn y Booth [4] resumen el área de estudio y presentan un programa comercial de simulación, IMB's 'ASTAP', para calcular las corrientes parásitas de una forma más simple que las realizadas hasta ese momento. Además, analizan los problemas ocasionados por la existencia de corrientes parásitas en estos sistemas. Para modelar el conjunto de celdas y conductos, los autores retoman la idea de utilizar resistencias eléctricas pero mejorando este enfoque al introducir un diodo zener que simula al sistema electroquímico. Los datos experimentales necesarios para ejecutar el programa fueron obtenidos de una celda industrial. Las simulaciones fueron realizadas para un sistema de 20 reactores y los resultados muestran la variación de la corriente parásita

con el número de celdas empleadas. Se hace especial hincapié en el impacto de la existencia de corrientes parásitas sobre el diseño de celdas industriales, reconociendo que todos los esfuerzos se dirigen a minimizar este efecto, por ejemplo aumentando la resistencia de by-pass, a expensas de un aumento de energía de bombeo y el costo constructivo del equipo al aumentar la longitud de los conductos.

Un innovador trabajo fue presentado por Prentice y Tobias [5] en donde se estudia en forma teórica la distribución de potencial en la fase solución y de densidad de corriente en los electrodos, por medio de la resolución de la ecuación de Laplace utilizando el método de diferencias finitas, en un reactor formado por un canal rectangular cuyas paredes aisladas limitan los bordes de los electrodos. La particularidad del trabajo fue representar el ánodo por una placa plana perpendicular a las paredes del reactor y el cátodo por medio de un perfil sinusoidal. La Figura 1-3 muestra esquemáticamente el reactor. En el modelo desarrollado se usó como condición de contorno en los electrodos que la densidad de corriente normal a cada superficie sea proporcional al gradiente de potencial, representándola con el empleo de una ecuación cinética tipo Butler-Volmer, y como es habitual en las paredes aisladas se supuso la condición de derivada nula del potencial. Para la resolución numérica del sistema de ecuaciones, se utilizó una grilla más fina en las zonas cercanas al cátodo con el objetivo de ampliar la precisión del cálculo, y el sistema de ecuaciones fue resuelto empleando un método de sobrerelajación. Se destaca la aplicación del procedimiento iterativo, usando para el cálculo de la densidad de corriente en cada electrodo un polinomio de aproximación de 3° grado. El campo eléctrico normal a la superficie de cada electrodo fue calculado como la contribución de las respectivas componentes horizontales y verticales. Además de presentar un informe de la estabilidad y de la convergencia del

procedimiento aplicado, se muestran algunas curvas indicando la influencia de la posición del cátodo frente al ánodo sobre las densidades de corriente.

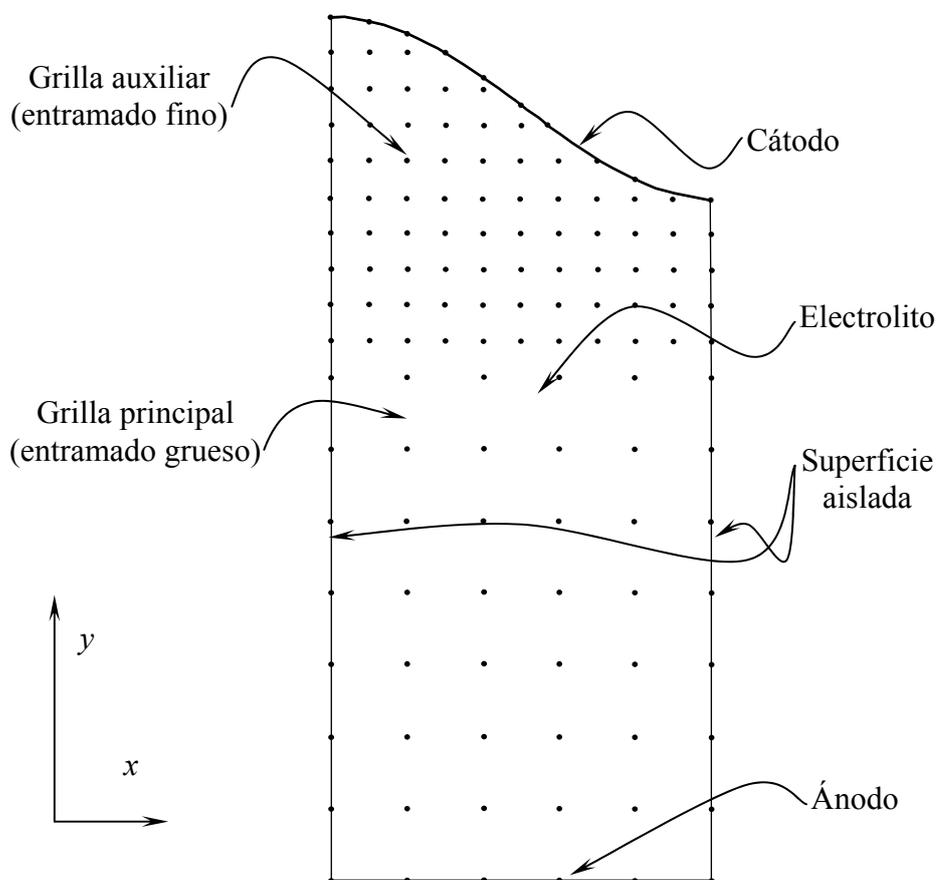


Figura 1- 3: Representación esquemática del reactor considerado en el estudio.

Aunque el trabajo carece de un estudio experimental que convalide las predicciones teóricas y que no analiza el comportamiento de reactores con electrodos bipolares, posee una riqueza técnica y un grado de detalle teórico tal que merece ser tenido en cuenta a la hora de estudiar la distribución de potencial en un reactor o las variaciones de densidad de corriente en electrodos.

Como se mencionó anteriormente, la idea de representar el conjunto de reactores y conducto de solución mediante un circuito formado por resistencias eléctricas fue analizada por muchos autores. En este sentido, el trabajo realizado por Kaminski y Savinell [6] estudia las corrientes de by-pass en celdas divididas y no divididas

modelando el circuito de electrolito por medio de resistencias, pero a diferencia de los anteriores trabajos, se analiza la solución del sistema de ecuaciones mediante el método de diferencias finitas. Los autores proponen para el modelado matemático: polarización lineal, fase metal de los electrodos sin resistencia al paso de corriente y distribución uniforme de potencial en el electrolito. Aplicando las leyes de Kirchoff para el balance de corriente, se informa un sistema de cinco ecuaciones para cada celda, dos de las cuales corresponden a la suma de las corrientes que fluyen por los empalmes del anolito y catolito, otra al empalme entre una celda y la inmediata siguiente y, finalmente, la suma de las caídas óhmicas formadas entre cada celda y su correspondiente electrolito. Se analiza en forma teórica la influencia del número de celdas sobre la distribución de corriente y la distribución de corrientes parásitas, apreciando que se ha obtenido un robusto y sencillo método de cálculo. Lamentablemente, no se informan mediciones experimentales que convaliden las conclusiones arribadas. Tampoco se relacionan las corrientes parásitas con las distribuciones de corriente.

Paralelamente, otros autores intentaron estudiar la problemática desde otro punto de vista. Así Scott [7] determinó la distribución de corriente y potencial en reactores electroquímicos bipolares variando el número de electrodos usados, en los que no se pudo despreciar su resistividad. El modelado matemático fue realizado a través de un balance diferencial de corriente hecho en el reactor conformado por n unidades bipolares. Se incluyó la ley de Ohm para relacionar el potencial en la fase metal con la respectiva corriente y las leyes de Kirchoff para cerrar el balance de corriente en cada electrodo. Los datos fueron presentados en función de un número llamado factor de efectividad definido como la relación entre la corriente total y la que teóricamente fluiría si la densidad de corriente fuese uniforme e igual al máximo observado, siendo este factor una medida de la distribución de corriente. Para presentar los resultados se

agrupan términos en un número adimensional, denominado parámetro adimensional del electrodo bipolar, que incluye variables geométricas del reactor y fisicoquímicas de electrodos y electrolitos, eligiéndose como parámetro de análisis el número de unidades bipolares. Al estudiar la variación del factor de efectividad de electrodos planos en función de este número adimensional, se muestra que decae para las celdas internas y que ese descenso es más marcado cuanto menor es el número de unidades bipolares utilizadas. Sin embargo al aumentar el número de unidades bipolares se llega a un límite. Se muestra que la distribución de potencial es menos uniforme en las unidades externas que en las internas, siendo mayor cuanto menor número de celdas se utilizan. De igual manera, se presentan resultados usando como parámetro el ancho de los electrodos terminales. Cabe destacar que en este trabajo no se han tomado en cuenta las corrientes parásitas ni la influencia de ellas sobre la distribución de potencial. Por otro lado, tampoco son informados resultados experimentales que validen las apreciaciones hechas por el autor.

Posteriormente, continuando con la misma línea e intentando relacionar los estudios realizados con aplicaciones industriales, Divisek [8] analiza la influencia de la distribución de corriente en electrolizadores de agua con electrodos bipolares considerando la resistencia de la fase metal. Para la descripción del modelo fueron realizadas las siguientes hipótesis: los dos electrodos consistieron de una capa de catalizador acoplada a una barra distribuidora de corriente; espacio interelectrodo constante, resistencia del separador constante. Siguiendo los caminos tomados por la corriente alimentada, se realizó un balance de voltaje para obtener la distribución de potencial, y la cinética de Tafel fue linealizada por series de Taylor para el cálculo de las distribuciones de corriente. Para expresar la densidad de corriente en función del potencial se utilizó la ley de Ohm en los diferentes electrodos, presentando el sistema de

ecuaciones diferenciales en forma matricial y expresando las constantes de integración de las respectivas ecuaciones en función de parámetros adimensionales. Los resultados de las simulaciones muestran la variación del potencial de los electrodos en función de una coordenada normalizada. De igual manera, se muestra la variación de la corriente total estandarizada con la corriente en la posición de entrada, en función de diferentes parámetros adimensionales. En este trabajo se analiza en forma teórica una clase particular de unidad, usada industrialmente, sin informar resultados experimentales.

Con el objetivo de informar medidas experimentales de corrientes parásitas, años más tarde Seiger [9] desarrolló un método usando baterías de cinc y óxido de plata con arreglo bipolar. Los experimentos fueron realizados en el sistema de baterías durante la carga y descarga y los electrodos bipolares fueron separados intercalando entre ellos un resistor con el fin de permitir la medida de la corriente parásita. Las diferentes baterías fueron conectadas en serie mediante un puente salino en U con dimensiones y concentraciones constantes, como muestra esquemáticamente la Figura 1-4.

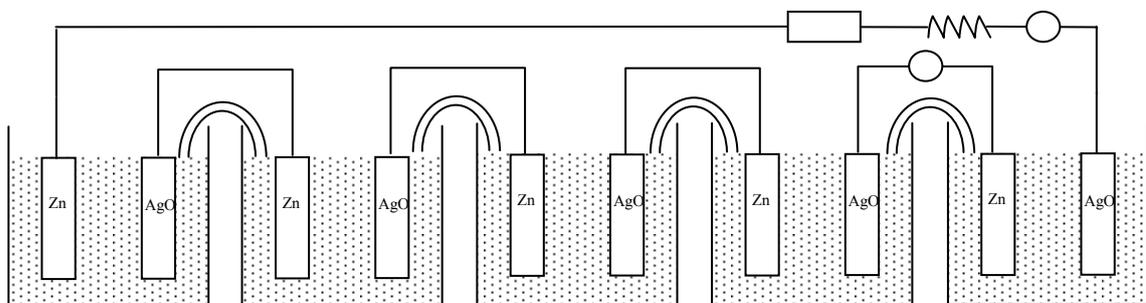


Figura 1-4: Disposición en serie de baterías de cinc y óxido de plata

Con el mismo objetivo se informan medidas hechas en sistemas experimentales de cinco celdas conectadas en serie utilizando electrodos comerciales de óxido de níquel / cadmio. La corriente parásita fue determinada mediante la diferencia de corriente en cada celda. Un esquema representativo del equipo usado puede apreciarse en la Figura 1-5. El autor

muestra los resultados obtenidos en gráficas relacionando la corriente de fuga con la corriente alimentada usando como parámetro el número de celdas en serie verificándose un decaimiento lineal con el aumento de la corriente total. Lamentablemente, el trabajo no aporta información acerca de la distribución de corriente en los electrodos.

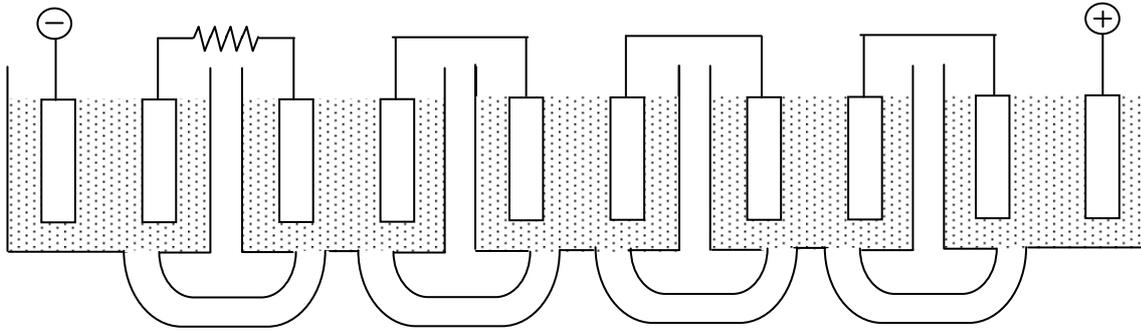


Figura 1-5: Arreglo en serie de baterías de óxido de níquel /cadmio.

Otro trabajo que muestra la interpretación de sistemas bipolares como un circuito formado por resistencias es el de White y col. [10], que presenta un método para predecir corrientes parásitas en celdas divididas y no divididas. El método fue usado para predecir corrientes parásitas en un reactor piloto de producción de clorosa. Para celdas no divididas, como las representadas en la Figura 1-6, se propone un modelo de resistencias y se plantea un balance de corriente en el mismo.

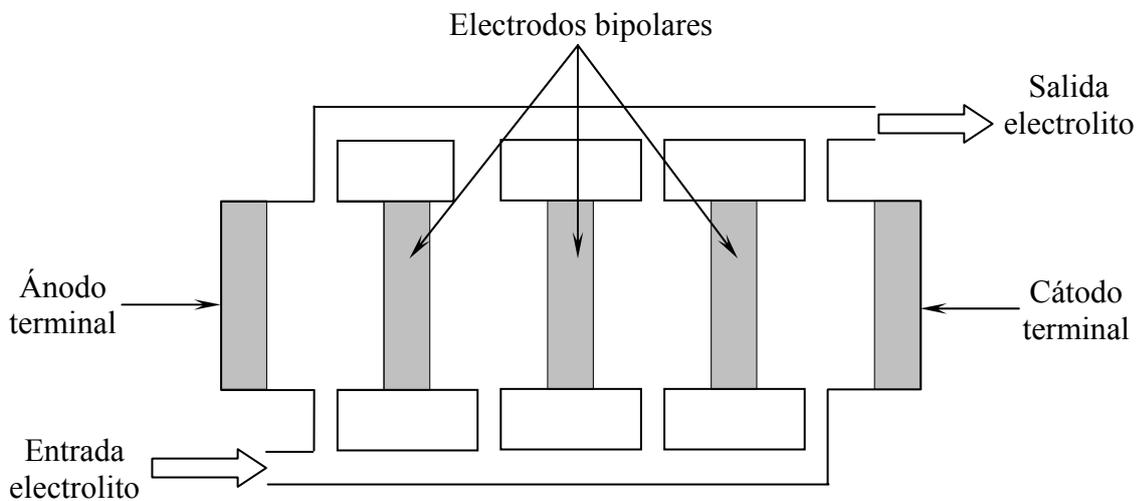


Figura 1-6: Esquema de un reactor con celdas no divididas

El circuito se simplifica al suponer que las resistencias de by-pass son todas iguales y asumiendo una relación lineal corriente – potencial en cada elemento del sistema. Se plantean además dos casos extremos al suponer que la resistencia de entrada de electrolito es mucho mayor que la de salida y viceversa. En el trabajo se sugieren varias alternativas para la resolución numérica del sistema. Un método plantea las ecuaciones en diferencias finitas, mencionando la dificultad en su implementación, ya que se debe suponer el uso de un gran número de celdas. El otro método es descrito a través de la resolución de un sistema lineal de ecuaciones, para lo cual se asume una cinética lineal en los electrodos. En el trabajo se presenta un tratamiento simplificado y no lineal para resolver las ecuaciones prediciendo en forma aproximada el valor de las corrientes involucradas. El esquema de celdas divididas como el que se muestra en la Figura 1-7, puede ser representado por medio de un conjunto de resistencias en serie y en paralelo pero incluyendo en el balance a la membrana usada.

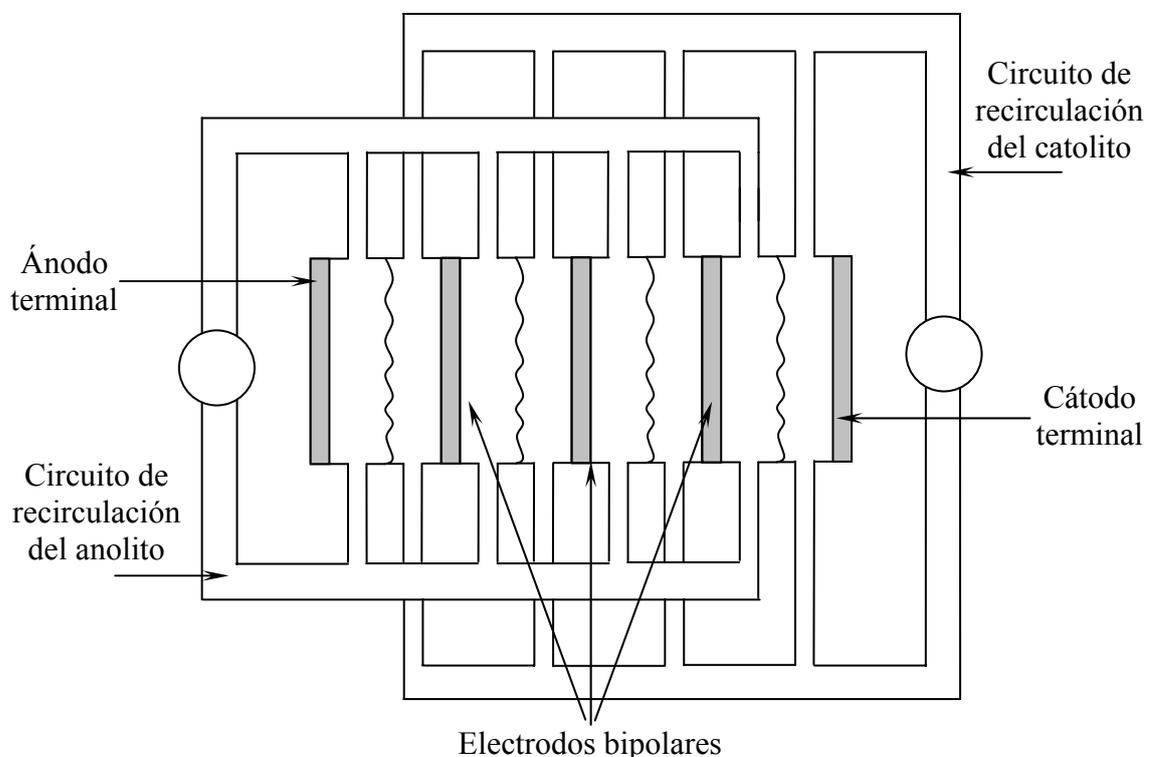


Figura 1-7: Esquema de celdas divididas.

El modelo propuesto asume que las resistencias en el electrolito y en los electrodos bipolares son despreciables frente a la de la membrana. Para la resolución se aplican las leyes de Kirchoff y se implementa un procedimiento de iteración, denominado método BAND(J). Éste puede ser adaptado fácilmente para tratar sistemas no lineales, por ejemplo introduciendo un diodo zener en el circuito. Para celdas no divididas, el autor analiza los resultados obtenidos con la aplicación de los métodos antes mencionados y los compara con datos de otros autores encontrando una discrepancia que va desde el 1% al 9%. También se analizan casos no lineales al reemplazar elementos resistivos por diodos zener, produciendo aproximaciones con una discrepancia del 10 %. Para celdas divididas se presentan resultados para dos casos diferentes, un sistema de baterías y un sistema de celdas bipolares para la producción de cloro-soda incluyendo las membranas en el análisis. Se comparan los resultados obtenidos con datos publicados por otros autores encontrándose acuerdo entre ellos. En el trabajo, lamentablemente no se analizan las distribuciones de potencial y tampoco se brindan resultados experimentales.

Un innovador trabajo realizado por Yoshinori Miyazaki y col. [11] presenta un método para simular la distribución de potencial y de corriente en un reactor relleno de partículas esféricas conductoras, esquematizado en la Figura 1-8, usando papel conductor para representar a la solución y un circuito eléctrico simulando la relación corriente-potencial en la interfase electrodo-electrolito.

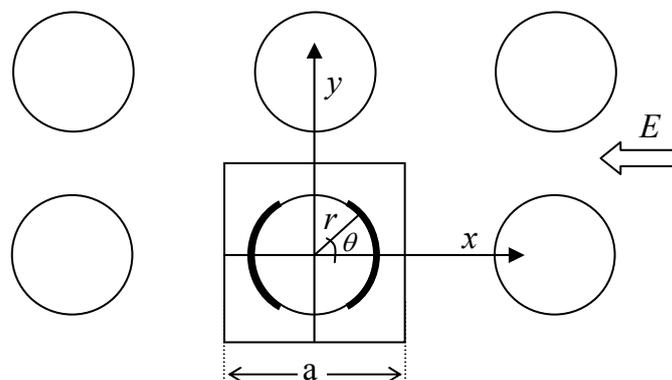


Figura 1-8: Esquema de la distribución de partículas en el reactor.

Los autores utilizan un modelo en dos dimensiones para simular la distribución de potencial mediante la ecuación de Laplace en coordenadas cartesianas y consideran la superficie de las partículas como isopotencial dada su alta conductividad. Uno de los parámetros usados para caracterizar este tipo de reactores es el área efectiva del electrodo, ya que determina la capacidad de producción del reactor. Para especificar los requerimientos energéticos se define otro parámetro denominado eficiencia de potencia, que es la relación entre la potencia aplicada y la usada por el reactor. Con el objetivo de lograr la simulación se usaron dos arreglos diferentes de partículas, con lo cual se generaron dos patrones de papel conductor. La sección circular del papel conductor fue segmentada con el objetivo de determinar experimentalmente la distribución de potencial. Los resultados muestran las líneas equipotenciales obtenidas experimentalmente para los dos arreglos realizados, las que son usadas para generar las distribuciones de potencial en la superficie de los electrodos. De igual manera, se analiza la variación del área efectiva de electrodo con el potencial promedio para diferentes valores de densidad de corriente verificándose buenas predicciones y se presentan relaciones entre la eficiencia de potencia experimental y el potencial. También se estudia la optimización del proceso, concluyendo que el modelo es apropiado para la predicción perseguida de estos equipos. Cabe aclarar que si bien el trabajo no estudia específicamente reactores bipolares con electrodos planos paralelos, aporta mucha información acerca de los procedimientos a seguir al analizar estas unidades.

En [12] se resumen brevemente tres técnicas aplicadas al cálculo de la distribución de potencial usando el código BAND(J) brindado por Newman [13] para el cálculo de las distribuciones de corriente en reactores con electrodos bipolares. Se presenta además una tabla comparativa con los tiempos de cálculo y el número de

iteraciones usada en cada caso. El trabajo carece de otro dato de relevancia y no posee determinaciones experimentales de ningún tipo.

Divisek y col. [14] presentan un modelo que permite identificar zonas con riesgo de corrosión en un reactor bipolar. Hallan la distribución de potencial por resolución de la ecuación de Laplace usando el método de diferencias finitas y relacionan el perfil de potencial con la estabilidad termodinámica de los respectivos metales. Para calcular el perfil de potencial se estudia un reactor con un solo electrodo bipolar, usando la ecuación de Butler-Volmer para el cálculo del sobrepotencial en todas las superficies de reacción. Los autores ponen especial énfasis en el correcto planteo de las fórmulas en diferencias finitas que describe cada nodo de la grilla del reactor y en la implementación del método de sobrerelajación usado para la obtención de la solución. Se describen dos estrategias usadas en la resolución del sistema de ecuaciones: la obtención del campo de potenciales mediante la resolución de la ecuación de Laplace, suponiendo en principio que la fase metal es isopotencial, y la resolución de un circuito análogo al reactor formado por resistencias. Graficando los campos de potencial y complementando este análisis con las propiedades termodinámicas que indican la estabilidad o disolución de los metales, se pueden interpretar las zonas con mayor riesgo de corrosión. Pese al gran aporte teórico e implementación numérica del trabajo, es necesario aclarar que no se ha considerado la determinación de las corrientes parásitas y que no se brindan datos experimentales.

White y col. [15] con el uso de herramientas computacionales y basándose en cálculos previos de la distribución de corriente y potencial en electrolizadores bipolares con la ayuda de un software comercial (TOPAZ2D) en dos dimensiones, muestran el cálculo de la distribución de potencial y corriente en 3 dimensiones con el uso del software TOPAZ3D, incluyendo la dependencia espacial de la conductividad específica

de la solución. Las simulaciones presentadas fueron realizadas considerando la conservación de carga en la región analizada, adimensionalizando el potencial para ser introducido en el programa de cálculo. Los resultados de las distribuciones de corriente en el frente y la parte posterior del ánodo se muestran en gráficas en tres dimensiones. En el trabajo no se hace referencia a datos experimentales ni a estimaciones de las corrientes parásitas.

Otros autores, Comninellis y col. [16], propusieron métodos para estimar las corrientes parásitas a partir de datos extraídos de curvas experimentales de corriente-potencial, realizando el tratamiento teórico por medio de un balance de voltaje comprendiendo a los electrodos bipolares y suponiendo una relación lineal entre corriente y voltaje para cada celda. El equipo usado para las determinaciones experimentales fue realizado con 14 electrodos bipolares de níquel y fue montado en un sistema de recirculación de electrolito controlando caudal y temperatura. La reacción usada fue la descomposición de agua desde soluciones alcalinas de KOH a diferentes concentraciones, los gases generados fueron secados y medidos. La corriente parásita fue calculada como la diferencia entre el volumen de gas teórico producido en ausencia de corriente de by-pass y el hallado experimentalmente, relativa al valor teórico. Las curvas corriente-potencial fueron obtenidas por barrido de potencial a una velocidad constante y registrando la corriente. Para un reactor con un sólo elemento se verifican relaciones lineales entre el voltaje y la densidad de corriente a una dada concentración. Como es de esperar, para mayores concentraciones se obtienen menores pendientes. La dependencia del potencial con la densidad de corriente para el reactor con 15 electrodos bipolares, muestra un comportamiento altamente no lineal en zonas de baja densidad de corriente. Además, la transición entre la parte lineal y la no-lineal depende de la concentración usada en la experiencia. Se explica que el comportamiento no lineal en

esas condiciones se debe a que el campo eléctrico dentro del reactor no es lo suficientemente alto como para polarizar a todo el electrodo. Finalmente, se comparan las corrientes de by-pass medidas a diferentes corrientes con las predichas por el modelo, sólo en la zona de relación lineal, observándose un error máximo del 15 %. Pese a lo alentador de los resultados experimentales, se debe tener en cuenta que la corriente de by-pass fue calculada en forma indirecta, y no se analiza su influencia sobre la distribución de velocidades de reacción en los electrodos. Las celdas usadas en las experiencias fueron no divididas

Por otro lado, algunos investigadores analizaron el efecto de parámetros del sistema sobre el comportamiento de la velocidad de reacción electroquímica en los electrodos. Así, en este laboratorio Bisang [17] estudió la influencia de la corriente total, el flujo de electrolito y el tipo de conexión eléctrica sobre la distribución de corriente en reactores electroquímicos con producción de gases, utilizando electrodos planos paralelos con configuración monopolar y bipolar. Se desarrolló un modelo matemático y se compararon las predicciones teóricas con las medidas experimentales. En uno de los electrodos se utilizó una reacción con producción de gases y en el contraelectrodo se produjo una reacción con cinética combinada, la que fue influenciada por la convección producida por las burbujas y por la circulación de electrolito. Las reacciones involucradas en el proceso fueron la producción de hidrógeno en el cátodo y la oxidación de sulfito a sulfato en el ánodo, utilizando soluciones alcalinas. El reactor fue construido en acrílico con ambos electrodos de níquel y con una configuración tipo filtro prensa. El ánodo fue dividido en 8 columnas de 24 elementos cada una, conectados a pequeñas resistencias calibradas para poder tomar información. Con el objetivo de conseguir condiciones de flujo más uniformes, se montaron sendos distribuidores en la entrada de electrolito y en la salida de la dispersión gas-solución. El

modelo matemático se realizó con un balance de voltaje a lo largo del reactor para una dada posición vertical. Se adoptaron expresiones cinéticas no lineales y se consideró la influencia de los gases generados en los electrodos sobre la resistividad efectiva del electrolito. Las principales hipótesis realizadas para la resolución son: el voltaje reversible no es función de la posición; los espesores de los electrodos bipolares son mucho más pequeños que las distancias en las cuales se registran importantes variaciones de potencial, por lo que un modelo unidimensional es apropiado para hallar la distribución de potencial; la caída óhmica en la fase metal del ánodo puede ser despreciada debido a las características constructivas del reactor; la alimentación de corriente en el cátodo es uniforme; la distribución de burbujas es uniforme en una posición vertical dada. Para el caso monopolar se observa que la densidad de corriente decae desde la entrada de electrolito hasta un mínimo ubicado a una distancia de aproximadamente seis veces el diámetro equivalente del reactor, y que esta distancia depende de la corriente total y del caudal de electrolito. El autor explica que este mínimo se produce por una interacción entre la convección forzada y la convección inducida por las burbujas de gas. Al analizar el caso bipolar se muestra la evolución de las distribuciones de densidades de corriente para caudales fijos y variando la corriente total, pudiendo verificarse que a menores corrientes se producen menores distribuciones. Se observó una buena concordancia en todos los experimentos mencionados y los predichos por el modelo. Se informan errores relativos máximos de alrededor del 7%, haciendo muy viable el uso del presente modelo para el diseño de este tipo de reactores. Con el objetivo de analizar la influencia de la resistencia de la fase metal del electrodo terminal sobre la distribución de corriente, se presentan curvas teóricas para los dos casos de reactores estudiados. En este trabajo no se consideró el efecto de las corrientes parásitas sobre la distribución de corriente.

Atendiendo a que en electrolizadores de agua con electrodos bipolares existen problemas que dependen de la distribución de potencial, Divisek y col. [18] desarrollaron un método matemático para su determinación, trabajando con un reactor con un solo electrodo bipolar y extendiendo el análisis a reactores con varios electrodos bipolares. Con el objetivo de justificar detalles descriptivos, se discuten en el trabajo aspectos de electrocátalisis en la producción de hidrógeno y de oxígeno. Se analiza el cátodo y el ánodo por separado, aportando información acerca de la estabilidad de los materiales y de la actividad electrocatalítica a diferentes potenciales. Se reconoce además en el trabajo, que la eficiencia y estabilidad de los electrodos depende no sólo del material del electrocatalizador sino de los detalles geométricos del diseño. Se identifican dos razones para el cálculo de la distribución de potenciales: la detección de puntos con polarización local muy diferente al promedio y la de proveer mayor eficiencia al reactor. Para lograr la discretización de las ecuaciones que representan el comportamiento del reactor se usa la técnica de integración finita que es resuelta por iteración. Los resultados muestran que la densidad de corriente varía considerablemente entre los bordes y la parte media de los electrodos. Además, el potencial no es constante en el espacio interelectrodo debido a la presencia de fase gas. Pudo inferirse también que la parte trasera de los electrodos aportan entre un 25 a 35 % de la corriente total. El trabajo no brinda información experimental de medidas de corriente parásita ni la influencia de éstas sobre las distribuciones halladas.

Otros autores centraron su análisis en generar relaciones adimensionales con el objetivo de vincular los reactores usados en el laboratorio con unidades industriales. Para ello Bonvin y Cominellis [19] informaron una ecuación simple para la predicción de la corriente parásita usando dos números adimensionales: uno agrupa las variables electroquímicas del sistema (número bipolar, B_n) y el otro las variables geométricas

(número geométrico), con el objetivo de ser usada como una herramienta de diseño industrial particularmente para propósitos de scale-up. El modelo matemático se realiza a través de una relación propuesta por otros autores, Burnett y Danly [20], que vincula la corriente parásita con parámetros como las resistencias de los canales de by-pass, la corriente alimentada y el potencial en un reactor no dividido. Para tomar en cuenta la caída de potencial en la interfase electrodo-solución, se propone una relación lineal entre el voltaje de descomposición, la resistencia óhmica del electrolito y la corriente de alimentación. De esta manera, se presenta una ecuación para el cálculo de la corriente parásita en función de los números adimensionales antes mencionados. Se analizan dos casos límites: (i) si el número bipolar $\ll 1$, la fracción de corriente parásita iguala al número geométrico. Esta situación ocurre cuando se desprecia el potencial en la interfase electrodo-solución, distribución primaria o cuando se opera a altas densidades de corriente. (ii) si el número bipolar $\gg 1$, relación verificable para pequeños valores de densidades de corriente, se consiguen distribuciones de corriente secundaria. El reactor tipo filtro prensa usado para las determinaciones experimentales fue instalado en un circuito de recirculación controlando las condiciones del electrolito. Con la finalidad de reducir las corrientes parásitas, en los canales de entrada y salida de solución, se colocaron elementos para aumentar la resistencia como esferitas o anillos raschig no conductores y se usó la ecuación de Bruggeman para el cálculo de la resistividad efectiva. La corriente parásita fue medida relacionando las cantidades de gases generados con y sin by-pass y operando con soluciones alcalinas de diferentes concentraciones. Se presenta el comportamiento general del sistema graficando la corriente de by-pass en función del factor de distribución (B_{n+1}) usando como parámetro el número de elementos del reactor bipolar a diferentes concentraciones de electrolito. Se verifican grandes desviaciones al modelo para alto número de elementos

y factores de distribución. Para sistemas con elementos aislantes en los canales de entrada se encuentran los mejores ajustes. Finalmente, se informan relaciones entre la corriente parásita predicha por el modelo y la obtenida experimentalmente observándose buena concordancia. El trabajo es especialmente útil con propósitos de scale-up para reactores no divididos pero no se analiza la distribución de densidad de corriente en los electrodos.

Con el intento de implementar reactores industriales de configuración bipolar para la producción de metales desde sales fundidas, se hizo necesario el cálculo de la eficiencia del proceso y el desarrollo de estrategias de mejoras. En ese sentido, Rousar y Thonstad [21] presentaron un modelo matemático para calcular las corrientes parásitas en un reactor bipolar con 11 electrodos bipolares propuesto para la producción de aluminio en el proceso Alcoa. En electrolizadores usados en fase acuosa, la entrada y salida de electrolito puede ser realizada a través de una cañería que reduce la magnitud de la corriente parásita, situación que no es posible en reactores de sales fundidas por sus características constructivas. El modelo matemático desarrollado describe un balance de voltaje en el reactor incluyendo los sobrepotenciales. Los conductos de by-pass son representados por una celda ficticia a través de la cual fluye la corriente parásita. Así, se escribe la expresión de la eficiencia de corriente de by-pass en función del número de Wagner. Se utiliza también la ecuación de Laplace, asumiendo potencial constante en la fase metal de cada electrodo y considerando válida la ecuación de Butler-Volmer. Para su resolución se utiliza el procedimiento de diferencias finitas. La eficiencia de corriente de by-pass fue calculada usando la geometría, dimensiones y datos del proceso Alcoa. Se muestra la variación de la eficiencia de corriente de by-pass en función del espesor del electrodo bipolar comparando los resultados del modelo con expresiones más simples dadas por otros autores, encontrándose buen acuerdo entre

ellos. Distribuciones de densidades de corriente en el ánodo terminal son mostradas para diferentes dimensiones de electrodos bipolares. Se observa que las densidades de corriente más altas se encuentran en los puntos más cercanos al borde del electrodo. También se muestran las densidades de corriente en electrodos terminales y bipolares de diferentes medidas, aportándose información acerca del efecto del camino seguido por la corriente parásita sobre la distribución de corriente en los electrodos. El trabajo sólo describe una clase particular de reactores. Por otro lado, se centra la atención en el estudio de las densidades de corriente en el borde de los electrodos, variando algunos parámetros del sistema.

Luego, algunos autores retomaron la idea de representar los sistemas bipolares por medio de una analogía hecha con resistencias eléctricas. Así, y con el objetivo de analizar las corrientes parásitas en sistemas bipolares, Rangarajan y Yegnanarayanan [22] usaron un modelo de circuito equivalente asumiendo una cinética electroquímica tipo Tafel y presentando diferentes métodos para la resolución del sistema de ecuaciones no lineales al que se arriba. Para evaluar las corrientes de by-pass se consideran cuatro métodos diferentes. El primer método consiste en reemplazar las expresiones no lineales por las correspondientes linealizaciones desarrolladas por Taylor, expresando el sistema de ecuaciones lineales a través de una matriz. El segundo método consiste en el empleo de una estrategia de iteración, proponiendo al sistema puntos de partida para los cálculos y comparando luego el resultado de las iteraciones. El tercer método consiste en resolver el conjunto de ecuaciones asumiendo simplificaciones que permitan obtener un resultado en forma rápida, y luego a éste usarlo como primera aproximación para el esquema iterativo del sistema original. La última alternativa usada es la resolución de las ecuaciones diferenciales aplicadas al esquema planteado. Se discuten conclusiones acerca de la rapidez y forma de

convergencia de cada método aplicado. Este trabajo es muy útil para analizar la resolución numérica del sistema de ecuaciones, sin embargo no se informan resultados experimentales que corroboren las proposiciones teóricas.

Trabajos más recientes han explorado el uso de reactores con configuración bipolar para la electrodeposición de cobre. Así, Bittner y col. [23] y [24] estudiaron esta clase de reactores con el fin de brindar una herramienta de cálculo a escala industrial. Para que este proceso sea viable deben producirse depósitos de cobre que sean uniformes, por lo que los autores informan que existen prototipos siendo optimizados para tal fin. Se acepta la validez de la ecuación de Laplace que es resuelta numéricamente por diferencias finitas generando una matriz de 30×16 puntos. Las simulaciones fueron realizadas con el objetivo de determinar la distribución de potencial en celdas con varios electrodos bipolares. Se presentan gráficos con vectores indicando el flujo de corriente que aportan información acerca de la densidad de corriente en los bordes de los electrodos para diferentes geometrías planteadas. Se destaca que el trabajo no proporciona información acerca de celdas divididas ni verificaciones experimentales y no se analiza el efecto de las corrientes parásitas sobre parámetros físicos o geométricos del sistema.

Bouzek y col. [25] proponen estudiar en forma teórica conjuntamente con comprobaciones experimentales, la distribución de densidades de corriente en reactores de configuración cilíndrica con un electrodo bipolar. De esta manera, las bases del cilindro funcionan como electrodos terminales y un alambre de platino montado axialmente trabaja como electrodo bipolar resultando el sistema con simetría radial. Cabe destacar que el electrodo bipolar estudiado no posee barreras aislantes en los extremos libres del mismo. La Figura 1-9 muestra esquemáticamente la disposición del reactor. Para las determinaciones experimentales se usaron dos reactores similares con

diferentes diámetros y la lectura de los datos ha sido realizada mediante el empleo de capilares Luggin registrando la caída óhmica en diferentes posiciones a lo largo del electrodo bipolar.

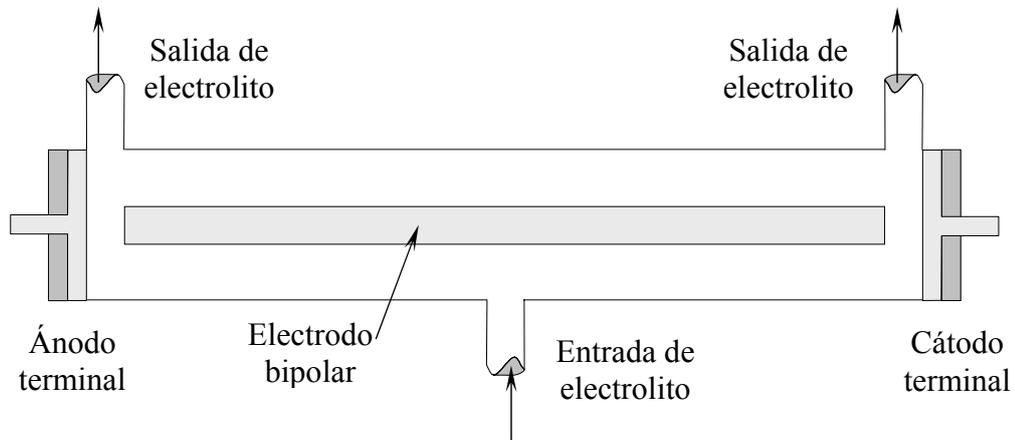


Figura 1- 9: Esquema simplificado del reactor electroquímico bipolar cilíndrico.

Las corrientes usadas experimentalmente estuvieron en el rango desde 5 a 60 mA y se utilizó HCl como electrolito. Los parámetros cinéticos que intervinieron en las simulaciones teóricas fueron determinados experimentalmente. Los resultados del modelo fueron logrados resolviendo la ecuación de Laplace en coordenadas cilíndricas utilizando el método de elementos finitos, y la resolución iterativa del sistema de ecuaciones no lineales fue programada en MATLAB[®] implementando el método de Newton. Como condiciones de contorno los autores informan las usadas típicamente para estos casos, derivada del potencial nula en las paredes aisladas y en los electrodos se ha utilizado una expresión cinética tipo Butler-Volmer. Las gráficas de las determinaciones experimentales muestran una dependencia aproximadamente lineal en la sección media del electrodo bipolar al representar, para las diferentes corrientes usadas, el potencial aplicado en función de la posición axial, cambiando esta tendencia en las secciones próximas a los extremos del mismo. También puede observarse que las corrientes que fluyen por el electrodo bipolar referidas a la corriente total del sistema,

presentan un máximo en la zona media del electrodo bipolar y mínimos en los extremos del mismo, independientemente de la corriente usada. De igual manera, los autores realizaron un análisis paramétrico de la influencia de variables como dimensiones geométricas y corriente total sobre las líneas de potencial en el reactor. Además, se analiza la variación del potencial del electrodo bipolar y de la corriente que fluye por el mismo en función de la posición axial para diferentes valores de la corriente total. Cuando se comparan los resultados experimentales del efecto de la corriente sobre la eficiencia del electrodo bipolar para los diferentes diámetros usados con las predicciones teóricas en función de la corriente total del sistema, se observa un aceptable grado de acuerdo. Lamentablemente a pesar del gran esfuerzo puesto en juego en el trabajo tanto en la parte experimental como teórica, no se informan curvas comprobando la capacidad predictiva del modelo respecto de la distribución de corriente ni parámetros estadísticos midiendo esa capacidad. Las comparaciones sólo quedan a cargo del lector y pueden hacerse observando las tendencias gráficas mostradas por separado.

En [26] se retoma la idea de representar el conjunto de reactores analizados mediante un sistema de resistencias en serie y en paralelo justificando su uso en el hecho que los demás autores no han tenido en cuenta la presencia de gases en los reactores ni las membranas usadas. El modelo es planteado según el clásico balance de corriente aplicando las leyes de Kirchoff e incorporando ecuaciones que contemplan la variación de resistencia de la solución provocada por la fase gas dispersa. Además, tomando en cuenta la polarización en los electrodos mediante una cinética tipo Tafel, se logra un modelo más estricto que los precedentes y que puede ser resuelto con facilidad. Los resultados del modelo son presentados en gráficas indicando la influencia del número de celdas sobre la corriente total y sobre la corriente parásita. También se

analiza en forma teórica el efecto de la resistencia interna de las celdas, de las resistencias de los conductos de entrada y salida de solución, de la fracción de la fase gas y del número de celdas aplicadas sobre la corriente parásita. Lamentablemente, este trabajo también carece de desarrollo experimental y no presenta como principal objetivo el estudio de las distribuciones de corriente en los electrodos.

Las aplicaciones de los procesos electroquímicos destinadas a cuidar y mejorar las condiciones ambientales están en constante progreso. En este sentido, en [27] se presenta un modelo matemático para la optimización de la geometría de un reactor con configuración bipolar aplicado a la desinfección directa de agua potable, produciendo cloro activo a partir de los cloruros presentes. El modelo utilizado incluyó la resolución de la ecuación de Laplace por volúmenes finitos adoptando como condición de contorno en los electrodos una cinética tipo Butler-Volmer. Los resultados del modelo revelaron que la producción de cloro está poco influenciada por la geometría del reactor ya que la distribución de densidades de corriente es prácticamente homogénea.

En años previos en este laboratorio se elaboraron modelos con complejidad creciente para el diseño de reactores electroquímicos. De ese modo, Bisang y Kreysa [28] estudiaron la influencia de la resistencia de la fase metal sobre la distribución de densidades de corriente en reactores cilíndricos. Para ello, las determinaciones experimentales fueron realizadas en un equipo con un electrodo central de platino de 0.2 mm de diámetro y de 500 – 600 mm de largo. Se usaron dos métodos diferentes de medida (i) un contraelectrodo externo segmentado, constituido por anillos unidos a pequeñas resistencias que permitieron las medidas; (ii) una sonda portando un electrodo doble, en la que se midió la caída óhmica en la fase solución para diferentes posiciones axiales. Las reacciones usadas fueron la producción de oxígeno e hidrógeno desde soluciones ácidas y alcalinas con diferentes concentraciones usando distintas corrientes.

El modelo matemático fue desarrollado planteando un balance diferencial de cargas a lo largo del electrodo central y asumiendo que el potencial de la fase electrolito es constante en la interfase con el electrodo resistivo. Las reacciones electroquímicas estudiadas se encontraban bajo control por transferencia de carga y se asumió la validez de la ecuación de Tafel. Para hallar los parámetros cinéticos se utilizó un pequeño reactor diferencial donde fue despreciada la resistencia del electrodo central. Con el objetivo de determinar la capacidad predictiva del modelo, éste fue comparado con los valores experimentales mediante el cálculo de la desviación relativa media. Los resultados muestran la distribución de densidad de corriente con la longitud axial del reactor para diferentes corrientes totales usadas y concentraciones. Las mediciones experimentales usando el método de los electrodos segmentados se ajustan mejor al modelo teórico que las realizadas por el método de la bisonda.

Puede concluirse que

- i) se consiguen buenos resultados con soluciones de alta conductividad si el número de Wagner modificado es mayor a 15×10^{-3} .
- ii) al trabajar con soluciones de alta resistividad, el modelo predice el comportamiento del reactor, pero se cometen errores importantes.
- iii) al aumentar la resistencia de la solución, la distribución de densidades de corriente se hace más uniforme.
- iv) Las desviaciones encontradas entre el modelo y los puntos experimentales, son atribuidas al hecho de no haber considerado la influencia de la resistencia de la fase solución.

El modelo matemático anterior fue extendido para el caso de control cinético mixto. En [29] se determinó experimentalmente, mediante el método del contraelectrodo segmentado, la distribución de densidades de corriente en un reactor de

configuración cilíndrica empleando como reacción test la reducción de ferricianuro. Los resultados experimentales son comparados con las predicciones teóricas del modelo lográndose una buena concordancia entre ambas distribuciones.

Continuando con las investigaciones aplicadas a reactores electroquímico cilíndricos, Bisang [30] presenta un modelo matemático para hallar la distribución de corriente, pero considerando la resistencia de la fase solución. Se plantea un balance de voltaje para una dada posición axial y considerando tres términos: la caída óhmica en el electrodo interno, el sobrepotencial del mismo y la caída óhmica de la fase solución, cuya suma es un valor constante. En otras palabras, el modelo acepta que la superficie cilíndrica de electrolito en contacto con el electrodo externo es isopotencial y en cada posición axial del electrolito la corriente es independiente de la coordenada radial. Las ecuaciones son resueltas numéricamente mediante una combinación del método de regula falsi y diferencias finitas. Las determinaciones experimentales se realizaron en un reactor con un contraelectrodo segmentado de acero inoxidable y con un electrodo central hecho con un alambre de platino. Las distribuciones de densidades de corriente son informadas, comparando las mediciones experimentales con las predichas por el modelo desarrollado en el presente trabajo y aquél descrito en [28], para distintas corrientes y soluciones de NaOH 1 M y 0.1 M. Se aprecia que el nuevo modelo brinda mejores aproximaciones que el previamente presentado. Se informa la variación de la desviación relativa media de las distribuciones de densidad de corriente en función de la corriente total para concentración constante. Se observa un mejor acuerdo entre el nuevo modelo y los resultados experimentales y el progreso en la capacidad predictiva es aún más evidente para bajas concentraciones y altas corrientes.

Con el afán de perfeccionar el modelado, en [31] se consideró el efecto de la resistencia de las fases metal y solución sobre la distribución de corriente en reactores

electroquímicos cilíndricos, resolviendo la ecuación de Laplace para ambas fases. El análisis teórico se realiza combinando un balance diferencial de corriente en el electrodo interno con la ley de Ohm para la fase metal, considerando la ecuación de Laplace para la solución y asumiendo que la fase metal del electrodo externo es isotencial con un sobrepotencial que no es función de la coordenada axial. La solución del sistema de ecuaciones es expresada en forma analítica. Los resultados experimentales, previamente informados, son comparados con las predicciones teóricas observándose una gran concordancia entre ellos. Con el objetivo de cotejar las diferentes capacidades predictivas de los modelos desarrollados, se informa la desviación relativa media de las distribuciones de densidades de corriente del modelo presentado en este trabajo contra aquél que sólo considera la resistividad del electrodo interno, para diferentes corrientes dejando constante la concentración de electrolito, de lo que se deduce que el presente modelo provee mejores aproximaciones es decir menores desviaciones relativas, pero con un mayor esfuerzo computacional.

El estudio de la distribución de corriente, fue abordado en [32] para reactores con electrodos planos paralelos monoplares. Se presenta un modelo unidimensional para calcular la distribución de densidades de corriente tomando en cuenta la generación de gases, que por un lado aumenta la transferencia de materia y calor pero por otro disminuye el área efectiva del electrodo por efecto pantalla, aumentando también la resistividad efectiva del electrolito y la distribución de corriente. Las determinaciones experimentales se realizaron usando la técnica del electrodo segmentado. Para la obtención del modelo matemático se realiza un balance de voltaje a través del reactor para una posición vertical dada, adoptando como hipótesis (i) el potencial reversible de celda no es función de la posición; (ii) la caída óhmica en la fase metal del ánodo es despreciable por las características constructivas del reactor; (iii) el espesor del cátodo

es pequeño con respecto a la distancia en la cual se produce una variación significativa de potencial en la fase metal, por lo que se puede aplicar un modelo unidimensional para hallar la distribución de potencial en el cátodo; (iv) cada porción del ánodo recibe corriente de la porción directamente opuesta a él; (v) la distribución de burbujas en cada compartimiento es sólo función de la coordenada longitudinal; (vi) el reactor es isotérmico. Consecuentemente, el balance de voltaje se compone del sobrepotencial anódico, la caída óhmica en los compartimientos anódicos y catódicos, caída óhmica en el separador, el sobrepotencial catódico y la caída óhmica en el cátodo. Todos estos términos son función de la coordenada axial, pero su suma es constante. La velocidad de la dispersión gas-líquido es incluida en el modelo, por lo que expresiones para hallar la fracción gaseosa, la velocidad del conjunto de burbujas, la velocidad de la fase gaseosa, el caudal volumétrico de líquido y de gas, son consideradas. La solución del sistema de ecuaciones fue hallada en forma numérica. El reactor usado para la verificación experimental del modelo tenía ambos electrodos de níquel y con una configuración tipo filtro prensa. El ánodo fue segmentado en 8 columnas de 24 elementos cada una y conectados a pequeñas resistencias de forma tal de poder acceder fácilmente a puntos de toma de información. Se usó un diafragma de tela de asbesto para separar los compartimientos anódico y catódico, la producción de hidrógeno y de oxígeno fue realizada a partir de una solución 1 M de NaOH. Las distribuciones de densidades de corriente predichas por el modelo matemático son comparadas con los valores promedio obtenidos en cada posición axial pudiéndose observar un gran acuerdo entre ellas a diferentes corrientes, verificando que las desviaciones relativas promedio no superan el 2.7 %. Asimismo, se comparan cinco modelos que asumen: (i) caída óhmica y sobrepotencial de electrodo; (ii) caída óhmica en la solución pero considerando flujo de corriente unidimensional; (iii) una fase solución con gas disperso; (iv) modelo

simplificado de Rousar [33]; (v) modelo informado en el presente trabajo. Se evidencia que a mayor grado de complejidad del modelo, mejores aproximaciones a los puntos experimentales son obtenidas. También se grafican las fracciones gaseosas en función de la velocidad superficial de gas para varios modelos, analizando casos límite.

En [34], se estudia la distribución de corriente en reactores con electrodos planos paralelos de metal desplegado. Estas estructuras poseen mayores áreas que las placas planas y además, por su forma, son promotores de turbulencia, por lo que reciben considerable atención en electroquímica aplicada ya que pueden ser eficientemente usadas en reacciones controladas por transferencia de materia. En el caso de reactores con producción de gases existe una ventaja adicional que al ser convenientemente orientadas pueden desviar las burbujas gaseosas fuera del espacio interelectrodo, disminuyendo de ese modo la caída óhmica en la fase solución. Una desventaja contrapuesta es el hecho de que al tener una fracción de huecos y gran tortuosidad, se incrementa la resistividad efectiva de la fase metal y se produce una distribución de corriente más irregular que las causadas por un electrodo plano. Las determinaciones experimentales fueron realizadas en el mismo reactor usado en [32]. El ánodo fue hecho de titanio desplegado recubierto de dióxido de rutenio (DSA) cuya fracción de huecos y tortuosidad fueron determinadas por mediciones geométricas. Ambos compartimientos fueron separados por un diafragma de asbesto. Se comparan las distribuciones de densidades de corriente experimentales y las correspondientes curvas obtenidas a partir de la simulación hecha con el modelo desarrollado en [32] para diferentes corrientes, observándose una muy buena concordancia. Tal apreciación puede ser confirmada al observar la desviación relativa media para cada corriente, en el rango desde 2 al 7 %. Adicionalmente, se muestra la influencia del material usado en el ánodo sobre la distribución de densidades de corriente a lo largo del reactor. Las simulaciones fueron

practicadas para tres tipos de ánodos diferentes; (i) ánodo de metal desplegado, tomando en cuenta la resistividad efectiva de la estructura; (ii) ánodo plano de titanio recubierto de dióxido de rutenio; y (iii) reactor con electrodos isopotenciales. Al parametrizar las curvas usando tres valores de corriente diferentes se observa que para la estructura de metal desplegado existe una distribución de densidades de corriente menos uniforme que para electrodos planos y a su vez menos uniforme que las arrojadas considerando despreciable la caída óhmica en el ánodo. Además, la no-uniformidad se incrementa al aumentar la corriente total usada.

De la bibliografía analizada, puede concluirse que a pesar del esfuerzo puesto de manifiesto en todas las determinaciones y en el desarrollo de modelos matemáticos, ningún trabajo analiza el efecto de las diferentes variables involucradas (cinéticas y geométricas) ni de la corriente parásita sobre las distribuciones de corriente en los reactores bipolares.

Referencias del Capítulo 1

- [1] Calculation of current density distribution and terminal voltage for bipolar electrolysers; application to chlorate cells. Rousar I. J. *Electrochem. Soc.* 116 (1969) 676-683.
- [2] Experimental Determination and Calculation of Parasitic Currents in Bipolar Electrolyzers with Application to Chlorate Electrolyzer. Rousar I, Cesner V. J. *Electrochem. Soc.* 121 (1974) 648-651.
- [3] Analysis of electrolyte shunt current in fuel cell power plant. Katz M. J. *Electrochem. Soc.* 125 (1978) 515-520.
- [4] Electrical leakage currents in bipolar cell stacks. Kuhn A T, Booth J S. *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 233-237.
- [5] Finite difference calculation of current distributions at polarized electrode. Prentice G A, Tobias C W. *AIChE Journal* 28 (1982) 486-492.
- [6] A technique for calculating shunt leakage and cell currents in bipolar stacks having divided or undivided cells. Kaminski E A, Savinell R F. J. *Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1103-1107.
- [7] The effect of electrode ohmic losses and the role of the electrical connection in bipolar connected parallel plate electrodes. Scott K. *Electrochim. Acta* 28 (1983) 133-140.
- [8] Influence of current distribution on electrode potentials in bipolar water electrolysis cells of the 'sandwich' type. Divisek J. *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 663-674.
- [9] Leakage current in electrochemical systems having common electrolyte paths. Seiger H N. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2002-2007.

- [10] Predicting Shunt Currents in Stacks of bipolar plate cells. White R E, Walton C W, Burney H S, Beaver R N. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 485-492.
- [11] Simulation and optimization of package bipolar cell by means of combination of conducting paper and an electric model circuit. Yoshinori Miyazaki, Akira Katagiri, Shiro Yoshizawa. *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 113-223.
- [12] A numerical procedure useful for current-distribution calculation on bipolar electrode. Fedkiw P S, Bogard M A. *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1726-1728.
- [13] *Electrochemical Systems*. Newman J. Prentice Hall. Englewood. Cliffs N J. (1973). Apendix C.
- [14] Potential distribution and electrode stability in a bipolar electrolysis cell. Divisek J, Jung R, Britz D. *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 186-195.
- [15] Three-dimensional current distribution in a bipolar, chlor-alkali membrane cell. White R E, Jagush F, Burney H S. *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1846-1848.
- [16] Estimation of current bypass in a bipolar electrode stack from current-potential curves. Comninellis Ch, Plattner E, Bolomey P. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 415-418.
- [17] Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode. Bisang J M. *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 966-974.
- [18] Theoretical analysis and evaluation of the operating data of a bipolar water electrolyser. Divisek J, Steffen B, Schmitz H. *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) 579-586.
- [19] Scale-up of bipolar electrode stack dimensionless numbers for current bypass estimation. Bonvin G, Comninellis Ch. *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 469-474.

-
- [20] Current bypass in electrochemical cell assemblies. Burnett J C, Danly D E. AICHE Symp. 75 (1979) 8-13.
- [21] Calculation of bypass currents in molten salt bipolar cells. Rousar I, Thonstad J. J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 1124-1132.
- [22] Current losses in a bipolar cell – an analysis of the Tafel regime. Rangarajan S K, Yegnanarayanan V. Electrochim. Acta 42 (1997) 153-165.
- [23] Modeling the electric field and potential of an electrowinning cell with bipolar floating electrodes. Bittner R, Salazar L, Valenzuela M, Pagliero A. IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference) 1 (1998) 365-370
- [24] Electric field and potential determination for electrowinning cells with bipolar electrodes by finite difference models. Bittner R, Pagliero A, Salazar L, Valenzuela M. IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference) 3 (1998) 1973-1980.
- [25] Potential and current density distribution along a bipolar electrode. Kodým R, Bouzek K, Šnita D, Thonstad J. J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 1303-1312.
- [26] Prediction of shunt currents in a bipolar electrolyzer stack by difference calculus. Jupudi R S, Zappi G, Bourgeois R. J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 921-931.
- [27] The mathematical optimization of a bipolar electrolyser applied in the drinking water disinfection with respect to the chlorine evolution efficiency. Kodým R, Bouzek K, Bergmann H. (2007) 58th ISE Annual Meeting.
- [28] Study of the effect of electrode resistance on current distribution in cylindrical electrochemical reactors. Bisang J M, Kreysa G. J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 422-430.
- [29] Current density distribution along a wire electrode. Bisang J M. Lat. Amer. Appl. Res. 18 (1988) 63-69

- [30] The effect of metal and solution phase resistances on the current distribution in cylindrical electrochemical reactors. Bisang J M. J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 500-504.
- [31] Simultaneous solutions of the potential equations for the metal and solution phases in cylindrical electrochemical reactors. Bisang J M. J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 723-727.
- [32] Theoretical and experimental studies of current distribution in gas-evolving electrochemical reactors with parallel-plate electrodes. Bisang J M. J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 760-766.
- [33] Calculation of voltage and current densities for diaphragm flow electrolyzers Rousar I, Cezner V, Hostomsky J. Collect. Czech. Chem. Commun. 36 (1971) 1
- [34] Current distribution in a gas-evolving electrochemical reactor with an expanded metal electrode. Bisang J M. J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 585-587

Capítulo 2 – Modelo Simplificado

2.1) Introducción

Con el objetivo de lograr un diseño racional de reactores electroquímicos es deseable disponer de una ecuación analítica capaz de predecir los fenómenos producidos dentro del recinto de reacción. Puede mencionarse como ejemplo en relación a esta problemática la trascendencia que tendría una ecuación predictora de la distribución de temperaturas en un reactor químico o de potencial eléctrico en uno electroquímico. De igual manera, es atractivo poder realizar un análisis de sensibilidad paramétrica basado en números adimensionales que agrupen a las variables que caracterizan al sistema. De esta forma puede obtenerse información de la performance del equipo en base al comportamiento de sistemas análogos. Así como en el estudio de las transferencias en ingeniería química es frecuente recurrir a los números adimensionales de Reynolds, Schmidt, Nusselt, Sherwood, etc; en aplicaciones electroquímicas los parámetros que condicionan a la distribución de velocidades de reacción pueden también ser agrupados en un número adimensional que conmemora al Profesor Carl Wagner, un pionero en el estudio del tema [1-3].

Desde un punto de vista estricto, para poder obtener la distribución de potencial por medio de una ecuación analítica es necesario resolver la ecuación de Laplace con sus correspondientes condiciones de contorno. Al respecto, Prentice y Tobias [4] han resumido un conjunto de técnicas analíticas y métodos numéricos que han sido usadas atendiendo a las variadas características geométricas que pueden presentarse en la resolución de este tipo de problemas.

Alternativamente, pueden idearse métodos que si bien no representen rigurosamente la distribución de potencial, brinden sencillez de cálculo y la posibilidad de obtener ecuaciones analíticas más simples en comparación con la resolución analítica

exacta y que sirvan para agrupar variables con el objetivo de entender en forma general el funcionamiento del equipo diseñado; los modelos matemáticos. Estos necesariamente provienen de especulaciones del autor, pero en función de las hipótesis planteadas pueden tener una rigurosidad tal que ameriten su consideración. En ese sentido, el objetivo de esta sección es lograr la obtención de un procedimiento de cálculo simple pero efectivo, tanto para la distribución de densidades de corriente en los electrodos (terminales y bipolar) para un reactor con un electrodo bipolar, como para la corriente parásita que circula por los conductos de entrada y salida de solución.

2.2) Modelo matemático.

La Figura 2-1 muestra esquemáticamente el caso de un reactor con un electrodo bipolar ejemplificado con las reacciones de la electrólisis de agua. Considerando la simetría del sistema sólo se muestra la mitad inferior del reactor.

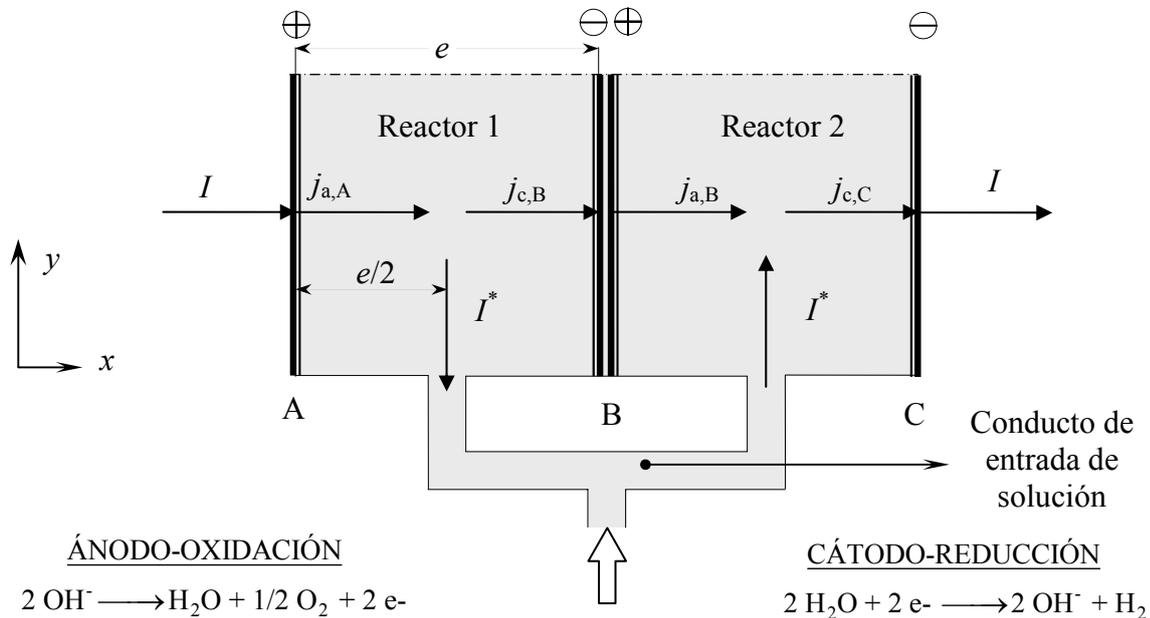


Figura 2-1: Esquema simplificado de un reactor con un electrodo bipolar.

■ : Electrolito. — : Electrodos terminales. ≡ : Electrodo bipolar. --- : Eje de simetría. — : paredes aisladas.

Un balance de voltaje total a una dada posición axial y , puede ser escrito como

$$U = 2 U_0 + \eta_{a,A} [j_{a,A}(y)] + \Delta\phi_{s,1}(y) + \eta_{c,B} [j_{c,B}(y)] + \eta_{a,B} [j_{a,B}(y)] + \Delta\phi_{s,2}(y) + \eta_{c,C} [j_{c,C}(y)] \quad (2.1)$$

Asumiendo

$$j_{a,A}(y) = j_{c,C}(y) = j(y) \quad (2.2)$$

y

$$j_{a,B}(y) = j_{c,B}(y) = j_B(y) \quad (2.3)$$

Admitiendo una cinética tipo Tafel para las reacciones electroquímicas

$$\eta(y) = \frac{RT}{\alpha F} \{ \ln [j(y)] - \ln [j_0(y)] \} = b \{ \ln [j(y)] - \ln j_0(y) \} \quad (2.4)$$

Considerando que los orificios de suministro de electrolito se encuentran en la parte media del espacio interelectrodo, la caída óhmica de la fase solución en este espacio, puede ser expresada como

$$\Delta\phi_{s,1}(y) = \Delta\phi_{s,2}(y) = \rho_s e / 2 j(y) + \rho_s e / 2 j_B(y) \quad (2.5)$$

Introduciendo las ecuaciones (2.2)-(2.5) en la (2.1) es

$$U = 2 U_0 + b_a \{ \ln [j(y)] - \ln [j_{0,a}] \} + \rho_s e / 2 j(y) + \rho_s e / 2 j_B(y) + b_c \{ \ln [j_B(y)] - \ln [j_{0,c}] \} + b_a \{ \ln [j_B(y)] - \ln [j_{0,a}] \} + \rho_s e / 2 j_B(y) + \rho_s e / 2 j(y) + b_c \{ \ln [j(y)] - \ln [j_{0,c}] \} \quad (2.6)$$

Agrupando y reordenando

$$(b_a + b_c) \ln [j(y)] + (b_a + b_c) \ln [j_B(y)] + \rho_s e [j(y) + j_B(y)] = C_1 \quad (2.7)$$

donde

$$C_1 = U - 2 U_0 + 2 b_a \ln (j_{0,a}) + 2 b_c \ln (j_{0,c}) \quad (2.8)$$

Las ecuaciones (2.7) y (2.8), representan el balance de voltaje en el reactor, y presentan 2 incógnitas $j(y)$ y $j_B(y)$, por lo que es necesario recurrir a otra ecuación para su resolución conjunta. Para ello, se realiza un balance de voltaje a una dada posición axial y que incluya el conducto de entrada de solución. De esta manera

$$U = U_0 + \eta_{a,A} [j_{a,A}(y)] + \Delta\phi_{s,1}(y)\Big|_0^{e/2} + \Delta\phi_{s,1}(y)\Big|_y^0 + \Delta\phi_s\Big|_G + \Delta\phi_{s,2}(y)\Big|_0^y + \Delta\phi_{s,2}(y)\Big|_{e/2}^e + \eta_{c,C} [j_{c,C}(y)] \quad (2.9)$$

donde

$$\Delta\phi_s\Big|_G = \frac{\rho_s G}{A} \Gamma^* \quad (2.10)$$

y

$$\Delta\phi_{s,1}(y)\Big|_0^{e/2} = \Delta\phi_{s,1}(y)\Big|_{e/2}^e = \rho_s \frac{e}{2} j(y) \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.9) es necesario explicitar los términos $\Delta\phi_{s,1}(y)\Big|_y^0$ y $\Delta\phi_{s,2}(y)\Big|_0^y$. Para ello se recurre a realizar un balance diferencial de corriente en la fase solución como se esquematiza en la Figura 2-2

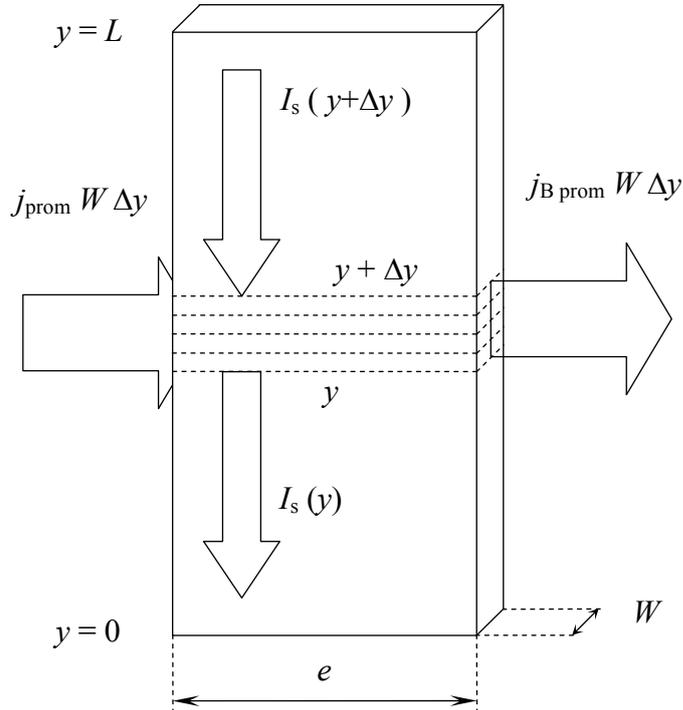


Figura 2-2: Representación esquemática del flujo de corriente en el electrolito

donde se cumple

$$j_{\text{prom}} W \Delta y + I_s(y + \Delta y) = j_{\text{B prom}} W \Delta y + I_s(y) \quad (2.12)$$

Dividiendo miembro a miembro por Δy y por We , reordenando y llevando al límite la ecuación (2.12), se obtiene

$$\frac{dj_s(y)}{dy} = -\frac{1}{e}[j(y) - j_B(y)] \quad (2.13)$$

Planteando la ley de ohm para la fase solución

$$\frac{d\phi_s(y)}{dy} = -\rho_s j_s(y) \quad (2.14)$$

y derivando

$$\frac{d^2\phi_s(y)}{dy^2} = -\rho_s \frac{dj_s(y)}{dy} \quad (2.15)$$

Reemplazando (2.13) en (2.15)

$$\frac{d^2\phi_s(y)}{dy^2} = \frac{\rho_s}{e}[j(y) - j_B(y)] \quad (2.16)$$

Integrando la ecuación (2.16), se arriba a

$$\left. \frac{d\phi_s(y)}{dy} \right|_y - \left. \frac{d\phi_s(y)}{dy} \right|_0 = \frac{\rho_s}{e} \int_0^y [j(y) - j_B(y)] dy \quad (2.17)$$

Considerando la ley de ohm en $y = 0$, se tiene

$$\left. \frac{d\phi_s(y)}{dy} \right|_0 = -\rho_s j_s(y)|_0 = -\frac{\rho_s}{We} I^* \quad (2.18)$$

Reemplazando (2.18) en (2.17), reordenado e integrando, puede arribarse a

$$\Delta\phi_{s,1}|_y^0 = \Delta\phi_{s,2}|_0^y = \frac{\rho_s}{We} I^* y - \frac{\rho_s}{e} \int_0^y \int_0^y [j(y) - j_B(y)] dy dy \quad (2.19)$$

Introduciendo (2.4), (2.10), (2.11) y (2.19) en (2.9)

$$\begin{aligned}
 U = U_0 + b_a \{ \ln[j(y)] - \ln[j_{0,a}] \} + \\
 + b_c \{ \ln[j(y)] - \ln[j_{0,c}] \} + \frac{\rho_s G}{A} I^* + \rho_s e j(y) + \\
 + 2 \frac{\rho_s}{We} I^* y - 2 \frac{\rho_s}{e} \int_0^y \int_0^y [j(y) - j_B(y)] dy dy
 \end{aligned} \quad (2.20)$$

y reordenando

$$\begin{aligned}
 (b_a + b_c) \ln[j(y)] + \frac{\rho_s G}{A} I^* + \rho_s e j(y) + 2 \frac{\rho_s}{We} I^* y - 2 \frac{\rho_s}{e} \int_0^y \int_0^y [j(y) - j_B(y)] dy dy \\
 = C_2
 \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde

$$C_2 = U - U_0 + b_a \ln(j_{0,a}) + b_c \ln(j_{0,c}) \quad (2.22)$$

Con el objetivo de obtener ecuaciones cuyas variables puedan ser agrupadas en números adimensionales es necesario producir un reordenamiento de las mismas. Así, se define para la coordenada axial:

$$z = y/L \quad (2.23)$$

Incorporando (2.23) en las ecuaciones (2.7) y (2.21), pueden ser escritas como

$$(b_a + b_c) \ln[j(z)] + (b_a + b_c) \ln[j_B(z)] + \rho_s e [j(z) + j_B(z)] = C_1 \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}
 (b_a + b_c) \ln[j(z)] + \frac{\rho_s G}{A} I^* + \rho_s e j(z) + 2 \frac{\rho_s}{We} I^* L z \\
 - 2 \frac{\rho_s}{e} L^2 \int_0^z \int_0^z [j(z) - j_B(z)] dz dz = C_2
 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Evaluando (2.25) en $z = 0$ se tiene

$$(b_a + b_c) \ln[j(0)] + \frac{\rho_s G}{A} I^* + \rho_s e j(0) = C_2 \quad (2.26)$$

Restando (2.25) y (2.26) se arriba a

$$\begin{aligned}
 (b_a + b_c) \ln \left[\frac{j(z)}{j(0)} \right] + \rho_s e j(0) \left[\frac{j(z)}{j(0)} - 1 \right] + 2 \frac{\rho_s}{We} I^* L z \\
 - 2 \frac{\rho_s}{e} L^2 \int_0^z \int_0^z [j(z) - j_B(z)] dz dz = 0
 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Reordenando, trabajando algebraicamente y dividiendo miembro a miembro por

$\rho_s e j(0)$, se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{(b_a + b_c)}{\rho_s e j(0)} \ln \left[\frac{j(z)}{j(0)} \right] + \left[\frac{j(z)}{j(0)} - 1 \right] = \\ & -2 \frac{L^2}{e^2} \frac{I^*}{L W j(0)} z + 2 \frac{L^2}{e^2} \int_0^z \int_0^z \left[\frac{j(z)}{j(0)} - \frac{j_B(z) j_B(0)}{j_B(0) j(0)} \right] dz dz \end{aligned} \quad (2.28)$$

Por otro lado, restando (2.24) y (2.25), se tiene

$$\begin{aligned} & (b_a + b_c) \ln [j_B(z)] + \rho_s e [j_B(z)] - \frac{\rho_s G}{A} I^* \\ & -2 \frac{\rho_s}{We} I^* L z + 2 \frac{\rho_s}{e} L^2 \int_0^z \int_0^z [j(z) - j_B(z)] dz dz = C_1 - C_2 \end{aligned} \quad (2.29)$$

y evaluando (2.29) en $z = 0$

$$(b_a + b_c) \ln [j_B(0)] + \rho_s e [j_B(0)] - \frac{\rho_s G}{A} I^* = C_1 - C_2 \quad (2.30)$$

Restando (2.29) y (2.30) y reordenando se obtiene

$$\begin{aligned} & (b_a + b_c) \ln \left[\frac{j_B(z)}{j_B(0)} \right] + \rho_s e j_B(0) \left[\frac{j_B(z)}{j_B(0)} - 1 \right] = \\ & 2 \frac{\rho_s}{We} I^* L z - 2 \frac{\rho_s}{e} L^2 \int_0^z \int_0^z [j(z) - j_B(z)] dz dz \end{aligned} \quad (2.31)$$

Dividiendo por $\rho_s e j(0)$, y trabajando algebraicamente se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{(b_a + b_c)}{\rho_s e j(0)} \ln \left[\frac{j_B(z)}{j_B(0)} \right] + \frac{j_B(0)}{j(0)} \left[\frac{j_B(z)}{j_B(0)} - 1 \right] = \\ & 2 \frac{L^2}{e^2} \frac{I^*}{W L j(0)} z - 2 \frac{L^2}{e^2} \int_0^z \int_0^z \left[\frac{j(z)}{j(0)} - \frac{j_B(z) j_B(0)}{j_B(0) j(0)} \right] dz dz \end{aligned} \quad (2.32)$$

Observando las ecuaciones (2.28) y (2.32), pueden reconocerse los siguientes parámetros adimensionales

$$\omega = \frac{I^*}{W L j(0)} \quad (2.33)$$

$$\lambda = 2 \frac{L^2}{e^2} \quad (2.34)$$

$$\delta(z) = \frac{j(z)}{j(0)} \quad (2.35)$$

$$\delta_B(z) = \frac{j_B(z)}{j_B(0)} \quad (2.36)$$

$$\varphi = \frac{j_B(0)}{j(0)} \quad (2.37)$$

$$\gamma = \frac{b_a + b_c}{\rho_s e j(0)} \quad (2.38)$$

El número adimensional expresado en la ecuación (2.38) recuerda al número de Wagner [A2-I]. No obstante, en el presente caso la resistencia de polarización toma en cuenta la pendiente de Tafel de ambas reacciones electroquímicas y es evaluada para la densidad de corriente del electrodo terminal en $z = 0$.

Introduciendo estas definiciones en las ecuaciones (2.28) y (2.32), incorporando

$$\beta(z) = \lambda \left[\omega z - \int_0^{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} \delta(z) dz dz + \varphi \int_0^{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} \delta_B(z) dz dz \right] \quad (2.39)$$

y trabajando algebraicamente, se obtiene

$$\gamma \ln[\delta(z)] + [\delta(z) - 1] = -\beta(z) \quad (2.40)$$

$$\gamma \ln[\delta_B(z)] + \varphi [\delta_B(z) - 1] = \beta(z) \quad (2.41)$$

Las ecuaciones (2.40) y (2.41) permiten obtener de forma implícita las distribuciones adimensionales de densidades de corriente $\delta(z)$ y $\delta_B(z)$ en los electrodos terminales y bipolar respectivamente. Con el objetivo de determinar la corriente parásita I^* para un determinado valor de voltaje total aplicado, las ecuaciones (2.26) y (2.38), pueden ser combinadas produciendo

$$I^* = \frac{A e j(0)}{G} \left[\frac{C_2}{\rho_s e j(0)} - \gamma \ln j(0) - 1 \right] \quad (2.42)$$

y para calcular la corriente en los electrodos terminales y bipolar pueden usarse

$$I = j(0) W L \int_0^1 \delta(z) dz \quad (2.43)$$

$$I_B = j_B(0) W L \int_0^1 \delta_B(z) dz \quad (2.44)$$

Una alternativa de cálculo para la resolución del modelo desarrollado sería proponer la corriente total I considerando los parámetros cinéticos $j_{0,a}$, b_a , $j_{0,c}$, b_c , los fisicoquímicos ρ_s , U_0 , y los geométricos, y obtener como resultados el voltaje total U , las distribuciones de densidades de corriente $j(z)$ y $j_B(z)$, y la corriente parásita I^* . Para ello se debería resolver en forma numérica (2.40) y (2.41) conjuntamente con (2.39).

2.3) Tratamiento simplificado.

Asumiendo que

$$\int_0^{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} \delta(z) dz dz \cong \int_0^{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} \delta_B(z) dz dz \quad (2.45)$$

la ecuación (2.39) puede reescribirse como

$$\beta(z) = \lambda \left[\omega z - (1 - \varphi) \int_0^{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} \delta(z) dz dz \right] \quad (2.46)$$

Para valores de $\delta(z)$ y $\delta_B(z)$ cercanos a la unidad, la ecuación (2.46) puede simplificarse a

$$\beta(z) = \lambda \left[\omega z - (1 - \varphi) z^2 / 2 \right] \quad (2.47)$$

Con las hipótesis asumidas anteriormente, y considerando que la corriente parásita del sistema puede ser obtenida como la diferencia entre la corriente que fluye

por el electrodo terminal y la del bipolar, restando las ecuaciones (2.43) y (2.44), y combinando con el balance global de corriente se obtiene

$$I - I_B = 2 I^* \cong [j(0) - j_B(0)] W L \quad (2.48)$$

Trabajando con las ecuaciones (2.33) y (2.37) y teniendo en cuenta la (2.48), puede obtenerse

$$2 \omega = (1 - \varphi) \quad (2.49)$$

Considerando (2.49), la ecuación (2.47) puede escribirse como

$$\beta(z) = \lambda \omega (z - z^2) \quad (2.50)$$

y finalmente las (2.40) y (2.41) adoptan la forma

$$\gamma \ln[\delta(z)] + [\delta(z) - 1] = -\lambda \omega (z - z^2) \quad (2.51)$$

$$\gamma \ln[\delta_B(z)] + \varphi [\delta_B(z) - 1] = \lambda \omega (z - z^2) \quad (2.52)$$

De esta manera, las ecuaciones (2.51) y (2.52) muestran en forma implícita las distribuciones de densidades de corriente adimensionales en los electrodos terminales y bipolar en función de parámetros adimensionales que agrupan variables geométricas ó cinéticas.

2.4) Predicciones teóricas de acuerdo al tratamiento simplificado. Análisis paramétrico.

Para determinar las distribuciones de densidad de corriente adimensionales $\delta(z)$ y $\delta_B(z)$, debe procederse a la solución simultánea e iterativa de las ecuaciones (2.51) y (2.52) para una determinada corriente total o un dado voltaje aplicado al reactor. Así, se propone un esquema de cálculo utilizando el método de iteración de punto fijo. Para ello, fijada una corriente total, debe invitarse un primer valor de los parámetros $j(0)$, $j_B(0)$ y I^* . Para usar una primer aproximación racional de $j(0)$ y $j_B(0)$, se propone trabajar con una fracción del valor medio de densidad de corriente que fluye por cada electrodo. La densidad de corriente media del electrodo terminal puede ser calculada con

$$j_{\text{prom}} = I / (W L) \quad (2.53)$$

y la del electrodo bipolar

$$j_{B \text{ prom}} = I_B / (W L) \quad (2.54)$$

De esta manera se propone usar como primer valor para iniciar el esquema de cálculo

$$j(0) = 1.2 j_{\text{prom}} \quad (2.55)$$

$$j_B(0) = 0.8 j_{B \text{ prom}} \quad (2.56)$$

Para evaluar la corriente parásita expresada en la ecuación (2.42) debe proponerse un valor de cálculo de C_2 según la ecuación (2.22). A su vez, ésta necesita de una primera estimación del potencial U . Se propone comenzar evaluando la ecuación (2.7) de tal manera que contemple la polarización de los electrodos pero sin distribución de corriente y considerando que no hay corriente parásita. Así el primer valor para el tanteo de U será

$$U = 2 \left[U_0 + b_a \ln \left(\frac{j_{\text{prom}}}{j_{0a}} \right) + b_c \ln \left(\frac{j_{\text{prom}}}{j_{0c}} \right) + \rho_s e j_{\text{prom}} \right] \quad (2.57)$$

El diagrama de flujo para una corriente definida ilustrando el procedimiento de cálculo antes detallado se muestra en [A2-II].

En el esquema la variable Tol fue definida de modo tal que sea siempre menor de $1 \times 10^{-3} \%$.

Para la implementación del bucle de tanteo mostrado anteriormente, se utilizó el programa MATLAB[®]. Cabe mencionar que adicionalmente este y todos los esquemas de cálculo propuestos en esta Tesis han sido verificados con otros lenguajes de programación de alto nivel con el objetivo de reducir la posibilidad de errores (por ejemplo en BASIC). Se muestra el código usado para el programa en [A2-III].

La Tabla 2-1 resume los valores de los parámetros cinéticos usados y las variables geométricas que se han mantenido constantes en las simulaciones de las Figuras siguientes.

ρ (Ω cm)	5
U_0 (V)	1.23
W (cm)	5
b_a (V)	0.05
j_{0a} (A cm ⁻²)	1.10^{-9}
b_c (V)	0.05
j_{0c} (A cm ⁻²)	1.10^{-8}

Tabla 2-1: Resumen de propiedades usadas en las simulaciones.

Los siguientes resultados corresponden a la resolución iterativa del programa detallado en [A2-III].

La Figura 2-3 muestra el efecto de la sección transversal de los conductos de entrada y salida de electrolito sobre las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolar. Puede observarse que al aumentar el área de flujo las distribuciones se vuelven más pronunciadas debido al incremento de la corriente parásita por disminución de la resistencia de by-pass.

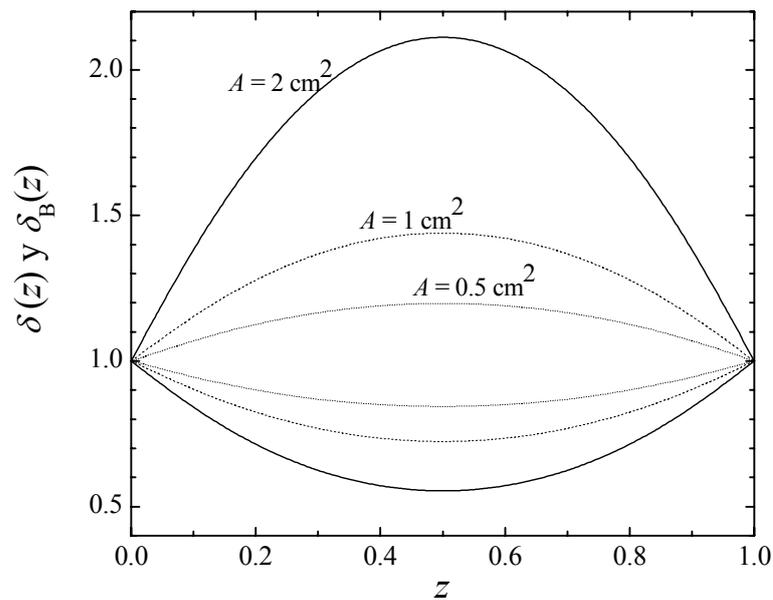


Figura 2-3: Efecto de la sección transversal del conducto de alimentación sobre las distribuciones de corriente.

Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales.

$I = 10 \text{ A}$. $e = 1 \text{ cm}$. $G = 1 \text{ cm}$. $L = 10 \text{ cm}$.

La variación de las distribuciones de densidades de corriente en los electrodos con la longitud de los conductos de alimentación de electrolito, es mostrada en la Figura 2-4, donde puede observarse que a mayor longitud se obtendrán distribuciones menos marcadas. Este efecto puede entenderse en el hecho que a menor longitud de los conductos, la solución contenida en ellos ofrece menor resistencia para el flujo de la corriente parásita y la distribución se hace menos uniforme.

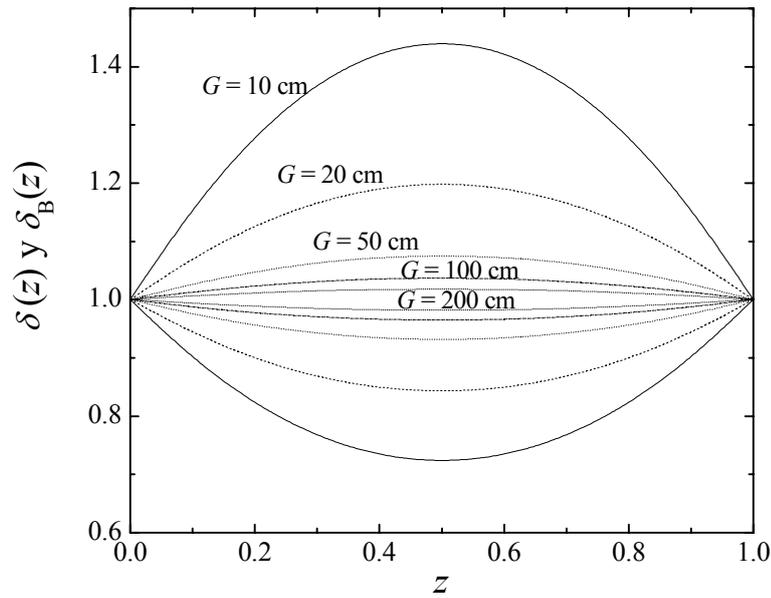


Figura 2-4: Distribuciones de corriente paramétricas con la longitud del by-pass. Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales. $I = 10$ A. $e = 1$ cm. $A = 1$ cm². $L = 10$ cm.

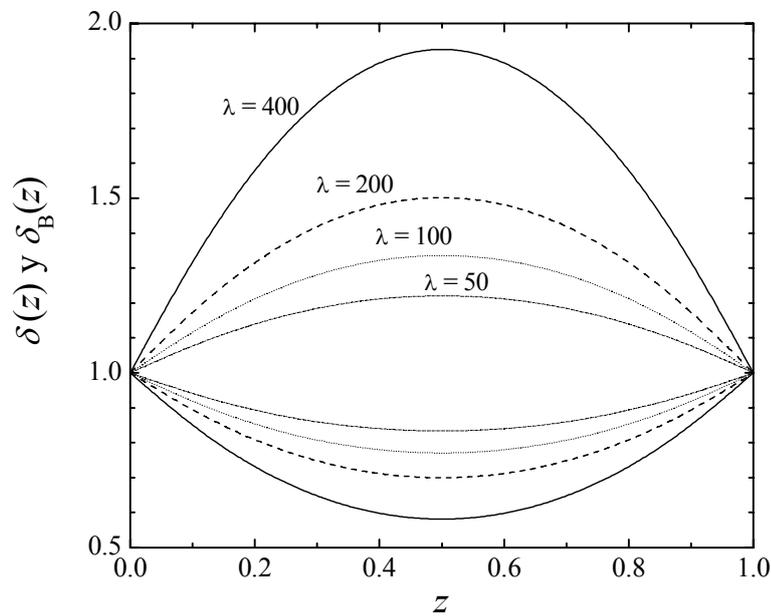


Figura 2-5: Distribuciones de densidades de corriente como una función del parámetro adimensional λ . Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales. $\gamma = 0.1$. $A = 1$ cm². $G = 10$ cm.

En la Figura 2-5 puede observarse el efecto del parámetro adimensional λ sobre las distribuciones de corriente para un dado valor de γ . Una disminución del espacio interelectrodo, provoca un aumento del valor de λ y la distribución de corriente comienza a hacerse más marcada. Este comportamiento puede explicarse tomando en cuenta que un incremento en e aumenta el área de flujo para I^* dentro del reactor. Luego, las regiones del electrodo lejanas a la entrada de electrolito tienen una menor resistencia para contribuir con la corriente parásita y la distribución de corriente es más uniforme. El caso contrario es observado cuando e es pequeño y sólo las áreas cercanas a la región de entrada puede contribuir a I^* causando distribuciones de corriente más desiguales. Del mismo modo, en esta figura se muestra que la distribución de corriente es más uniforme cuando la longitud del electrodo es más chica, porque para electrodos más largos las regiones lejanas a la entrada de electrolito tienen una menor contribución a la corriente parásita.

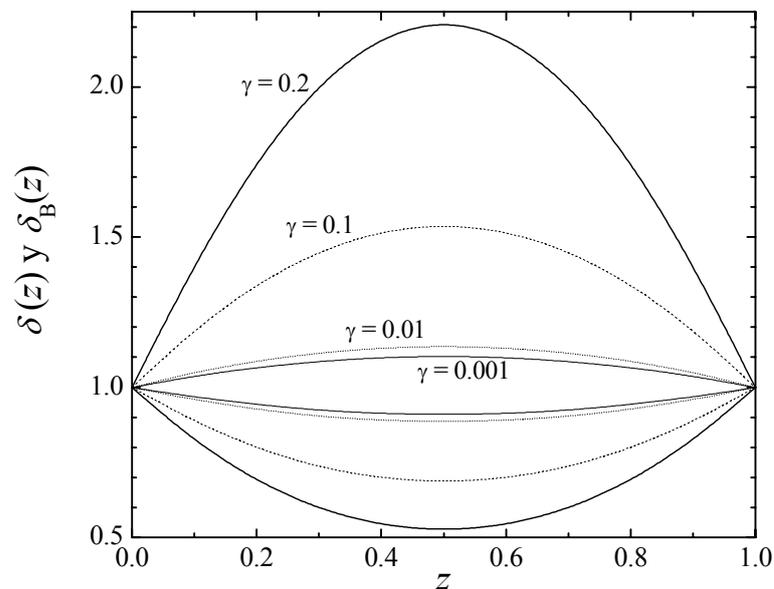


Figura 2-6: Distribuciones de densidades de corriente como una función de γ . Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales. $e = 1$ cm. $A = 1$ cm². $L = 10$ cm. $G = 10$ cm.

La Figura 2-6 muestra la influencia del parámetro γ sobre las distribuciones de corriente, para valores constantes de λ . Como puede observarse las distribuciones se tornan más uniformes para pequeños valores de γ , comportamiento que puede ser entendido tomando en consideración que la resistencia de polarización en el electrodo bipolar es menor que la resistencia de la fase solución dentro de los conductos de by-pass. De esta manera, la corriente parásita es pequeña y, consecuentemente, la distribución será más uniforme. El caso inverso se verifica para grandes valores de γ , la resistencia de la solución en los conductos de by-pass es más pequeña con lo cual más corriente parásita puede canalizarse por ellos provocando distribuciones más marcadas. Cabe destacar que a menores valores de γ las distribuciones tienden a acercarse a la primaria. De ese modo para reactores bipolares, existiendo electrolito que conecta ambas celdas, se verifica que las distribuciones primarias son menos marcadas que las secundarias.

En la Figura 2-7 se muestra el efecto combinado de λ y de γ sobre el parámetro adimensional φ , el cual representa una medida de la distribución de corriente dentro del reactor. Claramente, esta figura, confirma que una disminución en ambos parámetros, λ y γ , producen distribuciones más uniformes debido al hecho que φ se aproxima a la unidad. Por su parte la Figura 2-8 muestra el efecto combinado de λ y de γ sobre la corriente parásita en relación a la corriente total de sistema. Como se esperaba, la relación entre las corrientes decrece cuando λ aumenta y γ disminuye.

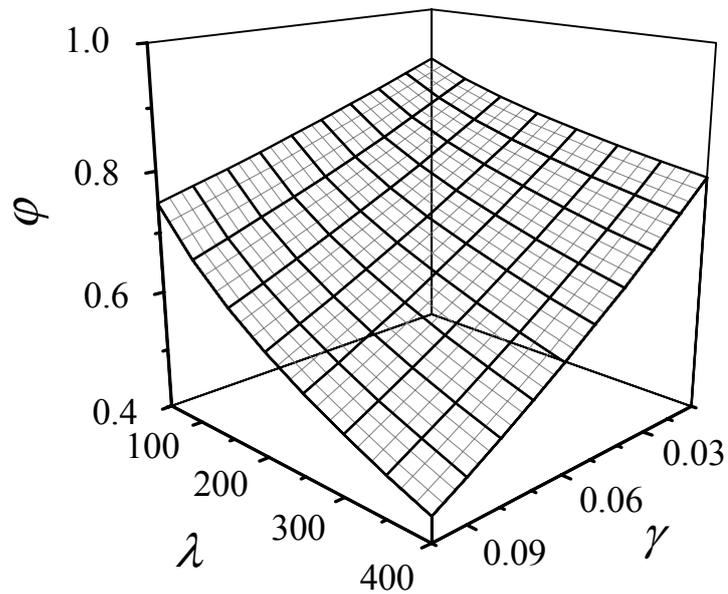


Figura 2-7: Influencia conjunta de las variables λ y γ sobre el parámetro ϕ .
 $W = 5$ cm. $\rho = 5 \Omega\text{cm}$. $A = 1 \text{ cm}^2$. $j_{0a} = 1.10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$. $j_{0c} = 1.10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$.

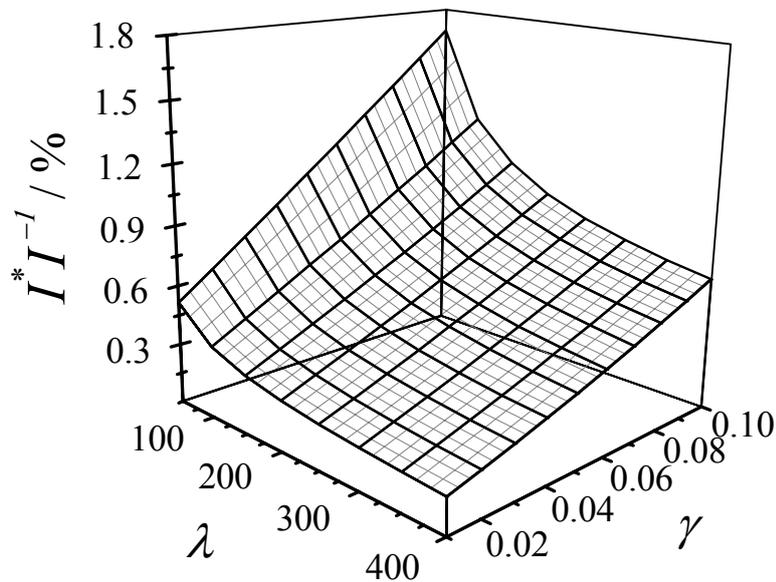


Figura 2-8: Dependencia de la fracción de la corriente perdida con las variables γ y λ .
 $W = 5$ cm. $\rho = 5 \Omega\text{cm}$. $A = 1 \text{ cm}^2$. $j_{0a} = 1.10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$. $j_{0c} = 1.10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$.

2.5) Tratamiento simplificado: distribución de corriente primaria.

La distribución de corriente primaria puede ser obtenida como comportamiento extremo de las ecuaciones tratadas en el sección 2.2 tomando el límite para $\gamma \rightarrow 0$, es decir cuando el término $(b_a+b_c) \rightarrow 0$ y la cinética de las reacciones se hacen despreciables frente a la resistencia de la fase solución, o dicho de otra forma cuando $\rho_s e j(0) > (b_a+b_c)$.

Incorporando este límite en (2.51) y (2.52), las distribuciones en los electrodos terminales y bipolar pueden escribirse, respectivamente

$$\delta(z) = 1 - \lambda\omega(z - z^2) \quad (2.58)$$

$$\delta_B(z) = 1 + \frac{\lambda\omega}{\varphi}(z - z^2) \quad (2.59)$$

Para hallar la corriente parásita del sistema considerando distribución primaria la ecuación (2.22) adopta la forma $C2=U$. Tomando en cuenta esa simplificación, la ecuación (2.42) puede ser escrita

$$I^* = 1/R [U - \rho_s e j(0)] \quad (2.60)$$

siendo $R = \rho_s G/A$. De igual manera, el potencial aplicado puede ser calculado considerando la ecuación (2.6) evaluada en $y = 0$ para el caso de distribución primaria, obteniéndose

$$U = \rho_s e [j(0) + j_B(0)] \quad (2.61)$$

2.6) Predicciones teóricas de distribución de corriente primaria.

Para obtener las distribuciones de densidades de corriente primaria explicitadas en las ecuaciones (2.58) y (2.59) es necesario un bucle de tanteo similar al usado para distribución secundaria. Para iniciar el cálculo, elegida una corriente, es preciso un valor de ω según (2.33) el que involucra a los parámetro I^* y $j(0)$, y a su vez I^* necesita una primera estimación de U que es función de $j(0)$ y de $j_B(0)$. La primera aproximación utilizada para estos últimos es considerar a ambos iguales a j_{prom} de acuerdo a (2.53). De esta manera, la ecuación (2.61) puede ser rescrita como

$$U = 2(\rho_s e j_{prom}) \quad (2.62)$$

y utilizando (2.55) puede hallarse la corriente parásita con (2.60).

El diagrama de flujo mostrando el procedimiento de cálculo para hallar las distribuciones primarias $\delta(z)$ y $\delta_B(z)$ es mostrado en [A2-IV]. Cabe destacar que este diagrama es similar al mostrado en [A2-II], pero al considerar las simplificaciones hechas para el caso de distribuciones primarias, se omiten el cálculo de las variables correspondiente a secundaria y además, al ser las ecuaciones correspondientes a las distribuciones más simples el bucle resulta menos anidado.

Para implementar el bucle de cálculo indicado anteriormente, se utilizó el programa MATLAB[®]. En [A2-V] se presenta el código usado para el programa. En la Figura 2-9 se muestran las distribuciones de corriente como una función del parámetro adimensional λ . Como en el caso de distribución secundaria, el modelo matemático muestra que al aumentar λ las distribuciones se tornan más marcadas ya que las zonas más alejadas a las entradas y salidas de solución pueden contribuir poco a la corriente parásita.

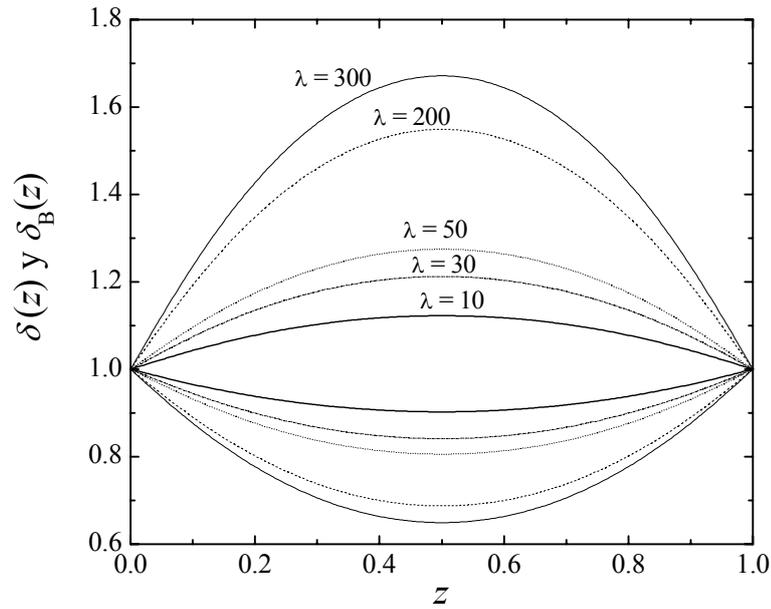


Figura 2-9: Distribución de corriente primaria como función de λ .
Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales.

Adicionalmente, la Figura 2-10 muestra la variación de la fracción de la corriente parásita frente a la corriente total al incrementar el valor de λ .

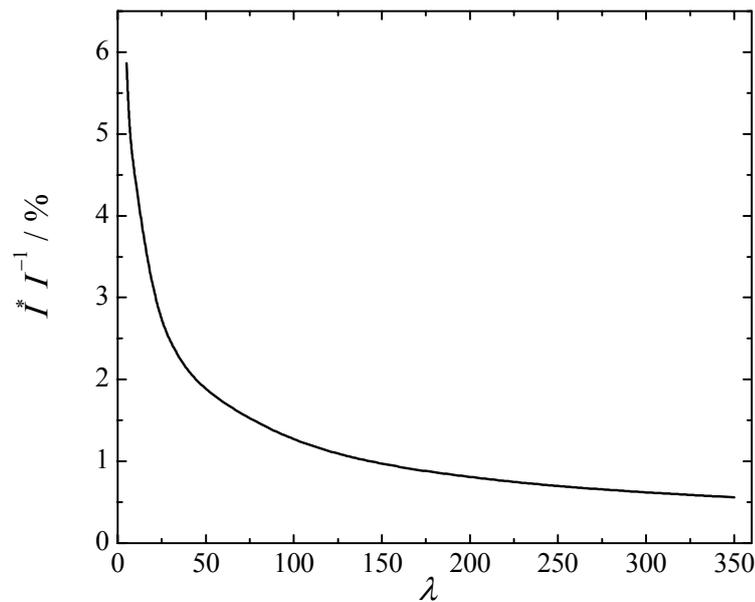


Figura 2-10: Variación de la relación de la corriente parásita frente a la corriente total, como una función del parámetro adimensional λ . Distribución primaria.

La Tabla 2.2 muestra los valores de los parámetros usados en las simulaciones de las Figuras 2-9 y 2-10.

ρ (Ω cm)	500
W (cm)	0.015
R (Ω)	300000

Tabla 2-2: Parámetros usados en las simulaciones correspondiente a las Figuras 2-11 y 2-12.

La Figura 2-11 muestra la distribución de densidades de corriente en función de la resistencia de by-pass. En la Tabla 2-3 se informan los parámetros usados para estas simulaciones. Como era de esperar, a medida que la resistencia aumenta las distribuciones se tornan menos marcadas, ya que por los conductos de by-pass puede circular menos corriente parásita.

Adicionalmente, en la Figura 2-12 se puede observar como varía la relación entre la corriente parásita frente a la corriente total que fluye por el sistema con la resistencia de by-pass. Esta figura confirma la explicación anterior y muestra como al aumentar la resistencia de by-pass disminuye notablemente la corriente parásita y de esa manera las distribuciones de densidades de corriente se tornan menos marcadas.

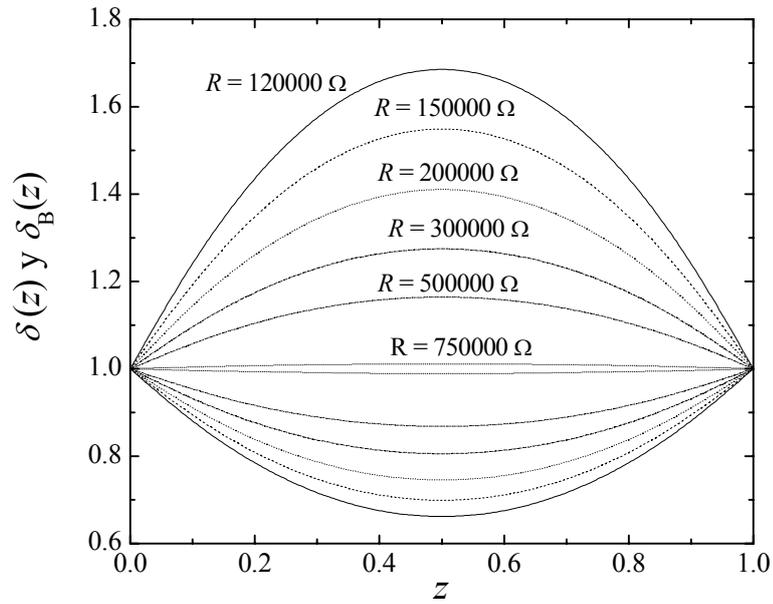


Figura 2-11: Distribución de corriente primaria paramétrica con la resistencia de by-pass. Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales.

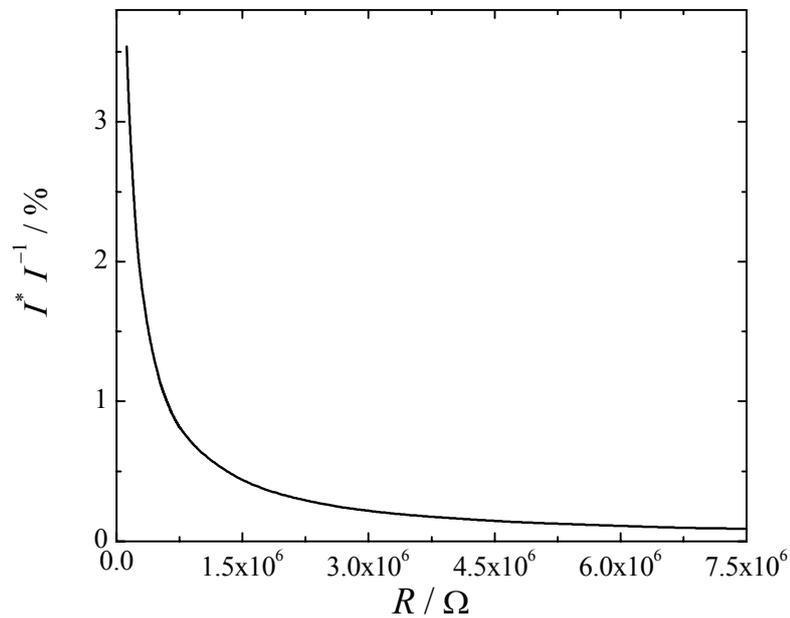


Figura 2-12: Fracción de la corriente parásita frente a la corriente total como función de la resistencia de by-pass. $I = 2.5$ mA. $\lambda = 50$.

ρ (Ω cm)	500
W (cm)	0.015
L (cm)	10
e (cm)	2

Tabla 2-3: Valores de los parámetros usados en las simulaciones de las Figuras 2-11 y 2-12.

Por otro lado, la sensibilidad paramétrica de las distribuciones de corriente frente a un cambio de resistividad del medio se muestra en la Figura 2-13. En ella puede considerarse que a medida que la resistividad decrece, las distribuciones se hacen menos marcadas. Este hecho puede ser entendido teniendo en cuenta que cuanto mayor es la resistividad, las zonas más alejadas a los conductos de by-pass tienen menos oportunidad de aportar a la corriente parásita que las más cercanas a ellos, de esta manera se producen distribuciones menos uniformes.

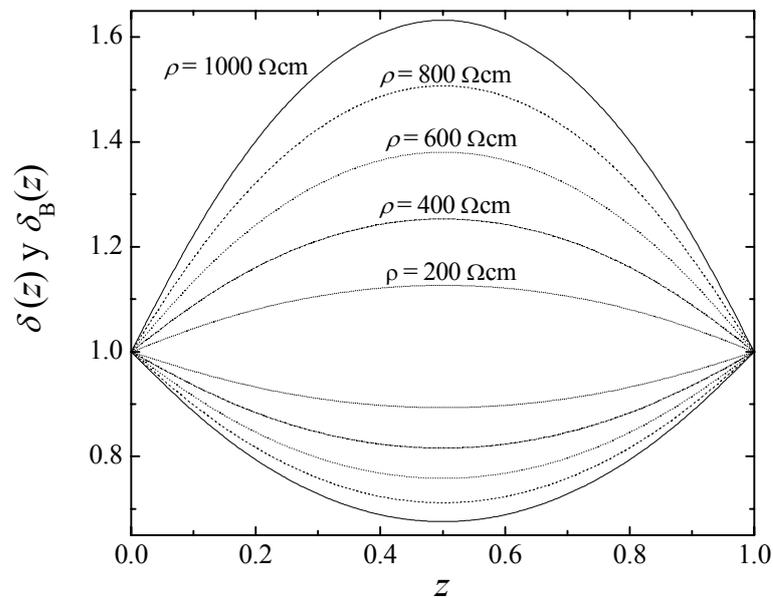


Figura 2-13: Variación de la distribución de corriente frente a la resistividad del medio conductor. Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales.

Este hecho puede ser verificado en la Figura 2-14 donde efectivamente se aprecia que a medida que aumenta la resistividad del medio interelectrodo se obtienen mayores valores de la relación entre la corriente parásita frente a la corriente total del sistema, lo que ocasiona mayores distribuciones de densidades de corriente.

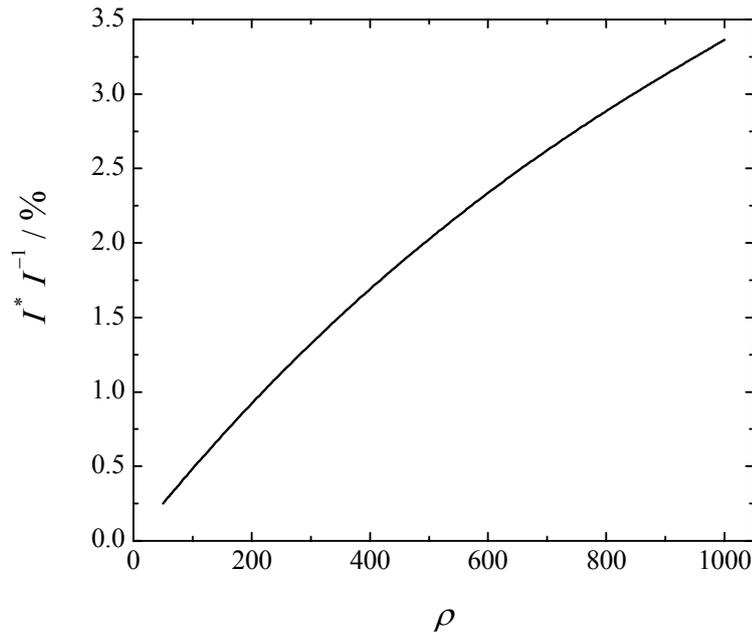


Figura 2-14: Fracción de la corriente parásita relativa a la corriente total como función de la resistividad del medio conductor. $I = 2.5 \text{ mA}$. $R = 300000 \Omega$.

Adicionalmente a la información analizada anteriormente, en la Tabla 2-4 se presenta los parámetros que han permanecido constantes en las últimas dos Figuras mostradas.

$R (\Omega)$	300000
$W (\text{cm})$	0.013
$L (\text{cm})$	10
$e (\text{cm})$	2

Tabla 2-4: Parámetros usados en las simulaciones variando la resistividad del medio conductor informadas en las Figuras 2-15 y 2-16.

Un análisis de la variación de las distribuciones de densidad de corriente frente a un cambio en el ancho del medio conductor, W , se informa en la Figura 2-15. En ella se muestra que las distribuciones en los electrodos se hacen más marcadas a medida que W se hace más pequeño. Este hecho puede entenderse atendiendo a que al crecer W las regiones de los electrodos más alejadas de las bocas de entrada y salida de solución tienen menor resistencia para contribuir a I^* con lo que la distribución se uniformiza.

Adicionalmente, la Figura 2-16 muestra la variación de la relación entre la corriente parásita respecto a la corriente total del sistema como una función de W , pudiéndose apreciar el decrecimiento de aquélla frente al aumento del ancho del medio conductor.

De manera auxiliar se presenta la Tabla 2-5 informando el valor de los parámetros que han permanecido constantes en este análisis.

R (Ω)	300000
ρ (Ω cm)	500
L (cm)	10
e (cm)	2

Tabla 2-5: Parámetros usados en las simulaciones del análisis de la variación de W mostrados en las Figuras 2-15 y 2-16.

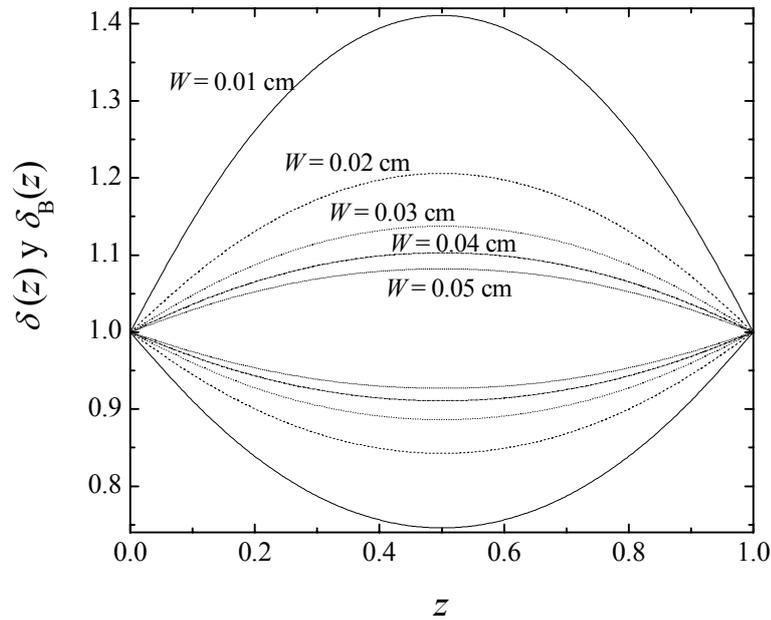


Figura 2-15: Distribución de corriente como una función del ancho del medio conductor. Curvas superiores: electrodo bipolar. Curvas inferiores: electrodos terminales.

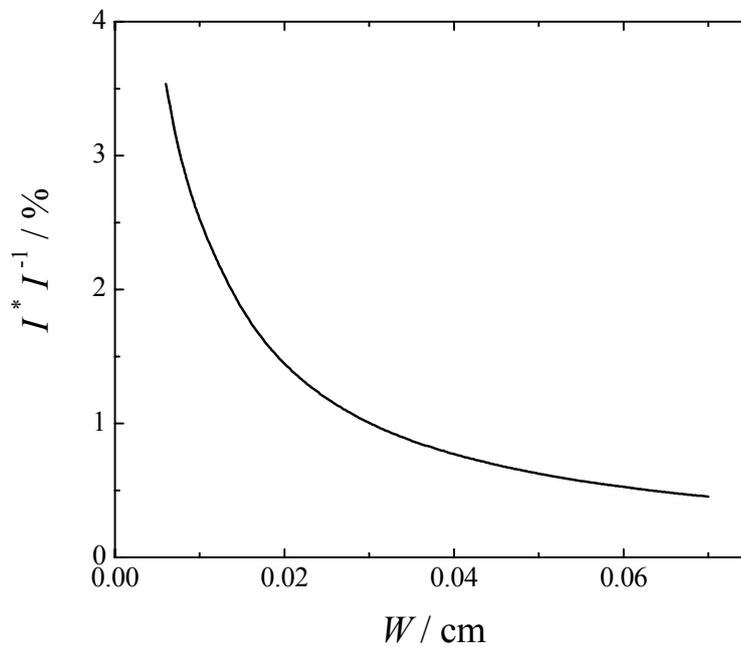


Figura 2-16: Fracción de la corriente parásita relativa a la corriente total como función del ancho del medio conductor.

Conclusiones del Capítulo 2

- El modelo matemático desarrollado en este capítulo permitió la resolución analítica del sistema y la obtención de ecuaciones que predicen la distribución de corriente tanto en los electrodos terminales como en el bipolar. Además permitió agrupar las variables que condicionan a las distribuciones en números adimensionales.
- Ayudó a comprender en forma general el efecto de las diferentes variables estudiadas, en particular de las corrientes parásitas, sobre las distribuciones de densidades de corriente en los electrodos en los reactores electroquímicos con un electrodo bipolar.
- Las corrientes parásitas en estos reactores ocasionan distribución de densidad de corriente en los electrodos terminales y bipolar.
- La densidad de corriente en los electrodos terminales muestran un máximo en las regiones cercanas a los conductos de by-pass y un mínimo en la región central.
- Las densidades de corriente en el electrodo bipolar muestran un máximo en la zona central y un mínimo en regiones cercanas a los conductos de by-pass.
- Las distribuciones de densidades de corriente en los electrodos está condicionada no sólo por la fracción de corriente total perdida como corriente parásita sino además por las diferentes variables cinéticas y geométricas.
- Las distribuciones de corriente secundarias son más marcadas que las correspondientes primarias.

Referencias del Capítulo 2

- [1] Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells. Wagner C. J. *Electrochem. Soc.* 98 (1951) 116-128.
- [2] Perspectives on Electrochemical Engineering. Alkire R C, Chapman T W. The Electrochemical Society, *Interface*, Winter (2003) 46-49.
- [3] Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Vol. 2. Edited by Delahay P. and Tobias C. John Wiley & Sons. 1962.
- [4] A Survey of Numerical Methods and Solution for Current Distribution Problems. Prentice G A, Tobias C W. *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 72-78.

[A2-I] Deducción del número de Wagner

El número de Wagner puede ser expresado como la relación entre la resistencia de polarización y la resistencia de la fase solución según

$$W_a = \frac{R_p}{R} \quad (\text{A2-I.1})$$

Tomando en cuenta que la resistencia de polarización está formada por la suma en serie de las resistencias de polarización anódica y catódica

$$R_p = R_{p,A} + R_{p,C} = \frac{d\eta_a}{dI} + \frac{d\eta_c}{dI} \quad (\text{A2-I.2})$$

Derivando la ecuación de Tafel (2.4) y reordenando es

$$\frac{d\eta}{dI} = \frac{b}{A j_0 \exp(\eta/b)} = \frac{b}{A j} \quad (\text{A2-I.3})$$

Reemplazando (A2-I.3) en (A2-I.2), la resistencia de polarización puede ser expresada mediante

$$R_p = \frac{b_a + b_c}{j A} \quad (\text{A2-I.4})$$

Escribiendo la resistencia de la fase solución

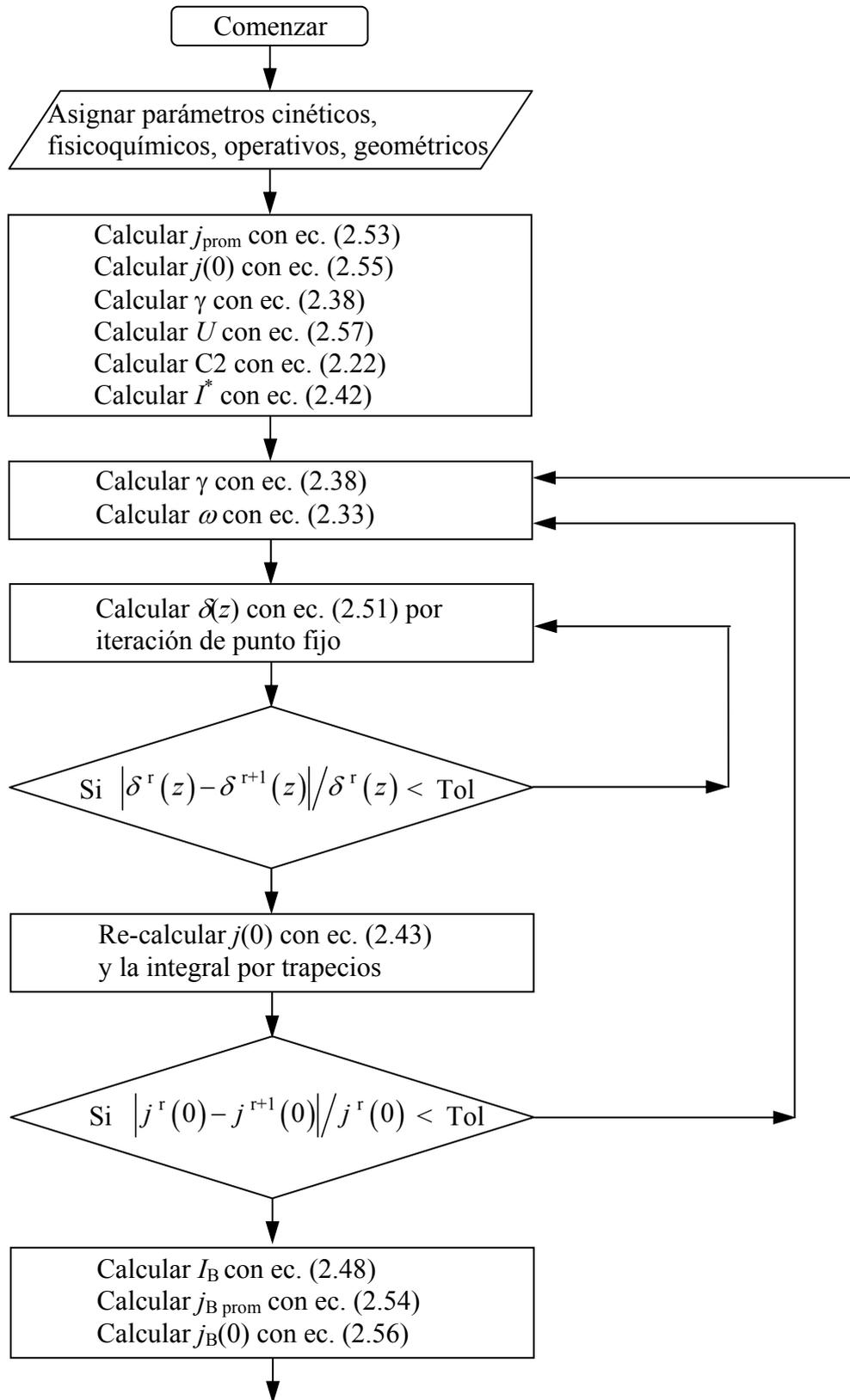
$$R = \rho_s e / A \quad (\text{A2-I.5})$$

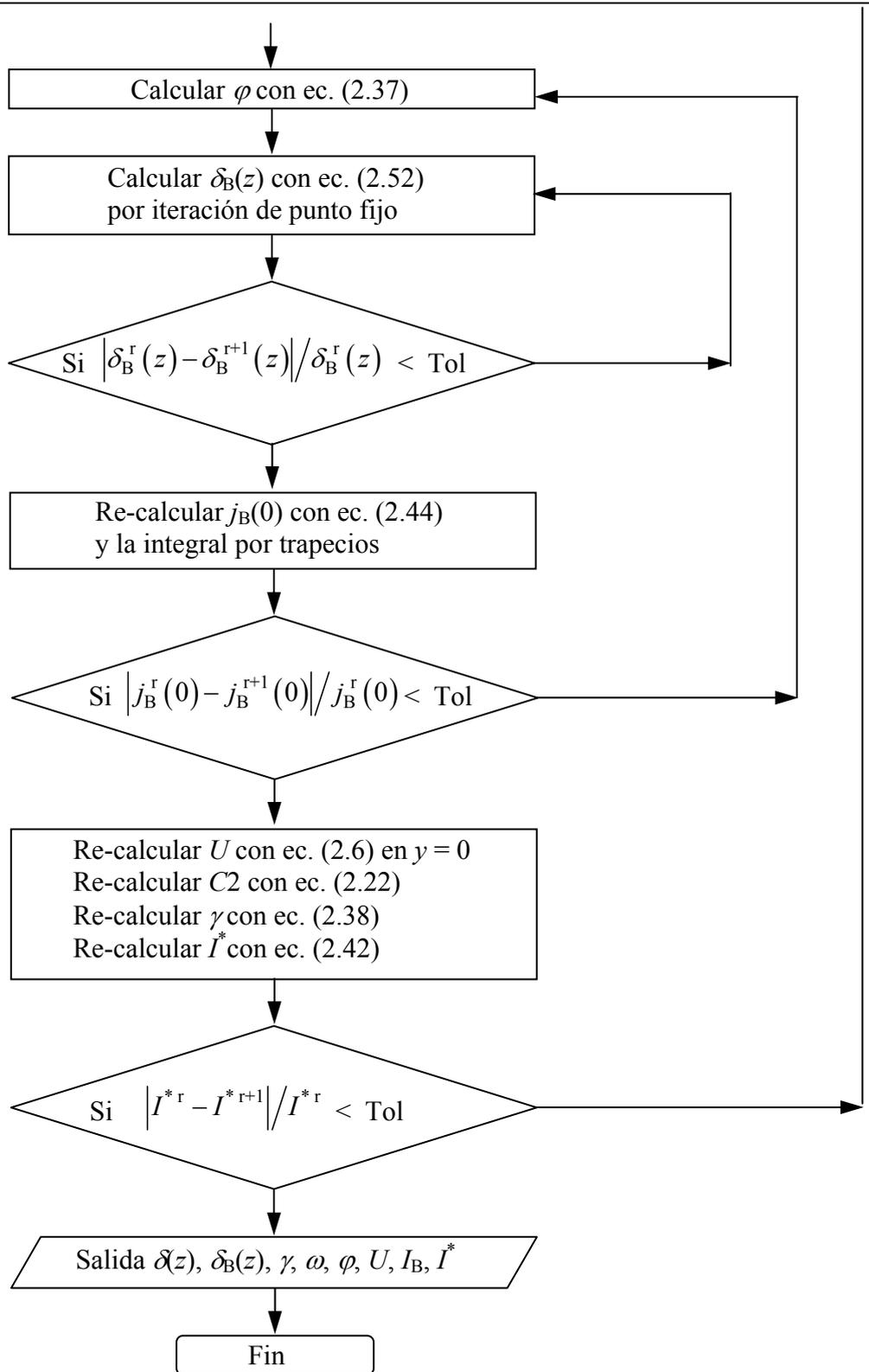
Sustituyendo (A2-I.4) y (A2-I.5) en (A2-I.1) se logra la ecuación que expresa el número de Wagner

$$W_a = \frac{b_a + b_c}{\rho_s e j(y)} \quad (\text{A2-I.6})$$

Evaluando la densidad de corriente en $y = 0$ se obtiene la ecuación (2.38).

[A2-II] Diagrama de flujo modelo simplificado. Distribución secundaria





[A2-III] Programa correspondiente a la resolución del modelo simplificado. Código MATLAB®. Distribución secundaria.

```

clc
clear all

%Carga de parámetros cinéticos
j0a=1e-9;j0c=1e-8;ba=0.05;bc=0.05;

%Carga de parámetros fisicoquímicos
ro=5;U0=1.23;

%Carga de parámetros operativos y geométricos
I=10;W=5;L=10;e=2;A=1;G=10;

%Carga de parámetros de cálculo
N=11;toli=1e-5;

z2=linspace(0,1,N);
h=z2(2);

lamda=2*(L/e).^2;

jm=I/(W*L);
j0=1.2*jm;

gama=(ba+bc)/(ro*e*j0);

U=2*(U0+ba*log(jm/j0a)+bc*log(jm/j0c)+ro*e*jm);
C2=U-U0+ba*log(j0a)+bc*log(j0c);

Iast=A*e*j0/G*(C2/(ro*e*j0)-1-gama*log(j0));

tol3=1;

while tol3>toli
    tol2=1;

    while tol2>toli %j0
        gama=(ba+bc)/(ro*e*j0);

        ww=Iast/(L*W*j0);

        %Cálculo de delta por iteración de punto fijo para cada z

```

```

delta=[];

for z3=0:h:1

    delta0=1;

    tol4=1;

    while tol4>toli

        delta1=1-gama*log(delta0)-lamda*ww*(z3-z3.^2);

        tol4=abs((delta0-delta1)/delta0);

        delta0=delta1;

    end

    delta=[delta delta0];

end

%Cálculo de la integral por trapecios

sumal = 0;

for z = 2:N-1

    sumal = sumal + delta(z);

end

integral=h*((delta(1) + delta(N))/2+sumal);

j0calc = I / (W * L * integral);

tol2 = abs((j0 - j0calc) / j0);

j0 = j0calc;

end

IB=I-2*Iast;

jBm=IB/(W*L);

jB0=0.8*jBm;

tol1=1;

while tol1>toli

    fi=jB0/j0;

    %Cálculo de deltaB por iteración de punto fijo para cada z

    deltaB=[];

    for z3=0:h:1

        deltaB0=1;

```

Apéndices del Capítulo 2

```
tol5=1;

while tol5>toli

    deltaB1=1-gama/fi*log(deltaB0)+lamda*ww/fi*(z3-z3.^2);

    tol5=abs((deltaB0-deltaB1)/deltaB0);

    deltaB0=deltaB1;

end

deltaB=[deltaB deltaB0];

end

%Cálculo de la integral por trapecios

suma2 = 0;

for z = 2:N-1

    suma2 = suma2 + deltaB(z);

end

integral2=h*((deltaB(1) + deltaB(N))/2+suma2);

jB0calc = IB / (W * L * integral2);

tol1 = abs(((jB0 - jB0calc) / jB0));

jB0 = jB0calc;

end %de tol1

Uc=2*U0+(ba+bc)*(log(delta(1)*j0)+log(deltaB(1)*jB0))-
2*(ba*log(j0a)+bc*log(j0c))+ro*e*(delta(1)*j0+deltaB(1)*jB0);

C2c=Uc-U0+ba*log(j0a)+bc*log(j0c);

gama=(ba+bc)/(ro*e*j0);

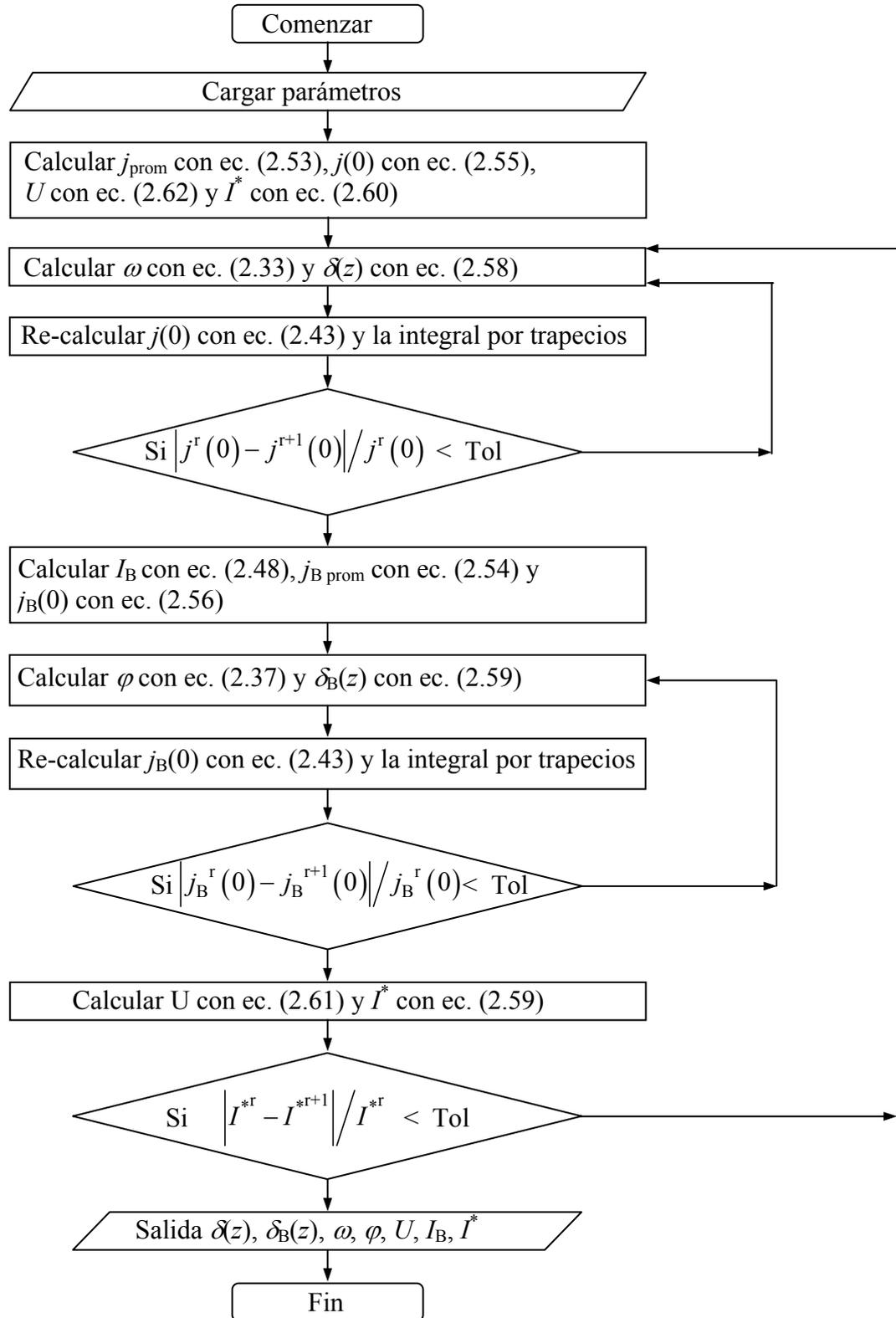
Iastc=A*e*j0/G*(C2c/(ro*e*j0)-1-gama*log(j0));

tol3 = abs(((Iast - Iastc)/Iast));

Iast = Iastc;

end %de tol 3
```

[A2-IV] Diagrama de flujo modelo simplificado. Distribución primaria



[A2-V] Programa correspondiente a la resolución del modelo simplificado. Código MATLAB[®]. Distribución primaria.

```

clc
clear all

%Carga de parámetros
N=11;I= 0.0025;R=500000;W=0.015;ro=500; L=10;e=2;toli=1e-3;
z2=linspace(0,1,N);
h=z2(2);
lamda=2*(L/e)^2;
jm=I/(W*L);
U=2*(ro*e*jm);
j0=1.2*jm;
Iast=(1/R)*(U-ro*e*j0);
tol3=1;
while tol3>toli
    tol2=1;
    while tol2>toli
        ww=Iast/(W*L*j0);
        delta=1-lamda*ww*(z2-z2.^2);
        %Cálculo de la integral por trapecios
        sumal = 0;
        for z = 2:N-1
            sumal = sumal + delta(z);
        end
        integral=h*((delta(1) + delta(N))/2+sumal);
        j0c = I / (W * L * integral);
        tol2 = abs(((j0 - j0c) / j0));
        j0 = j0c;
    end
    tol3 = tol3 - tol2;
end

```

```

end

IB=I-2*Iast;

jBm=IB/(W*L);

jB0=0.8*jBm;

tol1=1;

while tol1>toli

    fi=jB0/j0;

    deltaB=1+lamda*ww/fi*(z2-z2.^2);

    %Cálculo de la integral por trapecios

    suma2 = 0;

    for z = 2:N-1

        suma2 = suma2 + deltaB(z);

    end

    integral2=h*((deltaB(1) + deltaB(N))/2+suma2);

    jB0c = IB / (W * L * integral2);

    tol1 = abs(((jB0 - jB0c) / jB0));

    jB0 = jB0c;

end %de tol1

Uc = ro * e * (j0 +jB0);

Iastc = (1 / R)*(Uc - ro * e * j0);

tol3 = abs(((Iast - Iastc)/Iast));

Iast = Iastc;

end

```

Capítulo 3 – Resolución de la ecuación de Laplace

3.1) Introducción

En el Capítulo anterior se ha propuesto un modelo matemático simplificado para la predicción de las distribuciones de densidades de corriente en los reactores que son objetos de estudio en esta Tesis. Entre las ventajas más importantes, además de las conclusiones mencionadas, se puede citar el hecho que este modelo es de resolución relativamente simple y rápida. Asimismo, han de destacarse los puntos débiles del mismo, por ejemplo las distribuciones de corriente no logran predecir el efecto de las paredes aisladas en los lugares cercanos a los conductos de entrada y salida de solución, ya que las hipótesis que permitirían prever este comportamiento no fueron consideradas. Sin embargo, como se verá posteriormente, logra pronosticar en forma aceptable las distribuciones de densidades de corriente en los electrodos terminales, cuando se usan altas resistencias de by-pass; así como, el potencial aplicado y la fracción de la corriente total del sistema que fluye como corriente parásita.

Con el fin de mejorar la capacidad predictiva para menores resistencias de by-pass y para los electrodos bipolares y así obtener una descripción más detallada de los fenómenos producidos en estas unidades, se hace necesario dejar de lado ciertas simplificaciones en el modelo planteado y obtener la distribución de potenciales por resolución de la ecuación de Laplace dentro de la fase solución:

$$\frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial y^2} = 0 \quad (3.1)$$

considerando las correspondientes condiciones de contorno.

Existen diferentes técnicas analíticas para la resolución de esta ecuación que conforman una rama muy desarrollada de la física matemática conocida como teoría del potencial [1-3]. Uno de los métodos frecuentemente citado en bibliografía para la

obtención de soluciones analíticas de ecuaciones diferenciales lineales es el de separación de variables [1]. Dependiendo del tipo de coordenadas en la que se defina el problema, el desarrollo de las soluciones conduce a series infinitas de Fourier (coordenadas rectangulares), funciones de Bessel (coordenadas cilíndricas) ó polinomios de Legendre (coordenadas esféricas) [1-7].

Sin embargo, en los reactores estudiados en esta Tesis, al poseer características constructivas especiales tales como los espacios entre los marcos del reactor y los conductos de entrada y salida de solución con condiciones de contorno mixtas, se torna dificultosa la aplicación de procedimientos analíticos. Más aún, la cantidad de geometrías de electrodos y configuraciones de celdas para las que pueden obtenerse soluciones analíticas de la distribución de potencial es relativamente baja dada la complejidad de las condiciones de borde típicamente no lineales presentes en sistemas electroquímicos [8].

Alternativamente, pueden usarse métodos numéricos para hallar la distribución de potenciales. Entre los más desarrollados y usados se pueden citar el método de diferencias finitas.

De esta manera. el objetivo de este capítulo es explorar y presentar el método de diferencias finitas en coordenadas cartesianas y sus ecuaciones de recurrencia para aplicarlo al estudio de reactores electroquímicos bipolares. Así se podrá calcular la distribución de potenciales en el electrolito, incluyendo a los canales de by-pass, y conocer la distribución de densidades de corriente en los diferentes electrodos.

3.2) Obtención de las fórmulas de recurrencia para la ecuación de Laplace en diferencias finitas.

Para obtener ecuaciones que puedan ser usadas en forma repetitiva en un esquema de cálculo para hallar la solución numérica de (3.1), se considerará el volumen de control mostrado en la Figura 3-1, que representa un medio continuo sometido a una diferencia de potencial.

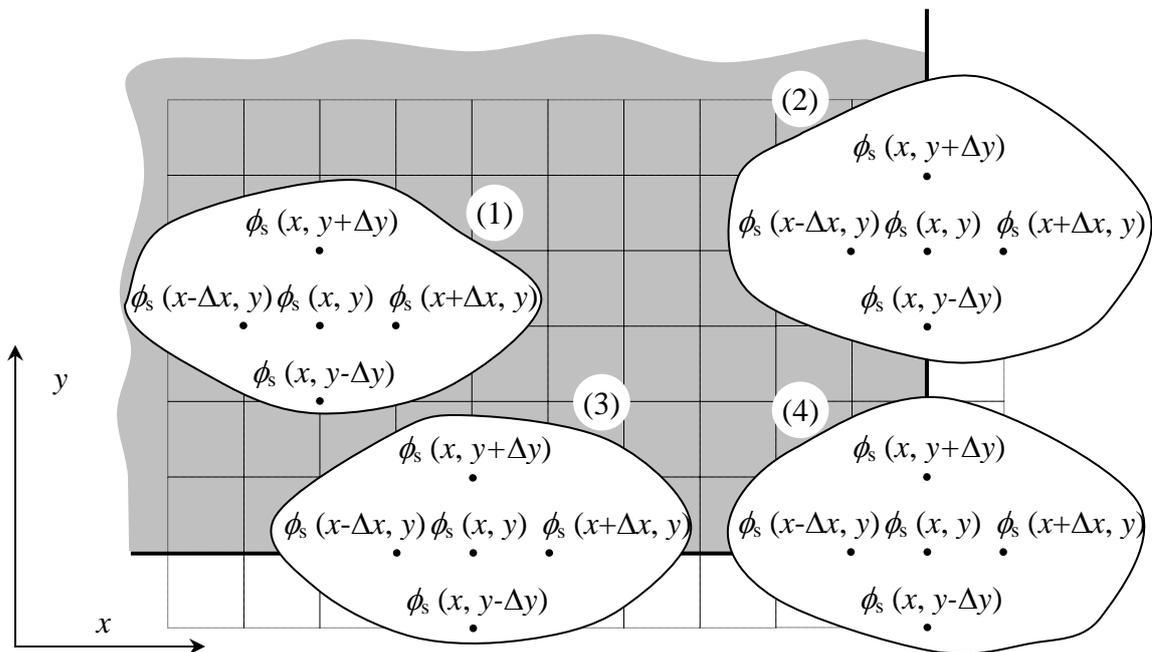


Figura 3-1: Esquema del volumen de control considerado para la obtención de las ecuaciones de recurrencia para el cálculo de potencial con una grilla equidistante

La parte gris del diagrama es el volumen de control considerado para el análisis, las líneas gruesas los límites físicos del volumen, y el espacio estudiado está dividido en una cuadrícula con el fin de facilitar la discretización de la ecuación de Laplace. Se considerarán los distintos subespacios marcados en transparente que están sujetos a diferentes condiciones de contorno. Debe notarse que los nodos ubicados en los límites físicos del sistema, tienen celdas vecinas fuera de la cuadrícula tratada, que son de existencia ficticia, sin embargo serán consideradas para los cálculos con las correspondientes aclaraciones.

3.2.1) Potencial en nodos interiores.

Tomando en cuenta el subespacio (1) y expandiendo el potencial de la fase solución por series de Taylor hasta el segundo término y considerando incrementos positivos en la dirección x se arriba a

$$\phi_s(x + \Delta x, y) = \phi_s(x, y) + \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial x^2} \frac{\Delta x^2}{2} \quad (3.2)$$

y con incrementos negativos, se obtiene

$$\phi_s(x - \Delta x, y) = \phi_s(x, y) - \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial x^2} \frac{\Delta x^2}{2} \quad (3.3)$$

Sumando (3.2) y (3.3) y reordenando queda

$$\frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial x^2} = \frac{1}{\Delta x^2} [\phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x + \Delta x, y) - 2\phi_s(x, y)] \quad (3.4)$$

Operando de igual manera, pero con la coordenada y

$$\phi_s(x, y + \Delta y) = \phi_s(x, y) + \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial y^2} \frac{\Delta y^2}{2} \quad (3.5)$$

$$\phi_s(x, y - \Delta y) = \phi_s(x, y) - \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial y^2} \frac{\Delta y^2}{2} \quad (3.6)$$

puede obtenerse la correspondiente ecuación

$$\frac{\partial^2 \phi_s(x, y)}{\partial y^2} = \frac{1}{\Delta y^2} [\phi_s(x, y - \Delta y) + \phi_s(x, y + \Delta y) - 2\phi_s(x, y)] \quad (3.7)$$

Sumando (3.4) y (3.7) e igualando a cero, se recupera la ecuación de Laplace

(3.1). Reordenando y despejando $\phi_s(x, y)$ se obtiene

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2 \Delta y^2}{\Delta x^2 + \Delta y^2} \left[\frac{\phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x + \Delta x, y)}{\Delta x^2} + \frac{\phi_s(x, y - \Delta y) + \phi_s(x, y + \Delta y)}{\Delta y^2} \right] \quad (3.8)$$

Esta ecuación, que representa en forma discreta el potencial de un punto interior de la Figura 3-1 de acuerdo a la ecuación de Laplace, puede ser aplicada en sistemas donde los incrementos horizontales sean distintos de los verticales.

Considerando una grilla equiespaciada en ambas direcciones $\Delta x = \Delta y$, la ecuación (3.8) se transforma en

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{4} [\phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x + \Delta x, y) + \phi_s(x, y - \Delta y) + \phi_s(x, y + \Delta y)] \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9) es la representación de la ecuación de Laplace en término de diferencias finitas y permite expresar el potencial de un nodo en función de los valores que toman los nodos que lo rodean para sistemas donde los incrementos horizontales son iguales que los verticales.

3.2.2) Potencial en nodos cercanos a frontera sujeto a la Condición de Dirichlet

Existen casos donde la condición de borde es tal que el valor de la función sobre el contorno del recinto es conocido. A estas se las denomina condición de Dirichlet. Para hallar el potencial de los nodos inmediatamente adyacentes a esas superficies donde el potencial permanece constante, se usa la ecuación (3.8) para una grilla genérica y la ecuación (3.9) para una grilla equiespaciada en forma vertical y horizontal.

3.2.3) Potencial en nodos ubicado en una frontera sujeto a la Condición de Neumann.

También es común encontrar situaciones donde la condición de frontera es tal que la derivada de la función es conocida. A éstas se las denomina condición de Neumann. Particularmente, si la derivada de la función es cero en una pared aislada, se la llama condición de borde natural.

Así para el nodo de borde del subespacio (2) se cumple

$$\frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} = 0 \quad (3.10)$$

y para el nodo de borde del subespacio (3)

$$\frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} = 0 \quad (3.11)$$

Analizando el subespacio (2), restando las ecuaciones (3.2) y (3.3) y reordenando las variables puede obtenerse

$$\phi_s(x + \Delta x, y) = \phi_s(x - \Delta x, y) + 2 \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} \Delta x \quad (3.12)$$

donde cabe destacar que el potencial en la posición $(x + \Delta x)$ es de existencia ficticia y sólo se considera para el desarrollo. Despejando la derivada e igualando a cero para recuperar la condición de borde de la ecuación (3.10) se obtiene

$$\frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} = \frac{1}{2 \Delta x} [\phi_s(x + \Delta x, y) - \phi_s(x - \Delta x, y)] = 0 \quad (3.13)$$

de ese modo

$$\phi_s(x + \Delta x, y) = \phi_s(x - \Delta x, y) \quad (3.14)$$

Reemplazando la ecuación (3.14) en la (3.8) y reordenando

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x^2 \Delta y^2}{\Delta x^2 + \Delta y^2} \right) \left[2 \frac{\phi_s(x - \Delta x, y)}{\Delta x^2} + \frac{\phi_s(x, y - \Delta y) + \phi_s(x, y + \Delta y)}{\Delta y^2} \right] \quad (3.15)$$

y considerando una grilla equiespaciada en ambas direcciones, la ecuación (3.15) queda

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{4} [2 \phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x, y - \Delta y) + \phi_s(x, y + \Delta y)] \quad (3.16)$$

La ecuación (3.16) expresa el potencial de un nodo ubicado en una pared vertical aislada, situada a la derecha de la figura, en función de los valores que toman los nodos que lo rodean, considerando una grilla equiespaciada. Si la pared vertical estuviera ubicada en la parte izquierda del diagrama debería cambiarse el signo de Δx .

De igual manera, analizando el subespacio (3), una pared inferior del sistema estudiado, restando las ecuaciones (3.5) y (3.6) se obtiene

$$\phi_s(x, y + \Delta y) = \phi_s(x, y - \Delta y) + \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} 2 \Delta y \quad (3.17)$$

similar al caso previo, el potencial en la posición $(y + \Delta y)$ es de existencia ficticia y sólo se considera para el desarrollo. Despejando la derivada y sustituyendo en la condición de frontera (3.11) se arriba a

$$\frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} = \frac{1}{2 \Delta y} [\phi_s(x, y + \Delta y) - \phi_s(x, y - \Delta y)] = 0 \quad (3.18)$$

así

$$\phi_s(x, y + \Delta y) = \phi_s(x, y - \Delta y) \quad (3.19)$$

Reemplazando la ecuación (3.19) en (3.8) y reordenando

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x^2 \Delta y^2}{\Delta x^2 + \Delta y^2} \right) \left[\frac{\phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x + \Delta x, y)}{\Delta x^2} + 2 \frac{\phi_s(x, y + \Delta y)}{\Delta y^2} \right] \quad (3.20)$$

y considerando que el espacio está dividido con una grilla equidistante la ecuación (3.20) puede ser escrita como

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{4} [\phi_s(x - \Delta x, y) + \phi_s(x + \Delta x, y) + 2 \phi_s(x, y + \Delta y)] \quad (3.21)$$

La ecuación (3.21) representa el potencial de un nodo ubicado en una pared aislada horizontal inferior del recinto estudiado tomando en cuenta una grilla equiespaciada. Si el nodo considerado estuviese ubicado en la parte superior del diagrama, debería cambiarse el signo Δy .

3.2.4) Potencial en nodos ubicado en esquinas formadas por la intersección de paredes verticales y horizontales aisladas.

Considerando el subespacio (4), al estar el nodo en cuestión sobre la intersección de dos paredes aisladas, se cumple

$$\frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial y} = 0 \quad (3.22)$$

Así pueden usarse las ecuaciones (3.12) y (3.17) y proceder como se hizo anteriormente, para obtener

$$\phi_s(x + \Delta x, y) = \phi_s(x - \Delta x, y) \quad (3.23)$$

$$\phi_s(x, y + \Delta y) = \phi_s(x, y - \Delta y) \quad (3.24)$$

donde debe destacarse que los potenciales en las posiciones $(x + \Delta x)$ y $(y - \Delta y)$ no tienen existencia real y se consideran sólo para el análisis de la ecuación de recurrencia.

Reemplazando (3.23) y (3.24) en (3.8), se obtiene

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x^2 - \Delta y^2}{\Delta x^2 + \Delta y^2} \right) \left[2 \frac{\phi_s(x - \Delta x, y)}{\Delta x^2} + 2 \frac{\phi_s(x, y + \Delta y)}{\Delta y^2} \right] \quad (3.25)$$

y considerando una grilla equiespaciada en ambas direcciones, la ecuación (3.25) queda

$$\phi_s(x, y) = \frac{1}{4} \left[2 \phi_s(x - \Delta x, y) + 2 \phi_s(x, y + \Delta y) \right] \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) representa el potencial de un nodo que está ubicado en una esquina inferior derecha lindante a paredes aisladas del diagrama en función de los potenciales de los nodos que lo rodean. Cabe destacar que los signos de Δx y Δy cambiarán en función de la posición donde se ubique el nodo estudiado.

De esta manera, se puede concluir que el conjunto de ecuaciones (3.8), (3.15), (3.20) y (3.25) permiten obtener de manera recurrente el potencial en un espacio limitado por paredes sujetas a diferentes condiciones de contorno y considerando una

grilla de división no equiespaciada, mientras que (3.9), (3.16), (3.21) y (3.26) hace lo propio para un sistema dividido en lapsos iguales horizontales y verticales.

Cabe destacar que las ecuaciones antes deducidas permiten generar rutinas de cálculo, ya sea en una planilla de cálculo del tipo MICROSOFT OFFICE EXCEL o de código abierto del tipo OPENOFFICE o en un lenguaje de programación de alto nivel [9-12] como los comerciales BASIC ó MATLAB ó bien gratuitos como SCILAB [13], con el objetivo de hallar en forma numérica la distribución de potenciales en un espacio delimitado por condiciones de contorno mixtas, utilizando el método de diferencias finitas. En la siguiente sección se resolverán, a modo de ejemplo, casos simples y conocidos para explorar la eficacia del método.

3.2.5) Ejemplo de cálculo de la distribución de potencial en un sistema acotado, con condiciones de borde combinadas.

Para demostrar la sencillez de aplicación y la robustez del método descrito, se considerará un sistema como el mostrado en la Figura 3-2, donde se estudia una placa de dimensiones finitas, sujeta a las condiciones de contorno indicadas.

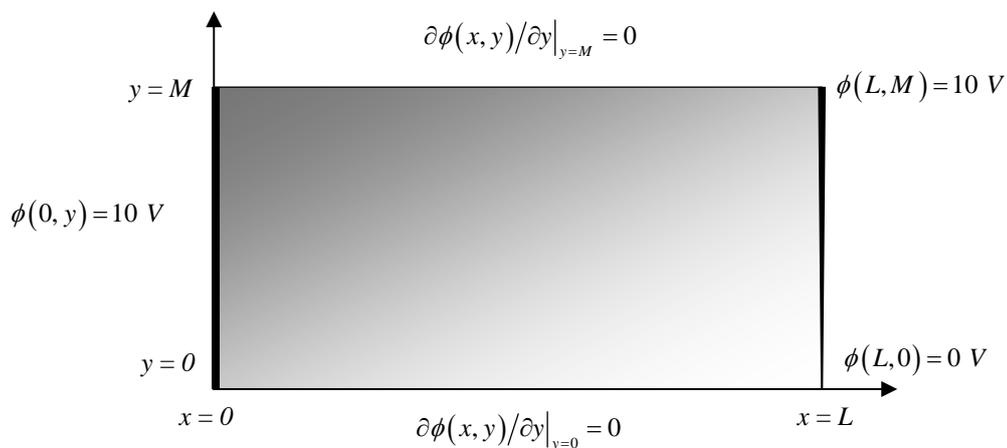


Figura 3-2: Esquema de una placa sujeta a diferentes condiciones de contorno.

Resolviendo este ejemplo en una planilla de cálculo con una grilla de 21×21 celdas se obtiene la matriz de la distribución de potencial que se muestra en la Tabla 3-

1. Se aplicó como opción de cálculo: manual, se prefijó el número máximo de iteraciones y la variación máxima absoluta deseada en cada celda.

10	9.81	9.61	9.42	9.24	9.06	8.88	8.72	8.57	8.44	8.32	8.22	8.15	8.10	8.10	8.14	8.24	8.42	8.71	9.17	10
10	9.81	9.61	9.42	9.23	9.05	8.88	8.72	8.56	8.43	8.31	8.21	8.13	8.09	8.08	8.11	8.20	8.37	8.62	8.99	9.5
10	9.80	9.61	9.41	9.23	9.04	8.87	8.70	8.54	8.40	8.27	8.17	8.09	8.03	8.01	8.03	8.09	8.22	8.41	8.68	9
10	9.80	9.60	9.40	9.21	9.02	8.84	8.67	8.51	8.36	8.22	8.11	8.01	7.94	7.90	7.89	7.93	8.00	8.13	8.30	8.5
10	9.80	9.59	9.39	9.19	9.00	8.81	8.63	8.46	8.30	8.16	8.03	7.91	7.82	7.76	7.72	7.72	7.74	7.80	7.89	8
10	9.79	9.58	9.37	9.17	8.97	8.77	8.58	8.40	8.23	8.07	7.92	7.79	7.68	7.59	7.52	7.47	7.45	7.45	7.47	7.5
10	9.78	9.57	9.35	9.14	8.93	8.73	8.53	8.33	8.15	7.97	7.81	7.66	7.52	7.40	7.29	7.20	7.13	7.08	7.04	7
10	9.78	9.55	9.33	9.11	8.89	8.67	8.46	8.26	8.06	7.86	7.68	7.50	7.34	7.19	7.04	6.92	6.80	6.69	6.59	6.5
10	9.77	9.53	9.30	9.07	8.84	8.62	8.39	8.17	7.96	7.75	7.54	7.34	7.15	6.96	6.79	6.62	6.45	6.30	6.15	6
10	9.76	9.52	9.28	9.04	8.80	8.56	8.32	8.09	7.86	7.63	7.40	7.17	6.95	6.73	6.52	6.31	6.10	5.90	5.70	5.5
10	9.75	9.50	9.25	9.00	8.75	8.50	8.25	8.00	7.75	7.50	7.25	7.00	6.75	6.50	6.25	6.00	5.75	5.50	5.25	5
10	9.74	9.48	9.22	8.96	8.70	8.44	8.18	7.91	7.64	7.38	7.10	6.83	6.55	6.27	5.98	5.69	5.40	5.10	4.80	4.5
10	9.73	9.47	9.20	8.93	8.66	8.38	8.11	7.83	7.54	7.25	6.96	6.66	6.35	6.04	5.71	5.38	5.05	4.70	4.35	4
10	9.72	9.45	9.17	8.89	8.61	8.33	8.04	7.74	7.44	7.14	6.82	6.50	6.16	5.81	5.46	5.08	4.70	4.31	3.91	3.5
10	9.72	9.43	9.15	8.86	8.57	8.27	7.97	7.67	7.35	7.03	6.69	6.34	5.98	5.60	5.21	4.80	4.37	3.92	3.46	3
10	9.71	9.42	9.13	8.83	8.53	8.23	7.92	7.60	7.27	6.93	6.58	6.21	5.82	5.41	4.98	4.53	4.05	3.55	3.03	2.5
10	9.70	9.41	9.11	8.81	8.50	8.19	7.87	7.54	7.20	6.84	6.47	6.09	5.68	5.24	4.78	4.28	3.76	3.20	2.61	2
10	9.70	9.40	9.10	8.79	8.48	8.16	7.83	7.49	7.14	6.78	6.39	5.99	5.56	5.10	4.61	4.07	3.50	2.87	2.20	1.5
10	9.70	9.39	9.09	8.77	8.46	8.13	7.80	7.46	7.10	6.73	6.33	5.91	5.47	4.99	4.47	3.91	3.28	2.59	1.82	1
10	9.69	9.39	9.08	8.77	8.45	8.12	7.78	7.44	7.07	6.69	6.29	5.87	5.41	4.92	4.39	3.80	3.13	2.38	1.51	0.5
10	9.69	9.39	9.08	8.76	8.44	8.12	7.78	7.43	7.06	6.68	6.28	5.85	5.40	4.90	4.36	3.76	3.08	2.29	1.33	0

Tabla 3-1: Matriz de potenciales obtenida en la resolución de la ecuación de Laplace para el sistema de la Figura 3-2. Grilla equidistante.

La Figura 3-3 muestra la distribución de potenciales en el sistema considerado. En ella puede apreciarse el potencial constante en la pared ubicada en $x = 0$ y la variación lineal del potencial de la pared ubicada en $x = L$. Además, puede observarse el efecto producido por las paredes aisladas, donde la derivada de la función potencial es nula. Estos mismos resultados son mostrados en la Figura 3-4 con curvas de nivel. La consecuencia de las paredes aisladas puede ser analizada con mayor detalle ya que la pendiente de las líneas equipotenciales mostradas tiende a cero cerca de las mismas, cumpliendo con la condición de borde indicada en la ecuación (3.11).

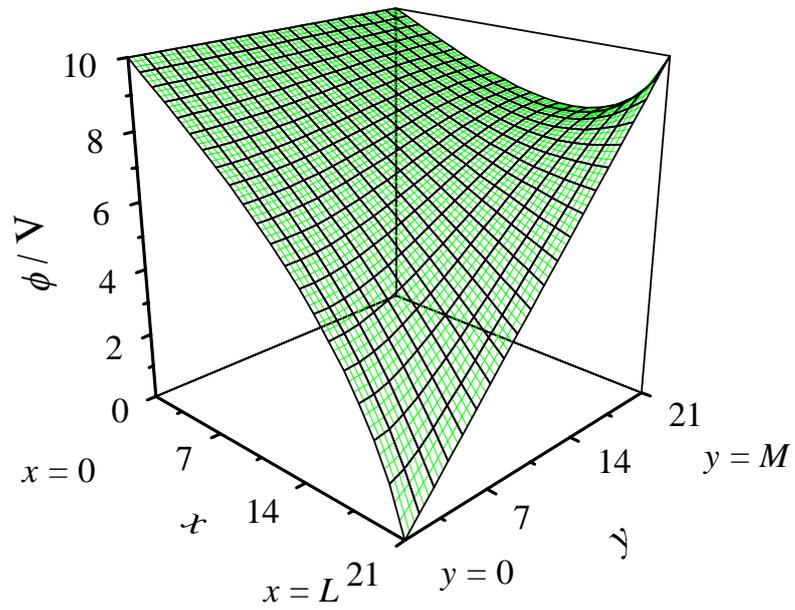


Figura 3-3: Distribución de potenciales para el ejemplo de Figura 3.2. Grilla equidistante.

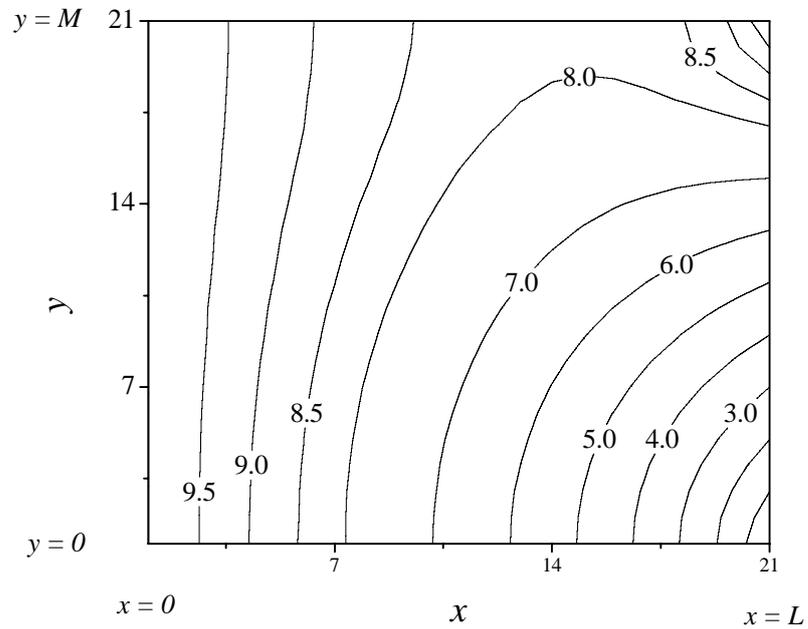


Figura 3-4: Curvas de nivel de los potenciales de la Figura 3-3

El siguiente ejemplo es introducido ya que los resultados pueden ser comparados con los de la resolución analítica dada en referencia [14].

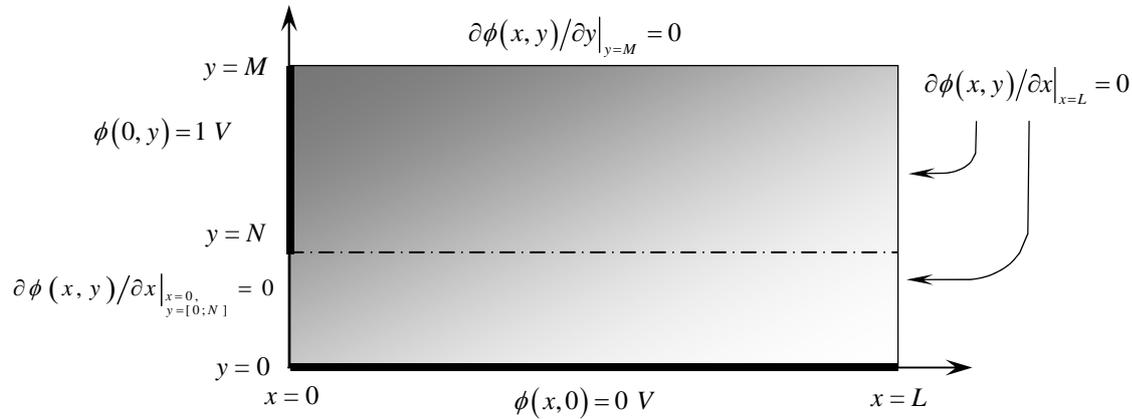


Figura 3-5: Esquema de una placa sujeta a diferentes condiciones de contorno.

Para resolver el caso presentado en la Figura 3-5 se ha generado una grilla dividida en 20 columnas y 30 filas de manera tal que las longitudes de los electrodos sean iguales. La matriz de resultados se presenta en la Tabla 3-2.

1.000	0.977	0.955	0.933	0.912	0.891	0.871	0.852	0.834	0.818	0.802	0.789	0.776	0.765	0.756	0.748	0.743	0.738	0.736	0.735
1.000	0.977	0.955	0.933	0.911	0.890	0.870	0.851	0.834	0.817	0.802	0.788	0.775	0.765	0.755	0.748	0.742	0.737	0.735	0.734
1.000	0.977	0.954	0.932	0.910	0.889	0.869	0.850	0.832	0.815	0.800	0.786	0.773	0.762	0.753	0.745	0.739	0.735	0.732	0.731
1.000	0.977	0.953	0.931	0.908	0.887	0.866	0.847	0.829	0.812	0.796	0.782	0.769	0.758	0.749	0.741	0.735	0.731	0.728	0.727
1.000	0.976	0.952	0.929	0.906	0.884	0.863	0.843	0.824	0.807	0.791	0.777	0.764	0.753	0.743	0.735	0.729	0.725	0.722	0.721
1.000	0.975	0.950	0.926	0.903	0.880	0.858	0.838	0.818	0.801	0.784	0.770	0.757	0.745	0.736	0.728	0.721	0.717	0.714	0.713
1.000	0.974	0.948	0.923	0.898	0.875	0.852	0.831	0.811	0.793	0.776	0.761	0.748	0.736	0.726	0.718	0.712	0.707	0.705	0.704
1.000	0.973	0.946	0.919	0.893	0.869	0.845	0.823	0.803	0.784	0.767	0.751	0.737	0.725	0.715	0.707	0.701	0.696	0.693	0.692
1.000	0.971	0.942	0.914	0.887	0.861	0.837	0.814	0.792	0.773	0.755	0.739	0.725	0.713	0.703	0.694	0.688	0.683	0.680	0.679
1.000	0.969	0.938	0.909	0.880	0.852	0.827	0.803	0.780	0.760	0.742	0.725	0.711	0.698	0.688	0.679	0.673	0.668	0.665	0.664
1.000	0.967	0.934	0.902	0.871	0.842	0.815	0.790	0.766	0.745	0.726	0.710	0.695	0.682	0.671	0.663	0.656	0.651	0.648	0.647
1.000	0.964	0.928	0.894	0.861	0.830	0.801	0.775	0.750	0.729	0.709	0.692	0.677	0.664	0.653	0.644	0.637	0.632	0.629	0.628
1.000	0.960	0.921	0.884	0.848	0.815	0.785	0.757	0.732	0.710	0.689	0.672	0.656	0.643	0.632	0.623	0.616	0.611	0.608	0.607
1.000	0.956	0.913	0.872	0.834	0.799	0.766	0.737	0.711	0.688	0.667	0.649	0.634	0.620	0.609	0.600	0.593	0.588	0.585	0.584
1.000	0.950	0.902	0.857	0.816	0.778	0.745	0.714	0.688	0.664	0.643	0.625	0.609	0.596	0.584	0.575	0.568	0.564	0.561	0.560
1.000	0.943	0.889	0.839	0.794	0.755	0.719	0.688	0.661	0.637	0.616	0.597	0.582	0.568	0.557	0.548	0.542	0.537	0.534	0.533
1.000	0.933	0.871	0.816	0.768	0.726	0.690	0.658	0.631	0.607	0.586	0.568	0.552	0.539	0.528	0.519	0.513	0.508	0.505	0.504
1.000	0.918	0.846	0.786	0.735	0.692	0.656	0.624	0.597	0.573	0.553	0.535	0.520	0.507	0.497	0.488	0.482	0.477	0.475	0.474
1.000	0.893	0.810	0.746	0.695	0.652	0.617	0.586	0.560	0.537	0.517	0.500	0.486	0.474	0.464	0.455	0.449	0.445	0.442	0.441
1.000	0.844	0.755	0.694	0.645	0.606	0.572	0.544	0.519	0.497	0.479	0.463	0.449	0.438	0.428	0.421	0.415	0.411	0.408	0.407
0.772	0.727	0.674	0.627	0.587	0.553	0.523	0.497	0.475	0.455	0.438	0.423	0.410	0.400	0.391	0.384	0.378	0.375	0.372	0.372
0.633	0.617	0.587	0.555	0.524	0.495	0.470	0.447	0.427	0.410	0.395	0.381	0.370	0.360	0.352	0.346	0.341	0.337	0.335	0.334
0.528	0.520	0.503	0.481	0.457	0.435	0.414	0.395	0.378	0.363	0.349	0.337	0.327	0.319	0.312	0.306	0.301	0.298	0.296	0.296
0.438	0.434	0.423	0.407	0.390	0.373	0.356	0.341	0.327	0.314	0.302	0.292	0.283	0.276	0.270	0.265	0.261	0.258	0.256	0.256
0.357	0.354	0.347	0.336	0.324	0.311	0.298	0.285	0.274	0.263	0.254	0.245	0.238	0.232	0.227	0.222	0.219	0.217	0.215	0.215
0.280	0.279	0.274	0.267	0.258	0.248	0.238	0.229	0.220	0.212	0.204	0.197	0.192	0.187	0.182	0.179	0.176	0.175	0.173	0.173
0.208	0.207	0.203	0.199	0.193	0.186	0.179	0.172	0.165	0.159	0.154	0.149	0.144	0.141	0.137	0.135	0.133	0.132	0.131	0.130
0.137	0.137	0.135	0.132	0.128	0.124	0.119	0.115	0.111	0.107	0.103	0.100	0.097	0.094	0.092	0.090	0.089	0.088	0.087	0.087
0.068	0.068	0.067	0.066	0.064	0.062	0.060	0.057	0.055	0.053	0.052	0.050	0.048	0.047	0.046	0.045	0.045	0.044	0.044	0.044
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 3-2: Matriz de potenciales obtenida en la resolución de la ecuación de Laplace para el sistema de la Figura 3-5. Grilla equidistante.

En la Figura 3-6 puede observarse la distribución de potenciales, destacándose aquellas zonas donde los potenciales permanecen constantes, en la proximidad de $x = 0$ e $y = 0$. Además, y como en el caso anterior, puede analizarse el efecto de las paredes aisladas sobre la distribución de potenciales. Con mayor detalle en la Figura 3-7 se muestran las líneas equipotenciales, que permiten verificar el cumplimiento de las condiciones de borde (3.10) ó (3.11) en la pared horizontal superior, en la vertical derecha y debajo del electrodo ubicado en la pared vertical del lado izquierdo. Por otra parte la Figura 3-7 concuerda con la Figura 6.3.3. informada en [14] y obtenida por un procedimiento analítico.

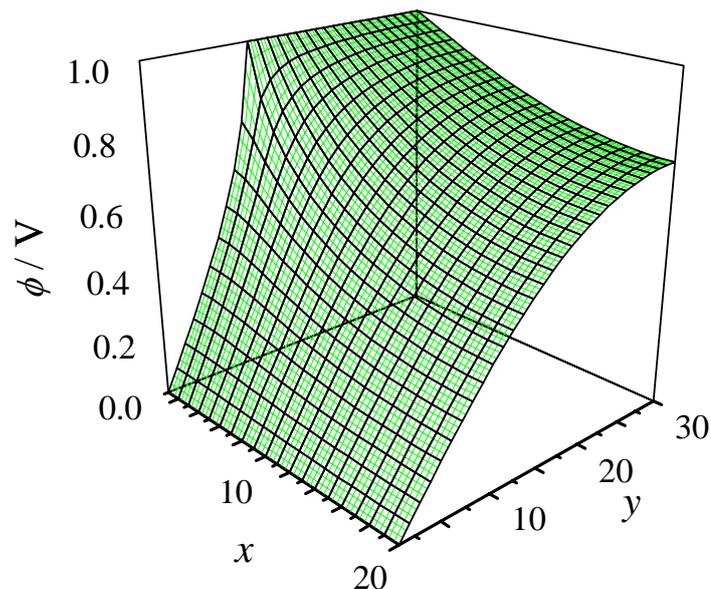


Figura 3-6: Distribución de potenciales para el sistema dado en la Figura 3-5, dividido con una grilla equidistante.

Con el objetivo de proceder a una resolución sistemática e iterativa de cualquiera de los ejemplos mostrados anteriormente, se propone la escritura del código correspondiente a la Figura 3-2 con un lenguaje de programación de alto nivel. En este caso se ha utilizado el software comercial MATLAB[®], pero cabe destacar que líneas

similares pueden escribirse en un lenguaje de programación de libre uso como SCILAB [13].

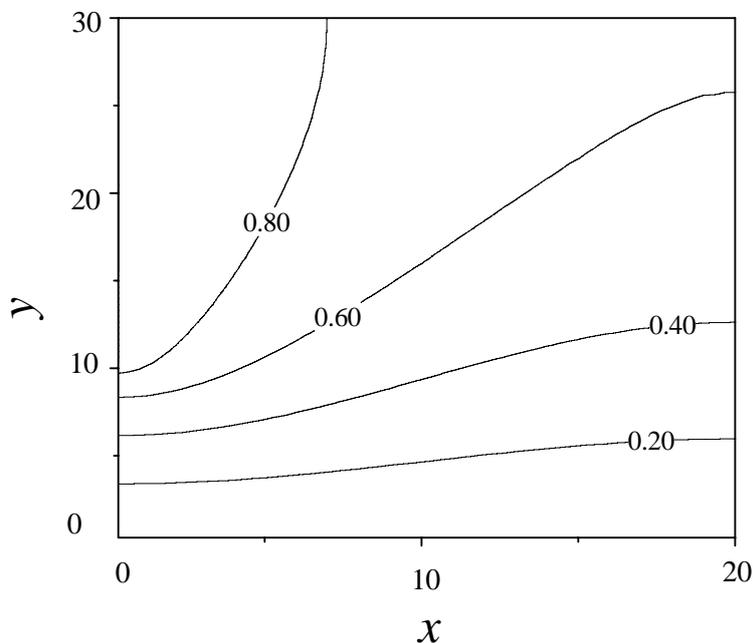


Figura 3-7: Curvas de nivel de los potenciales de la Figura 3-6.

De igual manera es importante señalar que estos programas han sido verificados con otras herramientas informáticas como lo son BASIC ó EXCEL. El código correspondiente a la resolución de la Figura 3-2, es informado en [A3-I].

Los ejemplos mostrados fueron resueltos en una PC SEMPRON 2600⁺ con 256 MB de RAM, y el tiempo empleado en el cálculo, con la tolerancia deseada, fue de entre 5 a 10 segundos.

Cabe destacar que la aplicación del método de diferencias finitas implica, en otras palabras, la resolución de un sistema de ecuaciones lineales mediante el empleo de un procedimiento de relajación; ya que al escribir la ecuación de recurrencia en la forma presentada, la técnica a emplear para la resolución es la de Gauss-Seidel [6].

Como las ecuaciones de recurrencia planteadas generan una matriz diagonalmente dominante, el procedimiento convergerá finalmente a una solución estable [6]. Para obtener la solución del sistema debe repetirse el cálculo hasta que los errores relativos porcentuales entre cada iteración estén por debajo de un criterio predefinido, el cual en esta Tesis se lo ha denominado como Tolerancia y que fue fijado en un valor menor al 0.3 % entre el resultado previo y el actual relativo al previo. Con el fin de completar esta información, la Figura 3-8 muestra el máximo error porcentual en el cálculo de los potenciales en función del número de iteraciones.

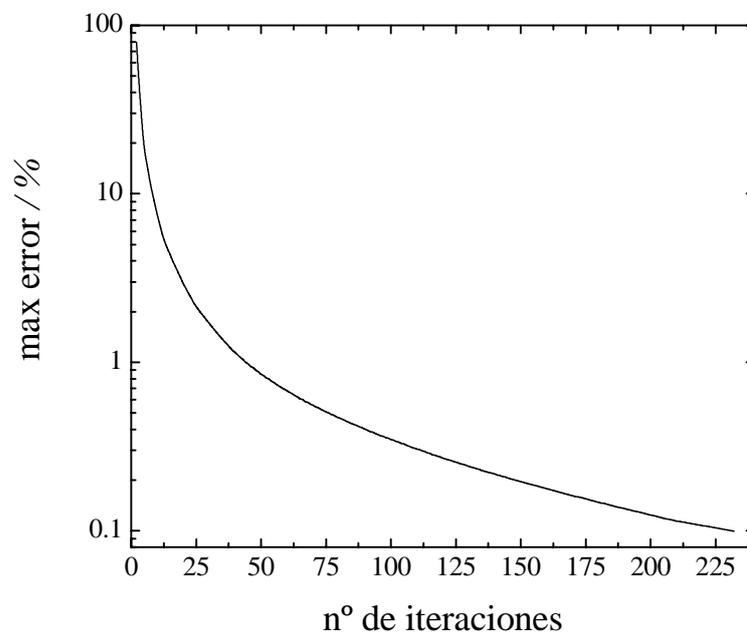


Figura 3-8: Típico error porcentual máximo en el cálculo de los potenciales por medio de diferencias finitas en función del número de iteraciones.

Puede observarse, en la ordenada logarítmica, como el error relativo máximo entre los valores de potenciales calculados en la iteración previa y la actual desciende rápidamente hasta un valor aproximado de 1% y luego la declinación se torna aproximadamente lineal, verificando la convergencia hacia una solución estable.

En las próximas secciones se aplicará este método a los reactores estudiados en la Tesis.

3.3) Distribución Primaria

Distribución primaria es aquella que se obtiene de considerar que la capa de fluido inmediatamente adyacente al plano de un electrodo tiene el mismo potencial de éste, despreciando de esta manera la presencia de reacciones en los electrodos.

3.3.1) Aplicación del método de diferencias finitas a reactores con electrodos bipolares: consideraciones teóricas y modelo matemático

Se considera un reactor electroquímico bipolar conformado de un ánodo A, n electrodos bipolares B_n y un cátodo C. Cada celda interna del reactor está constituida por el lado catódico del electrodo bipolar, el lado anódico del siguiente electrodo bipolar y entre ellos el electrolito. Las celdas externas incluyen el terminal anódico A y el cátodo C. Cada celda, además, tiene conductos para la entrada y salida de solución, lugares por los cuales fluye la corriente parásita. La Figura 3-9 muestra esquemáticamente la configuración de un reactor electroquímico con n electrodos bipolares.

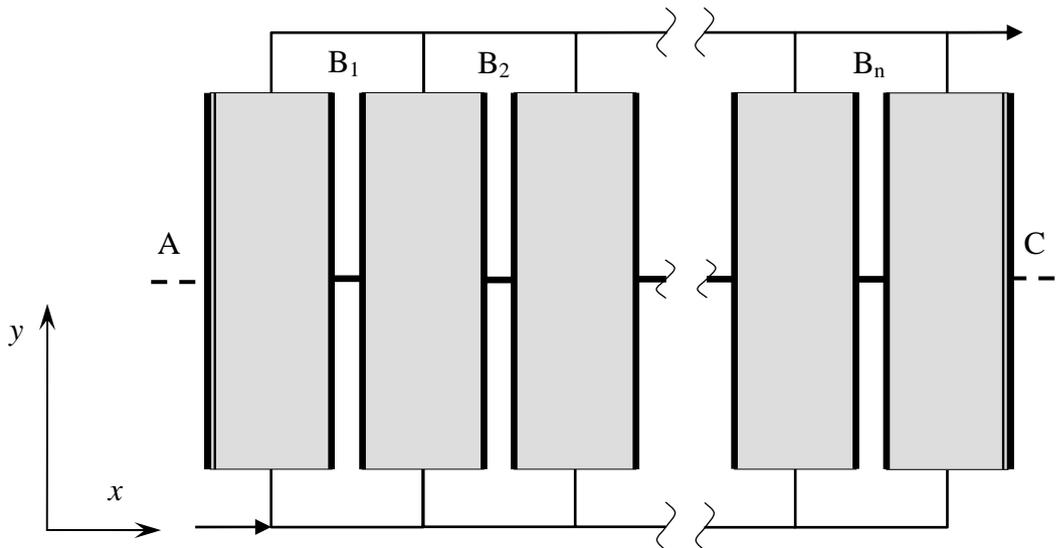


Figura 3-9: Esquema simplificado de un reactor con n electrodos bipolares
 ———: Electrodos terminales. ——— : Electrodos bipolares. ■ : Electrolito.
 ———: Conducto de entrada y salida de solución. - - - : Contacto eléctrico de los electrodos terminales.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

Para realizar el modelado matemático se asumirán las siguientes hipótesis simplificatorias:

- (i) La fase metal es isopotencial.
- (ii) Se desprecia la distribución de corriente en la dirección del ancho del electrodo.
- (iii) No son considerados los efectos de los gases generados en los electrodos sobre la resistividad del electrolito.
- (iv) Por simetría sólo se considera la mitad inferior del reactor.

Atendiendo a estas consideraciones, para obtener la distribución de potencial es necesario resolver la ecuación de Laplace en la fase solución, ecuación (3.1), incluyendo los conductos de alimentación y descarga del electrolito, que está sometida a las siguientes condiciones de borde.

En el terminal anódico se cumple

$$\phi_{m,A} = U_A \quad (3.27)$$

en el catódico

$$\phi_{m,C} = U_C \quad (3.28)$$

y en las paredes aisladas

$$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{\text{paredes aisladas}} = \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right|_{\text{paredes aisladas}} = 0 \quad (3.29)$$

La densidad de corriente local en la superficie del electrodo está dada por

$$\left. \frac{\partial \phi_s(x, y)}{\partial x} \right|_{\text{electrodo } i\text{-ésimo}} = -\rho_s j_{i,k}(y) \quad (3.30)$$

donde i representa la i -ésima reacción anódica ó catódica en el k -ésimo electrodo.

La corriente que fluye por cada electrodo puede ser calculada como

$$I_k = W \int_0^L j_{i,k}(y) dy \quad (3.31)$$

y para un reactor con un electrodo bipolar la corriente parásita, considerando canales de by-pass en la parte inferior y superior del reactor, está dada por

$$I^* = (I_{A \text{ ó } C} - I_B)/2 \quad (3.32)$$

La distribución del potencial fue hallada resolviendo la ecuación de Laplace mediante el método de diferencias finitas y con una grilla equiespaciada. Por simetría y para ahorrar tiempo de cálculo sólo se consideró la parte inferior del reactor cuyo esquema se muestra en la Figura 3-10. La ecuación (3.30) expresada en diferencias finitas es

$$j_{i,k}(y) = -\frac{1}{\rho_s} \frac{\Delta \phi_{i,k}}{\Delta x} \quad (3.33)$$

que permitió calcular la densidad de corriente en la superficie de los electrodos. Para ajustar el valor de la resistencia de by-pass se calculó la caída óhmica del conjunto de celdas que unen ambos compartimientos como la diferencia entre los valores promedios de potenciales en las bocas de los conductos de solución.

Las ecuaciones antes descritas, configuran un sistema a resolver en forma iterativa. Para ello se adopta un valor de potencial para la fase metal del ánodo y se propone una distribución inicial de potencial en la fase solución. Para acelerar la convergencia del método es conveniente usar, como primera aproximación, una distribución lineal entre el potencial anódico y el catódico. Luego, de acuerdo con la ecuación de Laplace en diferencias finitas se obtiene la distribución de potenciales. Para la determinación de las distribuciones de densidad de corriente en los electrodos es usada la ecuación (3.33) y para el cálculo de la corriente la (3.31). Si la corriente difiere del valor al que se pretendió llegar, un nuevo potencial debe ser propuesto en el

esquema iterativo hasta que se logre satisfacer la tolerancia deseada. Luego se calcula la corriente parásita con la ecuación (3.32) y la resistencia de by-pass. En caso de discrepancia de esta resistencia con el valor exigido se modifica el número de celdas que simulan el conducto de entrada. Si se alcanza la tolerancia prefijada, se finaliza la iteración obteniendo las densidades de corriente, y las respectivas corrientes en los electrodos. En [A3-II] se presenta el diagrama de flujo detallando el procedimiento de cálculo.

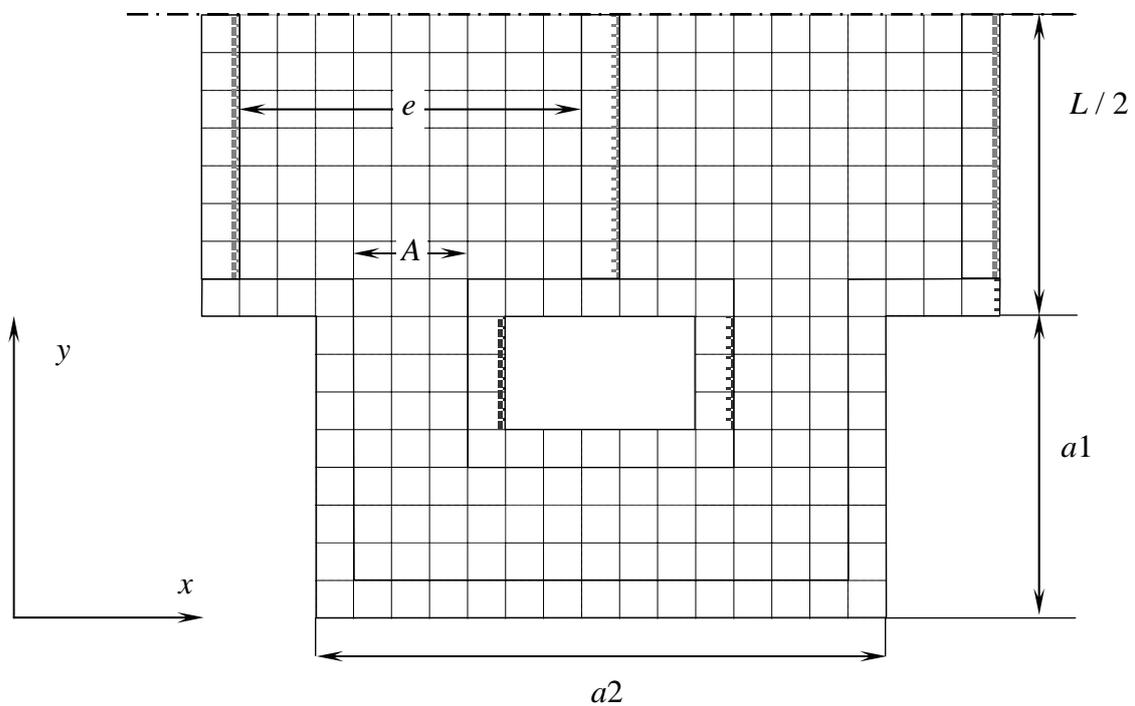


Figura 3-10: Esquema simplificado de un reactor con un electrodo bipolar. Grilla equidistante. □ : Pared Aislada. ■ : Electrodos - - : Eje de simetría.

La Figura 3-11 muestra una típica distribución de potencial, el cual está adimensionalizado con el de la fase metal anódica. Puede apreciarse una variación aproximadamente lineal en las zonas lejanas a los conductos de by-pass, y en las zonas más cercanas a los conductos el potencial se ve claramente afectado por la existencia de la corriente parásita.

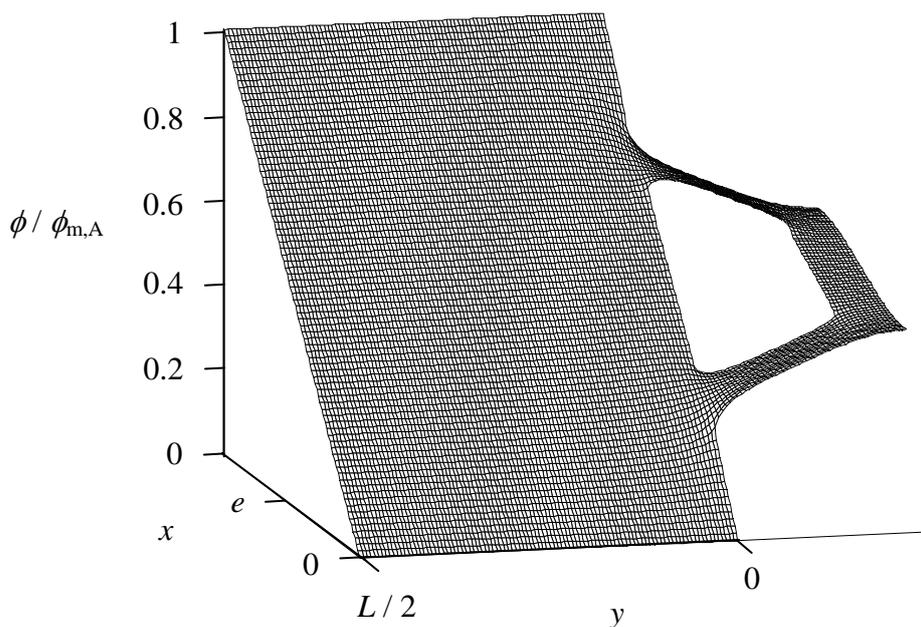


Figura 3-11: Distribución primaria de potencial para un reactor con un electrodo bipolar. $L = 10$ cm. $e = 2$ cm. $A = 0.7$ cm. $a_1 = 2.5$ cm. $a_2 = 2.75$ cm.

El mismo análisis puede ser hecho para un reactor con más de un electrodo bipolar. La Figura 3-12 muestra la distribución primaria de potencial en un reactor con dos electrodos bipolares, adimensionalizando los potenciales respecto del anódico.

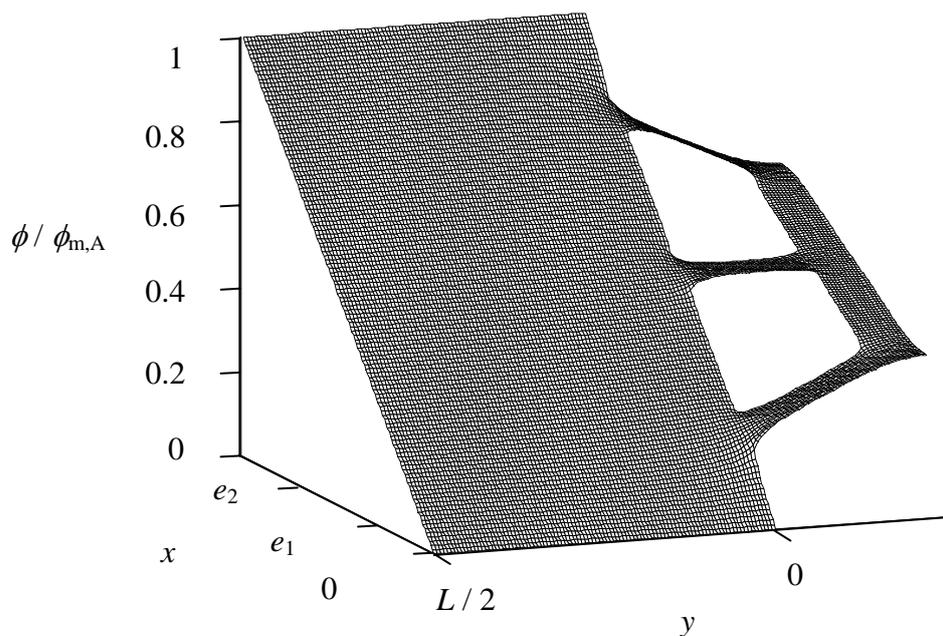


Figura 3-12: Distribución primaria de potencial para un reactor con dos electrodos bipolares. $L = 10$ cm. $e_1 = e_2 = 2$ cm. $A = 0.7$ cm. $a_1 = 2.5$ cm. $a_2 = 2.75$ cm.

3.3.2) Estudio paramétrico del modelo.

3.3.2.1) Efecto de las dimensiones del conducto de by-pass.

La Figura 3-13 muestra el efecto de la longitud del conducto de by-pass sobre la distribución de corriente para un reactor con un electrodo bipolar; por simetría sólo se representa la mitad del reactor. Como es de esperar, la distribución de corriente en los electrodos terminales muestra un máximo en los puntos extremos (los más cercanos a las bocas del by-pass) y un mínimo en las regiones centrales. De esta manera, las distribuciones se tornan menos uniformes hacia los puntos extremos de los electrodos, comportamiento que puede entenderse tomando en cuenta que ellas contribuyen en mayor medida a la corriente parásita que las regiones más alejadas. Igualmente, las distribuciones se vuelven más pronunciadas cuanto más pequeñas sean las longitudes de los conductos de by-pass. La curva número seis, con la longitud más corta, corresponde a un reactor con un conducto de by-pass interno. Las distribuciones de corriente sobre el electrodo bipolar son más uniformes que en el electrodo terminal y muestran un mínimo en las vecindades del punto extremo del electrodo. El mínimo muestra un desplazamiento hacia los puntos extremos del electrodo a medida que la longitud del by-pass decrece, lo cual es consecuencia del hecho que las boquillas de entrada y salida de solución representan sólo una fracción de la sección transversal del espacio interelectrodo.

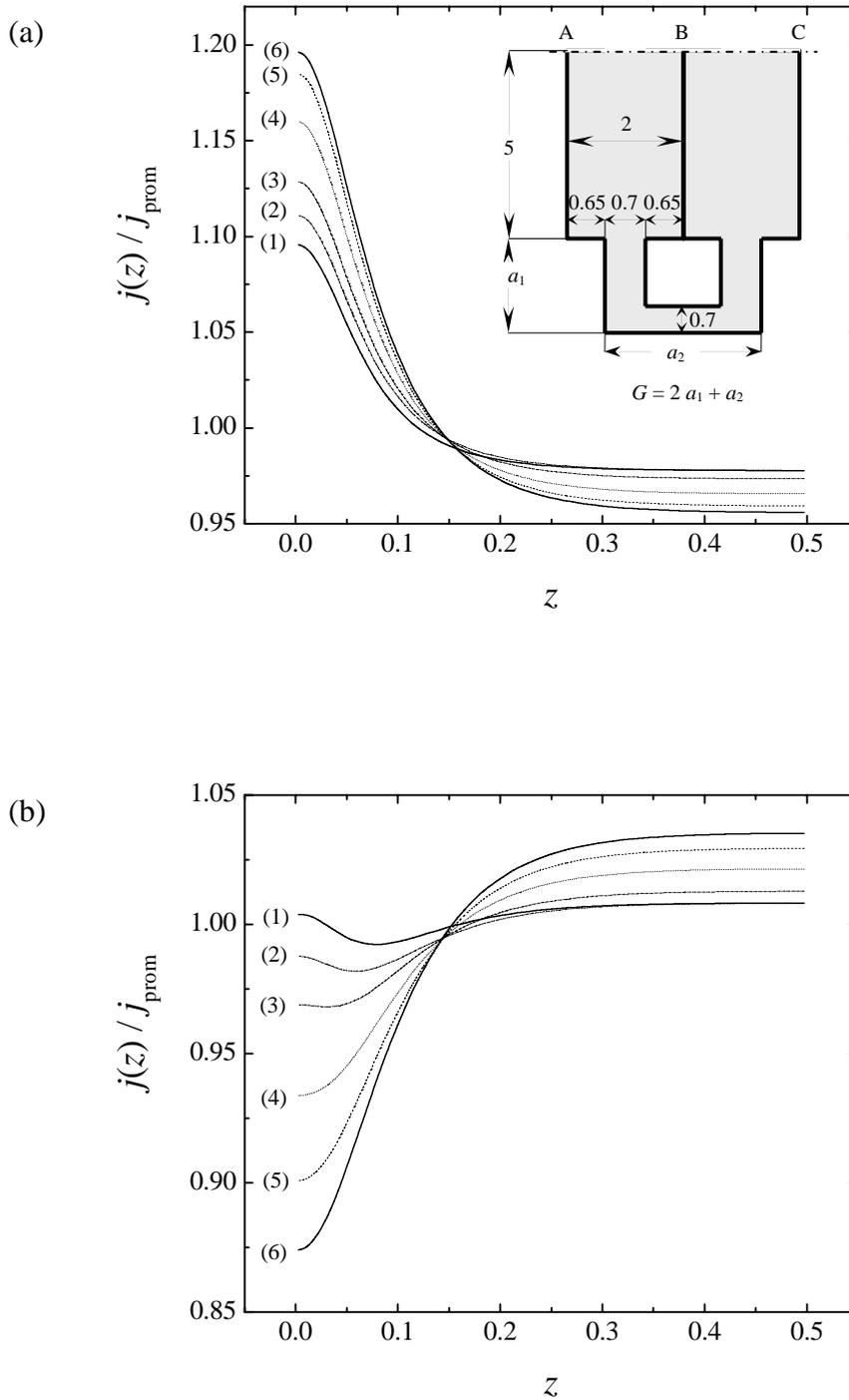


Figura 3-13: Distribución de corrientes para diferentes valores de longitud del conducto de entrada y salida de electrolito. Un electrodo bipolar.

(a) Electrodo terminales. (b) Electrodo bipolar.

(1): $G = 12.85$ cm. (2): $G = 9.85$ cm. (3): $G = 7.85$ cm. (4): $G = 5.85$ cm. (5): $G = 4.85$ cm. (6): $G = 4.35$ cm.

$L = 10$ cm, $e = 2$ cm, $A/eW = 35$ %. Insert: arreglo del reactor electroquímico con el conducto de by-pass. Dimensiones en cm.

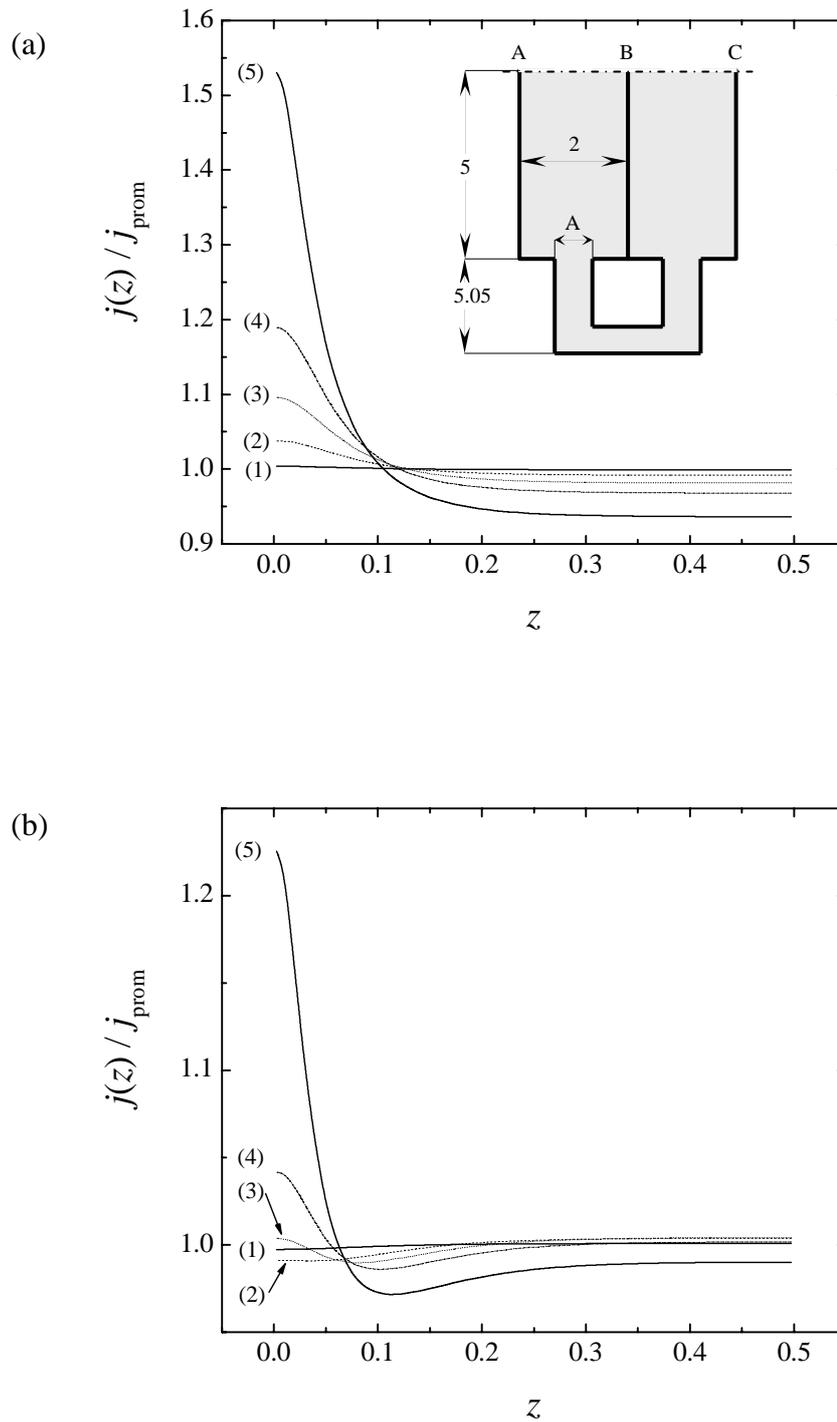


Figura 3-14: Distribución de corriente para diferentes valores de relación entre la sección transversal del conducto de by-pass y la sección trasversal del espacio interelectrodo. Un electrodo bipolar.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

(1): $A/eW = 5\%$. (2): $A/eW = 20\%$. (3): $A/eW = 35\%$. (4): $A/eW = 50\%$. (5): $A/eW = 75\%$.

$L = 10$ cm, $e = 2$ cm. Insert: características del reactor electroquímico. Dimensiones en cm.

La Figura 3-14 muestra el efecto de la relación entre la sección transversal del conducto de by-pass y la sección transversal del espacio interelectrodo sobre la distribución de corriente. Se puede observar que un incremento en la sección transversal del conducto de by-pass tiene el mismo efecto que un descenso en la longitud del mismo.

3.3.2.2) Efecto de la longitud del electrodo y del espacio interelectrodo.

La Figura 3.15 muestra la distribución de corriente como función de la longitud del electrodo para un espacio interelectrodo constante. Puede observarse que la distribución de corriente se torna más irregular a medida que crece el parámetro L , pues como se mencionó anteriormente, las regiones más alejadas de las bocas de by-pass no contribuyen a la corriente parásita, o bien las zonas más cercanas a los conductos son las que aportan preferentemente a la corriente parásita. Sin embargo, para el caso del electrodo más largo, típico de un reactor industrial, la mayor variación de la distribución de corriente se da en la primera porción del electrodo, o sea en las regiones más cercanas a la entrada y salida de electrolito, que representan aproximadamente el 5% de la longitud del electrodo y todo el resto se encuentra a una densidad de corriente cercana al valor medio. La parte (b) de la Figura 3-15 informa que la distribución de corriente en el electrodo bipolar muestra un mínimo en posiciones cercanas a la entrada y salida de solución. No obstante, comparando las distribuciones en el electrodo bipolar con las correspondientes en los terminales se percibe que las primeras son mucho menos marcadas, comportamiento que puede atribuirse al efecto de atenuación que ejerce la resistividad de la solución en el espacio interelectrodo.

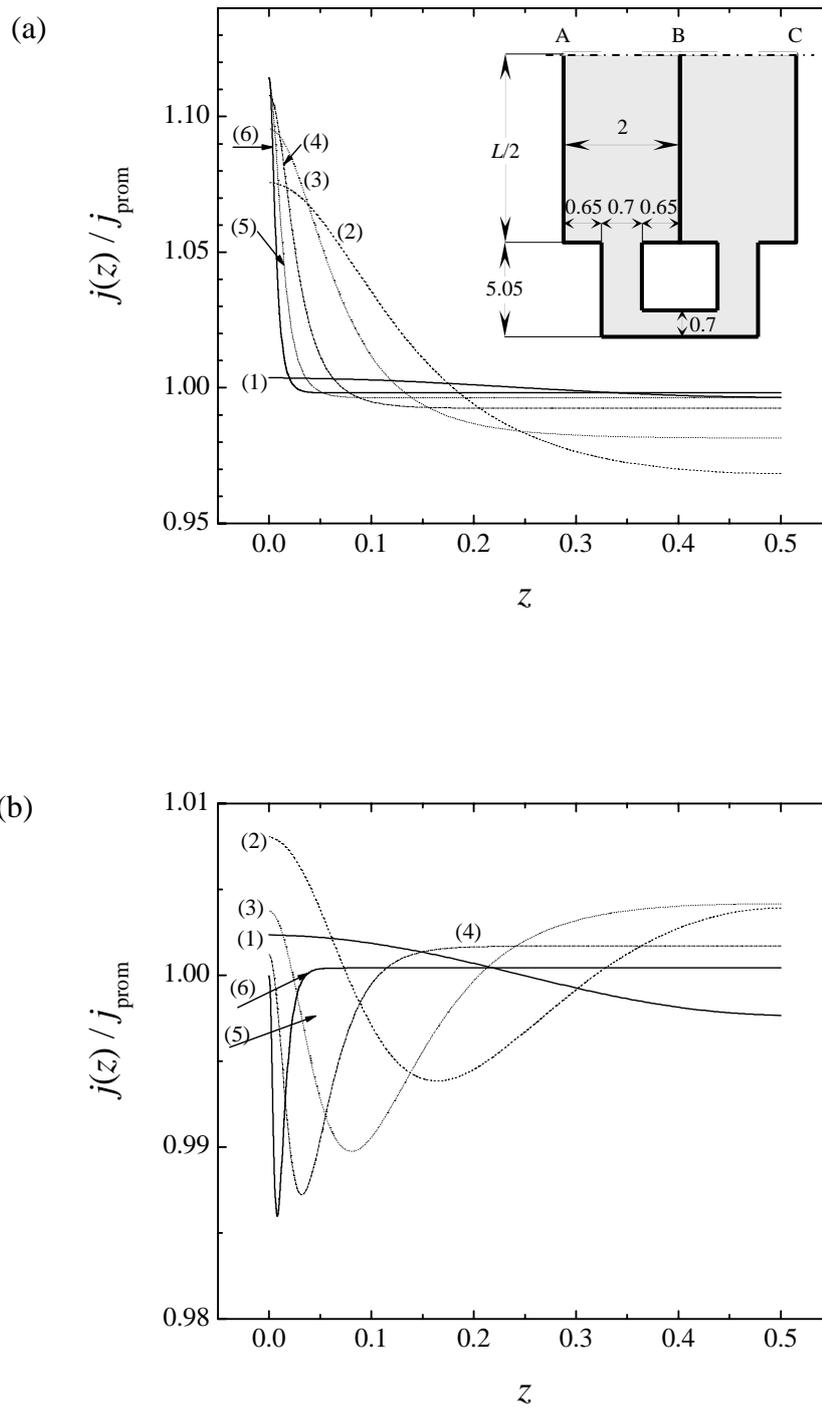


Figura 3-15: Distribución de corriente como función del largo de electrodo para un espacio interelectrodo y condiciones del conducto de by-pass constantes. Un electrodo bipolar.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

(1): $L = 1$ cm. (2): $L = 5$ cm. (3) $L = 10$ cm. (4) $L = 25$ cm. (5) $L = 50$ cm. (6) $L = 100$ cm. $e = 2$ cm, $A/eW = 35\%$. Insert: características del reactor electroquímico. Dimensiones en cm.

Puede observarse en la Figura 3-16 la variación de la distribución de corriente con el espacio interelectrodo para una configuración constante del conducto de by-pass.

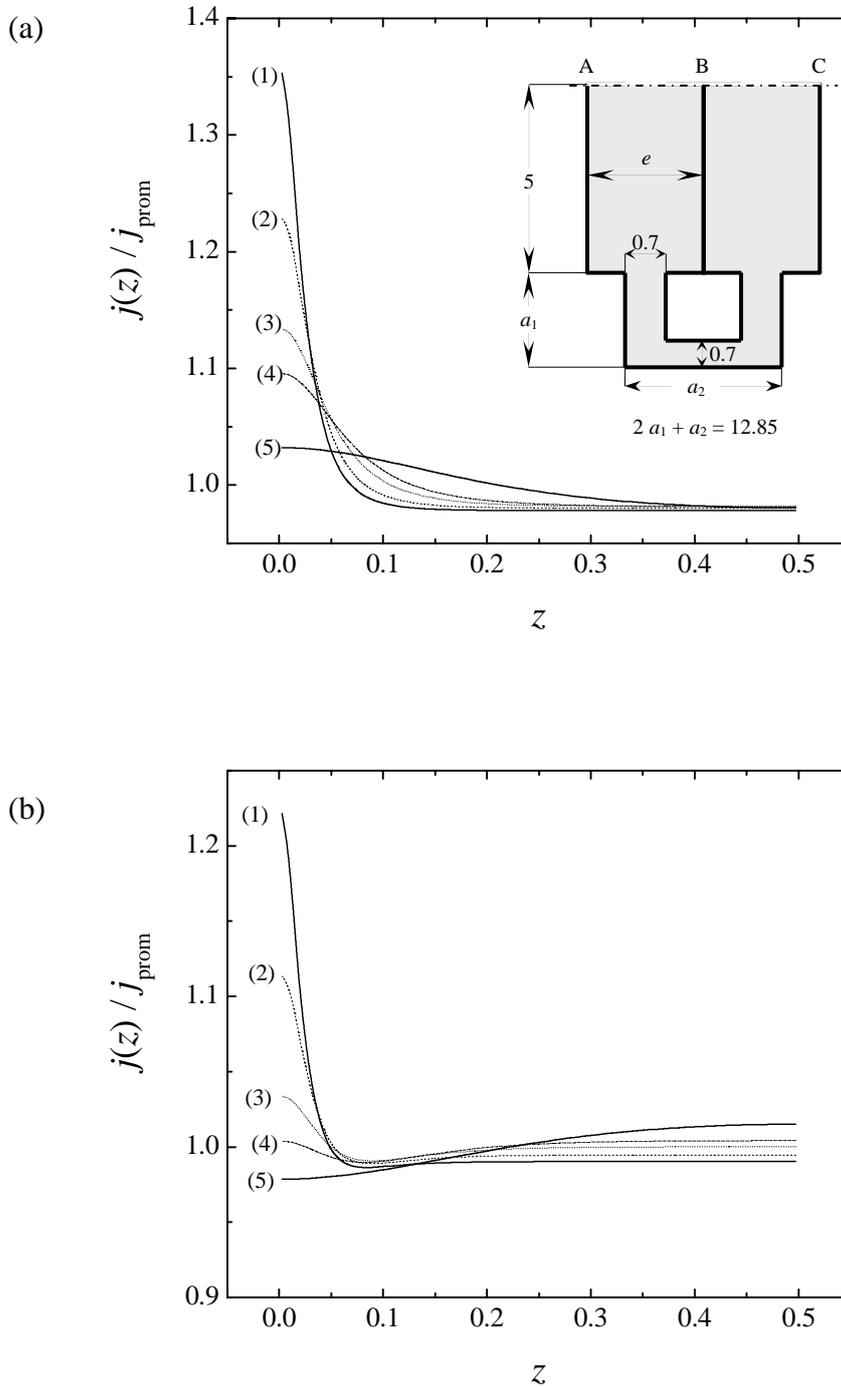


Figura 3-16: Distribución de corriente como función del espacio interelectrodo e para una dada configuración del conducto de by-pass. Un electrodo bipolar.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

(1): $e = 1$ cm. (2): $e = 1.2$ cm. (3): $e = 1.6$ cm. (4): $e = 2$ cm. (5): $e = 5$ cm.

$L = 10$ cm. Insert: características del reactor electroquímico. Dimensiones en cm.

De las Figuras 3-15 y 3-16 puede concluirse que un incremento en el espacio interelectrodo tiene el mismo efecto sobre la distribución de corriente que una disminución en la longitud de electrodo. De esta manera, ambos parámetros pueden ser agrupados en un número adimensional λ que caracteriza a la geometría del reactor y fue apropiadamente definido en el Capítulo 2.1.

$$\lambda = 2 \frac{L^2}{e^2} \quad (3.34)$$

Un incremento en λ produce distribuciones de corriente más irregulares. Sin embargo, el efecto del espacio interelectrodo sobre las distribución de corriente es más marcado que el que produce la longitud del electrodo. Asimismo, puede concluirse que un incremento en λ (aumento de L o disminución de e) produce la misma consecuencia sobre las distribuciones de corriente que una disminución en G/A .

3.3.2.3) Efecto del número de electrodos bipolares sobre la distribución de corriente.

La Figura 3-17 muestra la distribución de corriente en reactores electroquímicos con diferentes números de electrodos bipolares, la parte (a) representa los electrodos terminales y la parte (b) los electrodos bipolares más cercanos a los terminales. Puede verse que la distribución de corriente sobre los electrodos terminales se torna más pronunciada cuando se incrementa el número de electrodos bipolares. Sin embargo, en reactores con un gran número de electrodos bipolares, más de ocho, la distribución de corriente ya no se ve afectada. Un comportamiento idéntico puede observarse en la distribución de corriente sobre los electrodos bipolares más cercanos a los terminales. Pero la distribución de corriente sobre éstos es mucho menos pronunciada que las correspondientes en los terminales.

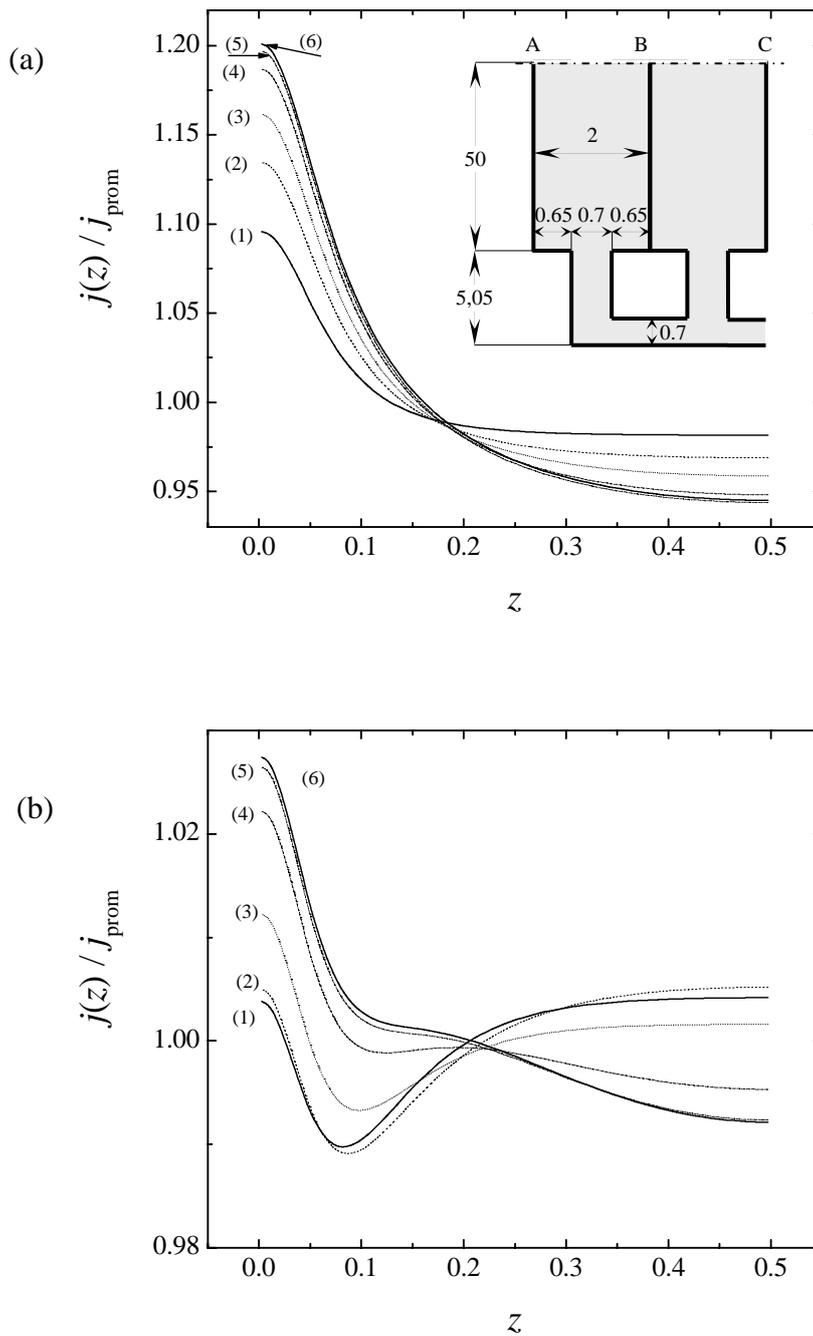


Figura 3-17: Efecto del número de electrodos en un reactor electroquímico bipolar sobre las distribuciones de corriente.

(a) electrodo terminal. (b) primer electrodo bipolar.

(1) reactor con un electrodo bipolar. (2) reactor con dos electrodos bipolares. (3) reactor con tres electrodos bipolares. (4) reactor con cinco electrodos bipolares. (5) reactor con ocho electrodos bipolares. (6) reactor con diez electrodos bipolares.

$L = 10$ cm, $e = 2$ cm, $A/eW = 35\%$. Insert: arreglo del reactor electroquímico bipolar con conductos de entrada de electrolito. Dimensiones en cm.

Igualmente, la Figura 3-18 muestra la distribución de corriente en los diferentes electrodos para un reactor con diez electrodos bipolares. En la figura insertada se puede observar la desviación estándar relativa a la densidad de corriente promedio para cada electrodo. Puede observarse que sólo la distribución de corriente sobre el electrodo terminal es significativa frente a aquéllas de los electrodos bipolares, las cuales poseen valores muy similares entre si.

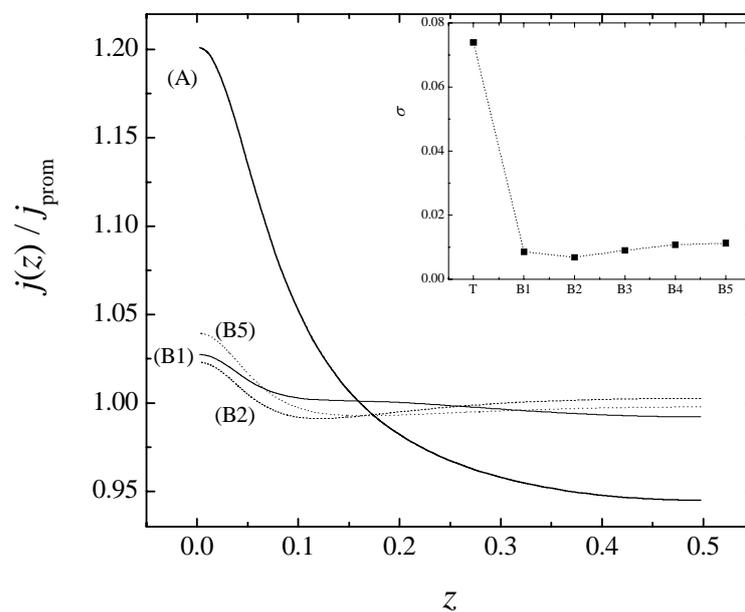


Figura 3-18: Distribución de corriente para un reactor electroquímico con diez electrodos bipolares.

(A): Electrodos terminales. (B1): Primer electrodo bipolar. (B2): Segundo electrodo bipolar. (B5): quinto electrodo bipolar.

$L = 10$ cm, $e = 2$ cm. $A/eW = 35\%$. Otras dimensiones de acuerdo a la Figura 3-17. Insert: desviación estándar de la distribución de corriente relativa a la densidad de corriente promedio para cada electrodo.

3.4) Distribución Secundaria

La distribución secundaria toma en consideración la presencia de reacciones electroquímicas controladas por transferencia de carga. De ese modo, en la interfase electrodo-solución aparece una variación brusca del potencial.

3.4.1) Consideraciones teóricas y modelado.

El modelo matemático aplicado además de tener en cuenta las hipótesis consideradas en la sección 3.3.1 debe incluir una expresión, con control por transferencia de carga, para la cinética en cada electrodo. De esta manera se asume la ecuación de Tafel

$$j(y) = j_0 \exp[\eta(y)/b] \quad (3.35)$$

estando definido el sobrepotencial como

$$\eta(y) = \phi_m - \phi_0(y) - E_0 \quad (3.36)$$

siendo $\phi_0(y)$ el potencial en la fase solución adyacente a la fase metal del electrodo.

Para la obtención de la distribución del potencial es necesario resolver, al igual que en el caso previo de distribución primaria, la ecuación de Laplace (3.1) con las condiciones de borde sobre paredes aislantes dadas por la ecuaciones (3.29) y en la superficie del electrodo por la ecuación (3.30) pero acoplada a las ecuaciones (3.35) y (3.36). Es necesario enfatizar que este sutil cambio en una condición de contorno genera un incremento importante en la complejidad del tratamiento matemático.

El procedimiento de cálculo se basó en la resolución iterativa y simultánea de tres bucles. En primer lugar fue propuesto el voltaje de celda U y el potencial de la fase metálica del ánodo terminal se computó según

$$\phi_{m,A} = U - (n+1)U_0 \quad (3.37)$$

La distribución de potencial dentro del reactor fue calculada de idéntica manera que en las secciones anteriores. Para una dada posición axial y a lo largo del electrodo, las cuatro columnas de potencial de la fase solución más cercanas a cada electrodo, $\phi_s(h,y)$, $\phi_s(2h,y)$, $\phi_s(3h,y)$, $\phi_s(4h,y)$, fueron ajustadas con el siguiente polinomio

$$\phi_s(x,y) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (3.38)$$

Derivando la ecuación (3.38) respecto de x y evaluando esa derivada sobre la superficie del electrodo, la densidad de corriente resulta

$$j(y) = \frac{1}{\rho_s} \left. \frac{\partial \phi_s(x,y)}{\partial x} \right|_{\text{superficie de electrodo}} = \frac{a_1}{\rho_s} \quad (3.39)$$

Combinando las ecuaciones (3.35), (3.36) y (3.39), puede ser calculado el potencial de la fase solución adyacente a cada superficie de electrodo, $\phi_0(y)$. Introduciendo $\phi_0(y)$ en de la ecuación (3.38) junto con los valores de $\phi_s(2h,y)$, $\phi_s(3h,y)$, $\phi_s(4h,y)$ hallados previamente, fue evaluado un nuevo conjunto de parámetros a_0 , a_1 , a_2 y a_3 que posibilitó determinar un nuevo valor del potencial de solución correspondiente a la columna más cercana a la superficie de cada electrodo $\phi_s(h,y)$. Introduciendo este vector en la matriz de potenciales del reactor, se inicializó nuevamente la iteración de forma de hallar la nueva distribución de potenciales. Este procedimiento fue repetido hasta que el nuevo valor de densidad de corriente en una posición axial y concordara, dentro de la tolerancia fijada, con el calculado previamente. Para lograr convergencia, en algunos experimentos fue necesario usar un valor atenuado de potencial en los nodos más cercanos a la superficie de los electrodos, de acuerdo a [15]

$$\phi_s^{r+1}(h,y) = \phi_s^{r-1}(h,y) + D[\phi_s^r(h,y) - \phi_s^{r-1}(h,y)] \quad (3.40)$$

donde D es un factor de peso que puede variar entre 0 y 1. Un valor típico de este parámetro fue 0.7. Cuando la tolerancia para el cálculo de las distribuciones de densidades de corriente fue cumplida, la corriente en los electrodos terminales fue

evaluada con la ecuación (3.31). Si el valor de la corriente discrepaba con el valor experimental, se propuso un nuevo valor de potencial del reactor y se volvió a iterar. Cuando se halló concordancia en la corriente, se calculó la corriente parásita con la ecuación (3.32). Con ella se evaluó la resistencia de by-pass y se la comparó con el valor experimental. En caso de discrepancia entre ambas, la parte de la matriz de potencial que representa a la resistencia de by-pass, fue modificada variando el número de celdas que representa su largo, y se reinició el bucle. Este esquema de cálculo fue repetido hasta alcanzar la tolerancia propuesta, aproximadamente del 0.2%. El procedimiento de cálculo se informa en [A3-III]. Asimismo, el código usado para su implementación es presentado en [A3-IV].

La Figura 3-19 muestra una distribución típica de potencial de un reactor con un electrodo bipolar incluyendo los conductos de entrada y salida de electrolito. Puede observarse un cambio abrupto de potencial en las proximidades de cada electrodo, consecuencia del sobrepotencial, mientras que una variación aproximadamente lineal del potencial en el espacio interelectrodo es detectada en regiones alejadas de la entrada y salida de solución. Asimismo, en las cercanías del conducto de by-pass la distribución se ve afectada por la corriente parásita.

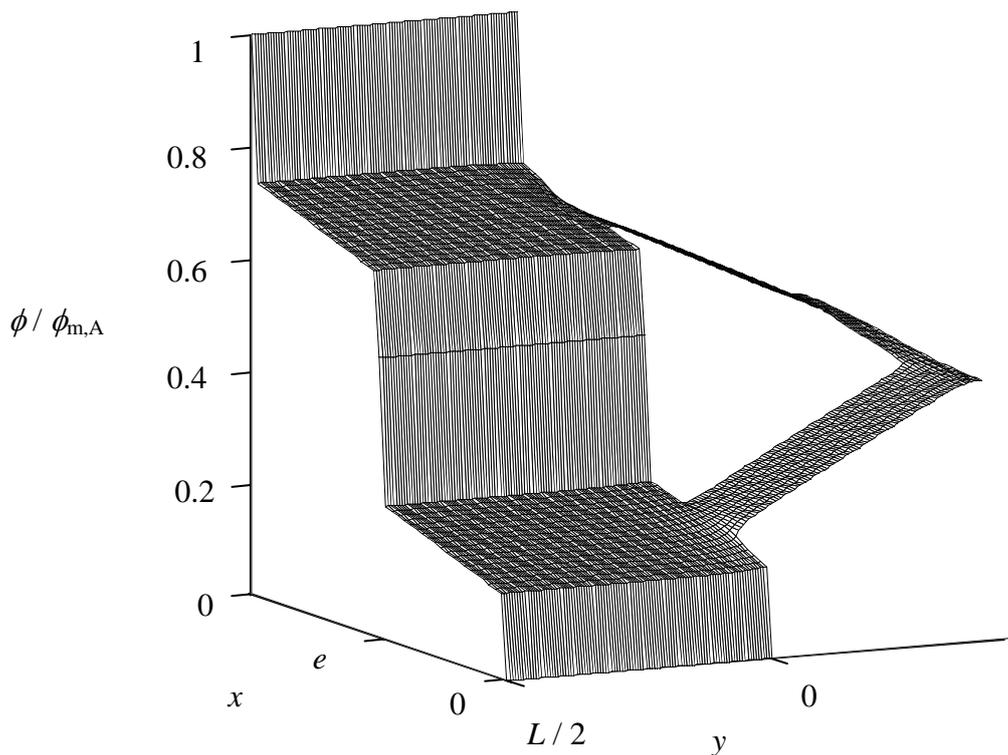


Figura 3-19: Distribución secundaria de potencial para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar. $[\text{NaOH}] = 3 \text{ M}$, $I = 0.994 \text{ A}$, $R = 19.32 \Omega$, $U = 4.59 \text{ V}$.

La Figura 3-20 permite comparar la distribución primaria con las secundarias, variando la corriente total, para las mismas condiciones. Para facilitar el análisis se informa la desviación estándar de las distribuciones. El hecho de obtener distribuciones secundarias más marcadas que las primarias confirma lo analizado en el ítem 2.4 del Capítulo previo (Figura 2-6); en donde el modelo simplificado predecía este comportamiento, opuesto a lo observado en reactores monoplares y atribuible a la existencia de corrientes parásitas.

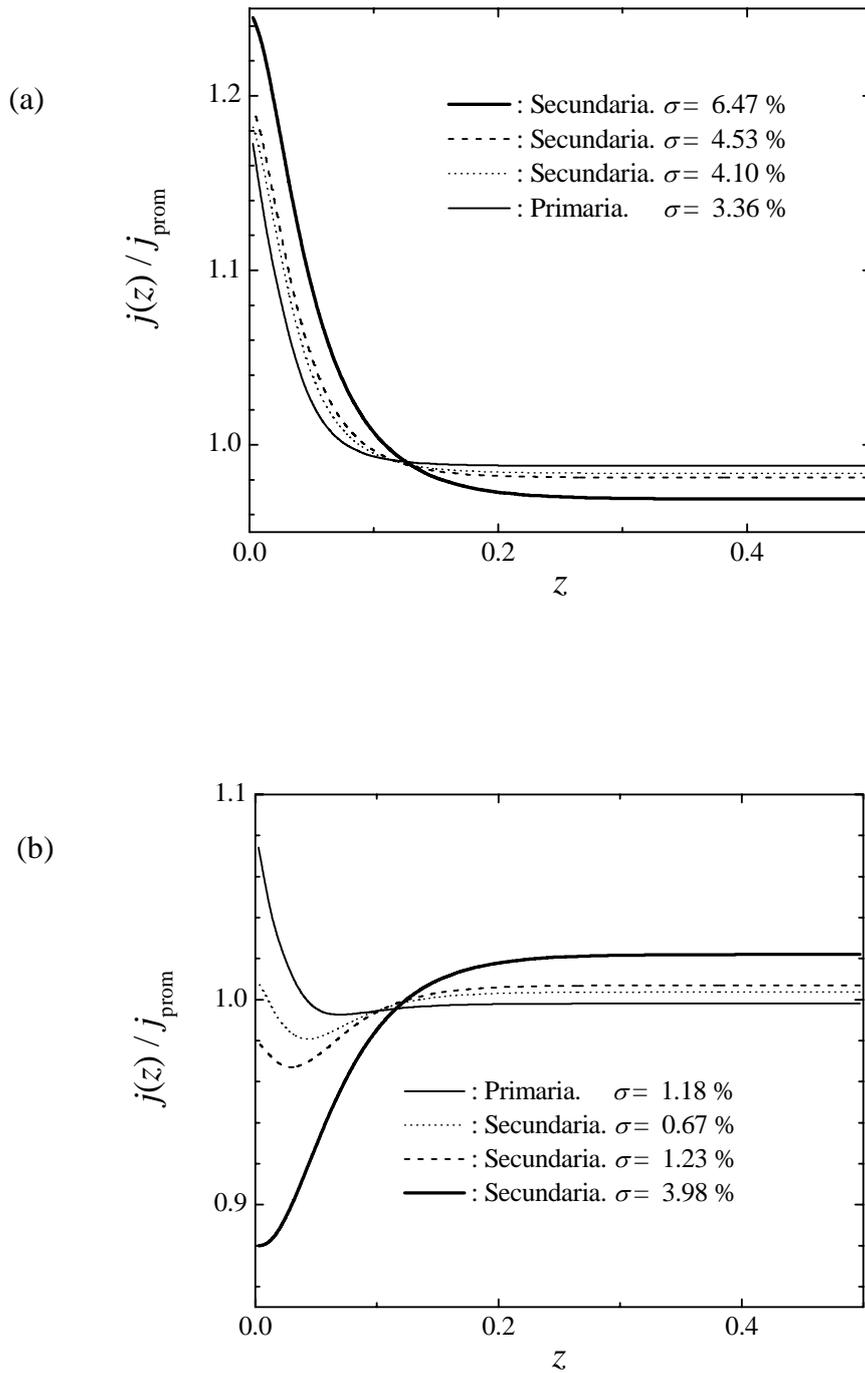


Figura 3-20: Comparación de distribuciones de corriente secundaria para diferentes corrientes totales.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar. $[\text{NaOH}] = 3 \text{ M}$. $R = 19.32 \Omega$. $W = 3.0 \text{ cm}$.

(—) : $I = 0.999 \text{ A}$. $U = 4.59 \text{ V}$. $I^*/I = 5.196 \%$

(- - -) : $I = 2.974 \text{ A}$. $U = 5.57 \text{ V}$. $I^*/I = 2.561 \%$

(.....) : $I = 4.949 \text{ A}$. $U = 6.46 \text{ V}$. $I^*/I = 1.985 \%$

Conclusiones del Capítulo 3

- La aplicación del método de diferencias finitas para la resolución de la ecuación de Laplace permitió analizar la distribución de corriente, primaria y secundaria, en reactores electroquímicos bipolares.
- El procedimiento matemático posibilitó calcular además, para un voltaje de celda, la corriente total, la corriente parásita y estudiar su influencia en la distribución de corriente.
- El análisis de la influencia de los parámetros geométricos, cinéticos y operacionales sobre la performance del reactor corrobora las tendencias mostradas por el modelo simplificado, detallado en el capítulo previo.
- Se debe reconocer que el método de diferencias finitas es un procedimiento apropiado para el estudio del desempeño de reactores electroquímicos.

Referencias del Capítulo 3

- [1] Análisis Matemático. Molina J M. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 2005.
- [2] Ecuaciones Diferenciales y Problemas con Valores en la Frontera (4ª ed.). Nagle R, Saff E, Snider D. Pearson-Addison Wesley. 2005.
- [3] Matemáticas Avanzadas Para Ingeniería. Análisis de Fourier Ecuaciones Diferenciales Parciales y Análisis Complejos. Meter O. Ed. Thomson Int. 2004.
- [4] Heat Conduction. Özişik M N. John Wiley & Sons. 1980.
- [5] Numerical Solution of Partial Differential Equation. Finite Difference Methods. Second edition. Smith G D. Clarendon Press-Oxford. 1978.
- [6] Métodos Numéricos para Ingenieros. Con Programas de Aplicación. Cuarta Edición. Chapra S, Canale R. Mc Graw Hill. 2003.
- [7] Simultaneous solution of the potential equations for the metal and solution phases in cylindrical electrochemical reactors. Bisang J M. J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 723-727.
- [8] A survey of numerical methods and solution for current distribution problems. Prentice G A, Tobias C W. J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 72-78.
- [9] Handbook of Mathematics and Computational Science. Harris J W, Stocker H. Springer. 1998.
- [10] Research Directions in High-level Parallel Programming Languages. Banâtre J P, Métayer D L. Springer. 1992.
- [11] Lenguajes de programación: principios y prácticas. Louden K C. Cengage Learning Editores. 2004.
- [12] Resolución de problemas con C++. Savitch W J. Pearson Educación. 2007.
- [13] <http://www.scilab.org/>
- [14] Electrochemical Engineering I. Roušar I, Micka K, Kimla A. Elsevier. 1986.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

[15] Finite difference calculation of current distributions at polarized electrode.

Prentice G A, Tobias C W. AIChE J. 28 (1982) 486-492.

[A3-I] Código MATLAB[®], distribución primaria. Figura 3-2

```
h=1;
tolerancia=0.001;
Ea=10;
Ec=0;
ro=5;
m=20;n=20;
xi=0;xf=21;yi=0;yf=21;
%Carga de potenciales intermedio para que converja más rápido
for j=2:m
    for i=2:n
        u(i,j)=(Ea-((j-1)*h/2));
    end
end
%Carga los potenciales de los electrodos
for i=1:n+1
    u(i,1)=Ea;
    u(i,m+1)=Ea-Ea/20*(n+1-i);
end
cuenta=0;
error_porcentual=1;
vector_err_max=[error_porcentual];
while error_porcentual > tolerancia
    cuenta=cuenta+1;
    v=u;
    %Cálculo de potencial medio
    for i=2:n
        for j=2:m
            u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
        end
    end
```

```

end

%Cálculo de potencial de la pared aislada superior
for i=1
    for j=2:m
        u(i,j)=(2*v(i+1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
end

%Cálculo de potencial de la pared aislada inferior
for j=2:m
    for i=n+1
        u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
end

for j=2:m
    for i=2:n
        error(i,j)=100*abs((u(i,j)-v(i,j))/v(i,j));
    end
end

error_porcentual=max(max(error(:,:)));

vector_err_max=[vector_err_max error_porcentual];

end

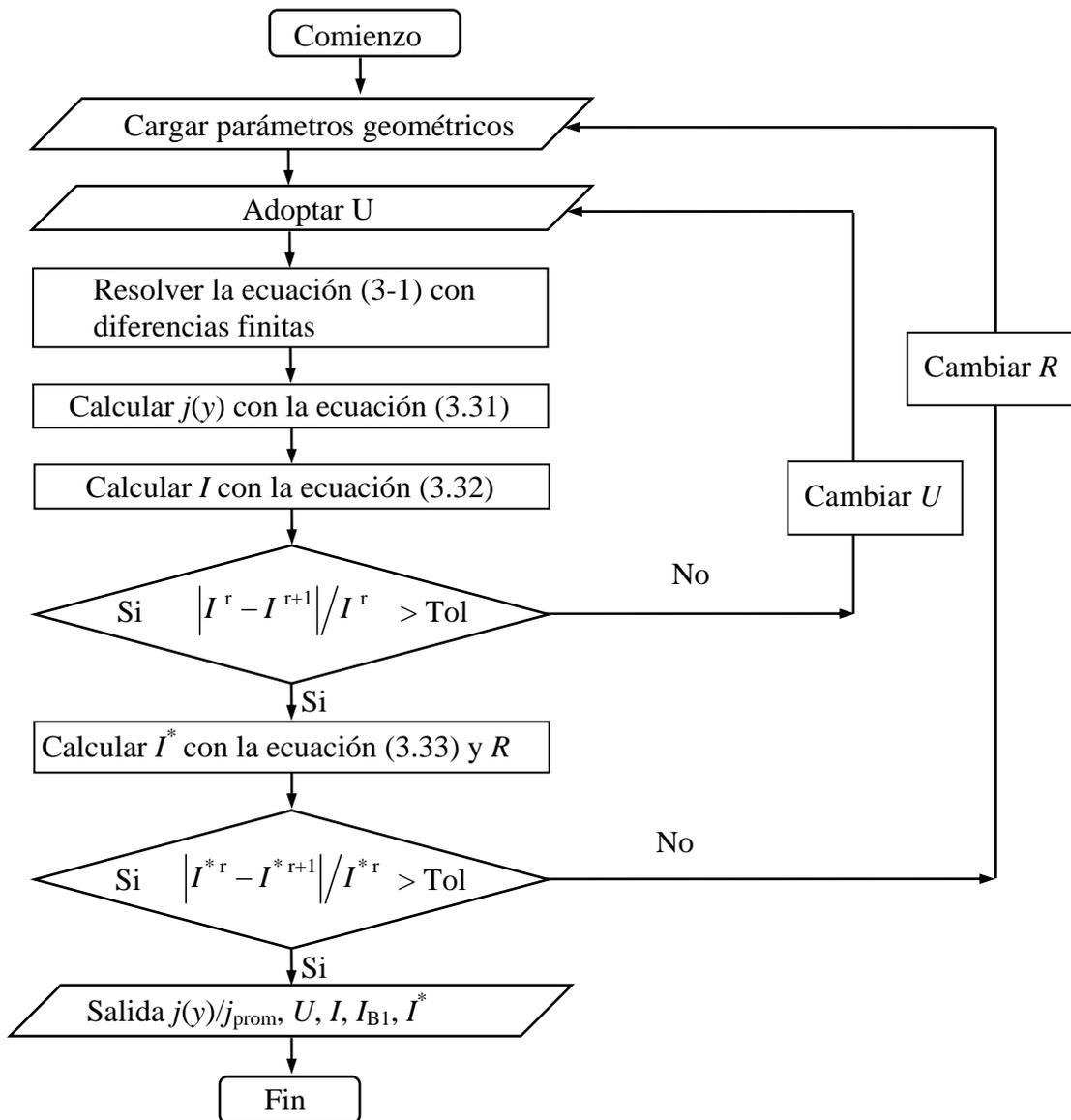
figure(1);

y=linspace(yi,yf,m+1);
x=linspace(xi,xf,n+1);
[X,Y]=meshgrid(x,y);
surf1(Y,X,u');
zlabel('U [=] Volt')

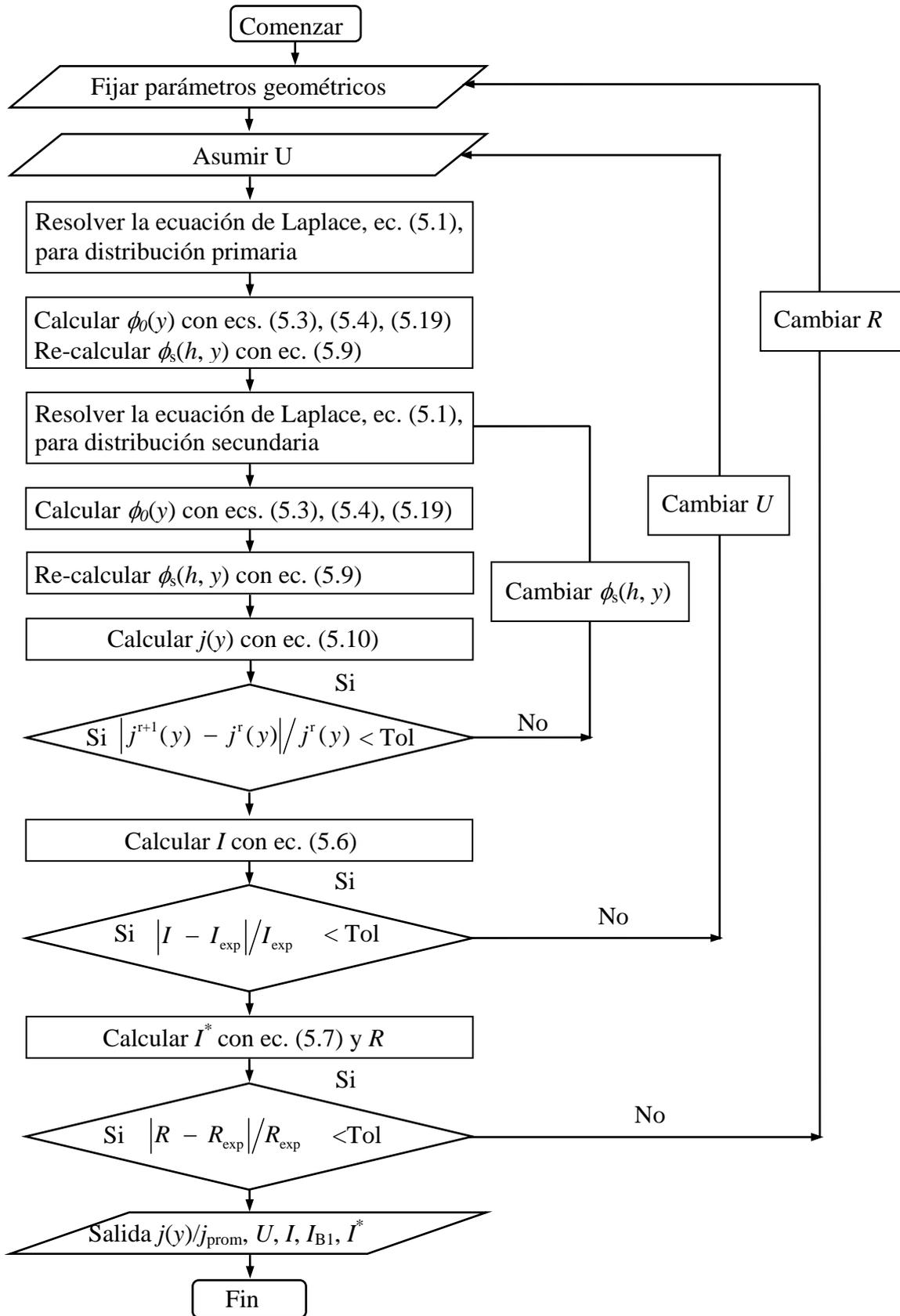
end

```

[A3-II] Diagrama de Flujo para el cálculo de la distribución primaria correspondiente a la Figura 3-10.



[A3-III] Diagrama de flujo: distribución secundaria.



[A3-IV] Código MATLAB[®]: distribución secundaria.

```
clear all

clc

h=0.1

tolerancia=0.00015

toleranciajota =0.28

At=1

e=2;

xB=(e/h)+2;

m=e*(xB-1);

ancho_boca=0.8;

x1=1+e/(2*h)-ancho_boca/(2*h);

x2=1+x1+ancho_boca/h;

x3=1+e/h+x1;

x4=1+x3+ancho_boca/h;

L=10;

y1=L/h;

largo_manguera=271;

n=y1-1+largo_manguera;

y2=n-ancho_boca/h;

horal=clock;

Alto_Solucion=1.0;

Voltaje_Aplicado=16.1247073533419

Ea=Voltaje_Aplicado-2.46;

Ec=0;

ExB=Ea/2;

ro=5.5897% (2.9412=3M 5.5897=1M)ohm.cm

j0a=10^(-7) %A/cm^2

j0c=10^(-5) %A/cm^2
```

```

ba=1/22.99%V
bc=1/25.58%V
grado_polin=3;
gr=grado_polin+2;
xi=0;xf=1;yi=0;yf=1; %m=1/h;%n=m-1;
x=zeros(n+1);
y=zeros(m+1);
for j=2:m
    for i=1:n+1
        u(i,j)=(Ea-Ea*j/(m+1));
    end
end
for i=1:n+1
    u(i,1)=Ea;
    u(i,m+1)=Ec;
    u(i,xB)=ExB;
end
for i=y1+1:n+1
    for j=1:x1-1
        u(i,j)=0;
    end
    for j=x4+1:m+1
        u(i,j)=0;
    end
end
for i=y1+1:y2-1
    for j=x2+1:x3-1
        u(i,j)=0;
    end
end
end

```

```

%fprintf(' cuenta      error porcentual      \n')

cuenta=0;

error_porcentual=1;

vector_err_max=[error_porcentual];

while error_porcentual > tolerancia

    cuenta=cuenta+1;

    v=u;

    for j=x1+1:xB

        for i=y2+1:n

            u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;

        end

    end

    for j=xB:x4-1

        for i=y2+1:n

            u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;

        end

    end

    for i=n+1

        for j=x1+1:x4-1

            u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;

        end

    end

    for i=y2

        for j=x2+1:x3-1

            u(i,j)=(2*v(i+1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;

        end

    end

    for i=y1:n

        for j=(x1+1):(x2-1)

            u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;

```

```

end
  for j=(x3+1):(x4-1)
    u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
  end
end
for i=y1+1:n
  for j=x1
    u(i,j)=(2*v(i,j+1)+v(i-1,j)+v(i+1,j))/4;
  end
  for j=x4
    u(i,j)=(2*v(i,j-1)+v(i-1,j)+v(i+1,j))/4;
  end
end
for i=y1+1:y2-1
  for j=x2
    u(i,j)=(2*v(i,j-1)+v(i-1,j)+v(i+1,j))/4;
  end
  for j=x3
    u(i,j)=(2*v(i,j+1)+v(i-1,j)+v(i+1,j))/4;
  end
end
for i=2:y1-1
  for j=2:xB-1
    u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
  end
  for j=xB+1:m
    u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
  end
end
for i=1

```

```

for j=2:xB-1
    u(i,j)=(2*v(i+1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
end
for j=xB+1:m
    u(i,j)=(2*v(i+1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
end
end
for i=y1
    for j=2:x1-1
        u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;
    end
    for j=x2+1:xB-1
        u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;
    end
    for j=xB+1:x3-1
        u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;
    end
    for j=x4+1:m
        u(i,j)=(2*v(i-1,j)+v(i,j-1)+v(i,j+1))/4;
    end
end
end
for j=x1
    for i=n+1
        u(i,j)=(2*v(i,j+1)+2*v(i-1,j))/4;
    end
end
for j=x4
    for i=n+1
        u(i,j)=(2*v(i,j-1)+2*v(i-1,j))/4;
    end
end
end

```

```

for i=y1
    for j=x1
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
    for j=x2
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
    for j=x3
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
    for j=x4
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
end

for i=y2
    for j=x2
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
    for j=x3
        u(i,j)=(v(i+1,j)+v(i-1,j)+v(i,j+1)+v(i,j-1))/4;
    end
end

for j=1:m+1
    for i=1:n+1
        if u(i,j) > 0
            error(i,j)=100*abs((u(i,j)-v(i,j))/v(i,j));
        end
    end
end
end

```

```

error_porcentual=max(max(error(:,:)));

vector_err_max=[vector_err_max error_porcentual];

fprintf('  %2d   %14.16f   \n',cuenta,error_porcentual

end

disp('El número de iteraciones hasta llegar a la tolerancia deseada en
el calculo de POTENCIAL, fue:')

fprintf('%4.0f\n',cuenta)

disp('El error % MAXIMO entre la ultima iteracion y la anterior en el
calculo de POTENCIAL, fue:')

fprintf('%12.4e\n',error_porcentual)

disp('-----')

disp('Finalizó el cálculo de la DISTRIBUCIÓN PRIMARIA')

disp('-----')

archivoerrores=fopen('TablaErrores.xls','w');

for i=1:cuenta

    fprintf(archivoerrores,' %3d   %16.12f',i,vector_err_max(i));

    fprintf(archivoerrores,' \n');

end

fclose(archivoerrores);

u;U=u;

archivopotenciales=fopen('PotencialesPrimaria.xls','w');

for i=1:n+1

    for j=1:m+1

        fprintf(archivopotenciales,' %12.8f',U(i,j));

    end

    fprintf(archivopotenciales,' \n');

end

fclose(archivopotenciales);

fprintf('\n')

```

```

for j=1:gr-1
    colx(j)=0;
end
for j=1:gr-1
    colx(j)=colx(j)+j*h;% esta es la columna de x
end
colx;
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal(i,j)=colx(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal;
for j=1:gr-1
    for i=1:y1
        matrizpot(i,j)=u(i,j+1);
    end
end
matrizpot;
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial(i,j)=matrizpot(i,j);
    end
    solucion=matrizppal\vectorpotencial';
end
matriz_de_coeficientes=solucion';
for i=1:y1
    jotaANODOTERM(i)= - matriz_de_coeficientes(i,grado_polin)/ro;
    sobrepotencialANODOTERM(i)=ba*log(jotaANODOTERM(i)/j0a);
    fis_nuevo_ANODOTERM(i)=Ea-sobrepotencialANODOTERM(i);
end

```

```

jotaANODOTERM';

sobrepotencialANODOTERM';

fis_nuevo_ANODOTERM';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en ANODO TERMINAL:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaANODOTERM')
%disp('-----')
for j=2:gr-1
    for i=1:y1
        matrizpot_tempo(i,j)=u(i,j+1);
    end
end
matrizpot_tempo;
for i=1:y1
    for j=1
        matrizpot_tempo(i,j)=fis_nuevo_ANODOTERM(i);
    end
end
matrizpot2=matrizpot_tempo;
for j=1:gr-1
    colx2(j)=0;
end
for j=2:gr-1
    colx2(j)=colx2(j)+j*h;
end
colx2;
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal2(i,j)=colx2(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
end

```

```

matrizppal2;

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial2(i,j)=matrizpot2(i,j);
    end
    solucion2=matrizppal2\vectorpotencial2';
end

matriz_de_coeficientes2=solucion2';

polinomioANODOTERM=zeros(y1,1);

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioANODOTERM(i) = polinomioANODOTERM(i) +
matriz_de_coeficientes2(i,j)* h^(grado_polin-(j-1));
    end
end

polinomioANODOTERM;

for j=(xB-1-grado_polin):xB-1
    colx3(j-(xB-gr))=h*(j-1);
end

colx3;

for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal3(i,j)=colx3(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

matrizppal3;

for j=(xB-1-grado_polin):xB-1
    for i=1:y1
        matrizpot3(i,j-(xB-gr))=u(i,j);
    end
end

```

```

end

matrizpot3;

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial3(i,j)=matrizpot3(i,j);
    end
    solucion3=matrizppal3\vectorpotencial3';
end

vectorpotencial3;

matriz_de_coeficientes3=solucion3';

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOBIP(i)=0;
    end
end

jotaCATODOBIP';

for i=1:y1
    jotaCATODOBIP(i)=0;
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOBIP(i)=jotaCATODOBIP(i)+(gr-1-j)*
matriz_de_coeficientes3(i,j)*(xB*h-h)^(grado_polin-j);
    end
    jotaCATODOBIP(i)=-jotaCATODOBIP(i)/ro;
    sobrepotencialCATODOBIP(i)=bc*log(jotaCATODOBIP(i)/j0c);
    fis_nuevo_CATODOBIP(i)=(ExB+sobrepotencialCATODOBIP(i));
end

jotaCATODOBIP';

sobrepotencialCATODOBIP';

fis_nuevo_CATODOBIP';

```

```

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en CATODO BIPOLAR:')

%fprintf('%16.12f\n',jotaCATODOBIP')

%disp('-----')

for j=((xB-1)-grado_polin):(xB-1)

    for i=1:y1

        matrizpot4(i,j-(xB-gr))=u(i,j);

    end

end

matrizpot4;

fis_nuevo_CATODOBIP';

for i=1:y1

    for j=gr-1

        matrizpot4(i,j)=fis_nuevo_CATODOBIP(i);

    end

end

matrizpot4;

colx4=colx3;

for j=gr-1

    colx4(j)=xB*h-h;%(xB/10)-h;

end

colx4;

for j=1:gr-1

    for i=1:gr-1

        matrizppal4(i,j)=colx4(i)^(grado_polin-(j-1));

    end

end

matrizppal4;

for i=1:y1

    for j=1:gr-1

```

```

        vectorpotencial4(i,j)=matrizpot4(i,j);
    end

    solucion4=matrizppal4\vectorpotencial4';
end
vectorpotencial4;
matriz_de_coeficientes4=solucion4';
polinomioCATODOBIP=zeros(y1,1);
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioCATODOBIP(i) = polinomioCATODOBIP(i) +
matriz_de_coeficientes4(i,j)*((xB-2)*h)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
polinomioCATODOBIP;

%ANODO BIPOLAR
for j=1:gr-1
    colx5(j)=(xB-1)*h;
end
colx5;
for j=1:gr-1
    colx5(j)=colx5(j)+j*h;
end
colx5;
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal5(i,j)=colx5(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal5;
for j=1:grado_polin+1

```

```

for i=1:y1
    matrizpot5(i,j)=u(i,j+xB);
end
end
matrizpot5;
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial5(i,j)=matrizpot5(i,j);
    end
    solucion5=matrizppal5\vectorpotencial5';
end
vectorpotencial5;
matriz_de_coeficientes5=solucion5';
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaANODOBIP(i)=0;
    end
end
jotaANODOBIP';
for i=1:y1
    jotaANODOBIP(i)=0;
    for j=1:gr-1
        jotaANODOBIP(i)=jotaANODOBIP(i)+(gr-1-j)*
matriz_de_coeficientes5(i,j)*(xB*h-h)^(grado_polin-j);
    end
    jotaANODOBIP(i)=-jotaANODOBIP(i)/ro;
    sobrepotencialANODOBIP(i)=ba*log(jotaANODOBIP(i)/j0a);
    fis_nuevo_ANODOBIP(i)=(ExB-sobrepotencialANODOBIP(i));
end
jotaANODOBIP';
sobrepotencialANODOBIP';

```

```

fis_nuevo_ANODOBIP';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en ANODO BIPOLAR:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaANODOBIP')
%disp('-----')
for j=1:grado_polin+1
    for i=1:y1
        matrizpot6(i,j)=u(i,j+xB);
    end
end
matrizpot6;
fis_nuevo_ANODOBIP';
for i=1:y1
    for j=1
        matrizpot6(i,j)=fis_nuevo_ANODOBIP(i);
    end
end
matrizpot5;
colx6=colx5;
for j=1
    colx6(j)=xB*h-h;%(xB/10)-h;
end
colx6;
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal6(i,j)=colx6(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal6;

for i=1:y1

```

```

for j=1:gr-1
    vectorpotencial6(i,j)=matrizpot6(i,j);
end
solucion6=matrizppal6\vectorpotencial6';
end
vectorpotencial6;
matriz_de_coeficientes6=solucion6';
polinomioANODOBIP=zeros(y1,1);

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioANODOBIP(i)= polinomioANODOBIP(i)+
matriz_de_coeficientes6(i,j)*(xB*h)^(grado_polin-(j-1));%(xB)/10
    end
end
polinomioANODOBIP;

%CATODO TERMINAL
for j=(m-grado_polin):m
    colx7(j-(m+1-gr))=h*(j-1);
end
colx7;

for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal7(i,j)=colx7(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal7;

for j=(m-grado_polin):m

```

```

for i=1:y1
    matrizpot7(i,j-(m+1-gr))=u(i,j);
end
end
matrizpot7;
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial7(i,j)=matrizpot7(i,j);
    end
    solucion7=matrizppal7\vectorpotencial7';
end
vectorpotencial7;
matriz_de_coeficientes7=solucion7';

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOTER(i)=0;
    end
end
jotaCATODOTER';

for i=1:y1
    jotaCATODOTER(i)=0;
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOTER(i)=jotaCATODOTER(i)+(gr-1-j)*
matriz_de_coeficientes7(i,j)*(m*h)^(grado_polin-j);%(m/10)
    end
    jotaCATODOTER(i)=-jotaCATODOTER(i)/ro;
    sobrepotencialCATODOTER(i)=bc*log(jotaCATODOTER(i)/j0c);
    fis_nuevo_CATODOTER(i)=(sobrepotencialCATODOTER(i)-Ec);
end

```

```

jotaCATODOTER';

sobrepotencialCATODOTER';

fis_nuevo_CATODOTER';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en CATODO TERMINAL:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaCATODOTER')
%disp('-----')
for j=((m)-grado_polin):(m)
    for i=1:y1
        matrizpot8(i,j-(m+1-gr))=u(i,j);
    end
end
matrizpot8;
fis_nuevo_CATODOTER';

for i=1:y1
    for j=gr-1
        matrizpot8(i,j)=fis_nuevo_CATODOTER(i);
    end
end
matrizpot8;

colx8=colx7;
for j=gr-1
    colx8(j)=m*h;%(m/10);
end
colx8;

for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal8(i,j)=colx8(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

```

```

    end

end

matrizppal8;

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial8(i,j)=matrizpot8(i,j);
    end
    solucion8=matrizppal8\vectorpotencial8';
end

vectorpotencial8;

matriz_de_coeficientes8=solucion8';

polinomioCATODOTER=zeros(y1,1);

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioCATODOTER(i)= polinomioCATODOTER(i) +
matriz_de_coeficientes8(i,j)*(m*h-h)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

polinomioCATODOTER;

%disp('LOS VECTORES DENSIDADES DE CORRIENTE:')

%disp('  ANODO TERMINAL   CATODO BIPOLAR   ANODO BIPOLAR
CATODO TERMINAL')

%for i=1:y1
%   fprintf('%16.12f   %16.12f   %16.12f
%           %16.12f\n',jotaANODOTERM(i),jotaCATODOBIP(i),jotaANODOBIP(i),jot
aCATODOTER(i))
%end

%disp('-----')
```

```

%Guarda los vectores de jota primaria

archivoJotasPrimarias=fopen('JotasPrimarias.xls','w');

fprintf(archivoJotasPrimarias,'ANODO TERMINAL    CATODO BIPOLAR    ANODO
BIPOLAR    CATODO TERMINAL');

fprintf(archivoJotasPrimarias,' \n');

for i=1:y1

    fprintf(archivoJotasPrimarias,' %16.12f    %16.12f    %16.12f
    %16.12f',jotaANODOTERM(i),jotaCATODOBIP(i),jotaANODOBIP(i),
jotaCATODOTER(i));

    fprintf(archivoJotasPrimarias,' \n');

end

fclose(archivoJotasPrimarias);

%horal_2=clock;

%tiempol=horal_2-horal;

%disp('El tiempo de calculo fue ')

%disp('años    meses    dias    horas    min    segs:')

%fprintf('%4.2f\t',tiempol')

%fprintf('\n')

u2=u;

for i=1:y1

    for j=2

        u2(i,j)=polinomioANODOTERM(i);

    end

    for j=xB-1

        u2(i,j)=polinomioCATODOBIP(i);

    end

    for j=xB+1

        u2(i,j)=polinomioANODOBIP(i);

    end

    for j=m

```

```

        u2(i,j)=polinomioCATODOTER(i);
    end
end

u2;
u3=u2;
for j=1
    for i=1:y1
        error_jotaANODOTERM(i)=100;
        error_jotaCATODOBIP(i)=100;
        error_jotaANODOBIP(i)=100;
        error_jotaCATODOTER(i)=100;
    end
end
while max(error_jotaANODOBIP)>toleranciajota

    cuenta2=0;
    error_porcentual2=1;
    vector_err_max2=[error_porcentual2];
    fprintf(' CALCULANDO DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL SECUNDARIA \n')
    fprintf(' ----- \n')
    while error_porcentual2 > tolerancia
        cuenta2=cuenta2+1;
        v3=u3;

        % Conducto horizontal
        for j=x1+1:xB
            for i=y2+1:n
                u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
            end
        end
    end
end

```

```

for j=xB:x4-1
    for i=y2+1:n
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
end

%Pared externa de conducto horizontal
for i=n+1
    for j=x1+1:x4-1
        u3(i,j)=(2*v3(i-1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end
end

%Pared interna de conducto horizontal
for i=y2
    for j=x2+1:x3-1
        u3(i,j)=(2*v3(i+1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end
end

%Conducto vertical
for i=y1:n
    for j=(x1+1):(x2-1)
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
    for j=(x3+1):(x4-1)
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
end

for i=y1+1:n

```

```

%Primer pared externa vertical

for j=x1
    u3(i,j)=(2*v3(i,j+1)+v3(i-1,j)+v3(i+1,j))/4;
end

%Segunda pared externa vertical

for j=x4
    u3(i,j)=(2*v3(i,j-1)+v3(i-1,j)+v3(i+1,j))/4;
end

end

for i=y1+1:y2-1

    %Primer pared interna vertical

    for j=x2
        u3(i,j)=(2*v3(i,j-1)+v3(i-1,j)+v3(i+1,j))/4;
    end

    %Segunda pared interna vertical

    for j=x3
        u3(i,j)=(2*v3(i,j+1)+v3(i-1,j)+v3(i+1,j))/4;
    end

end

end

%Espacio interelectrodo %(esto cambia frente a la primaria)

for i=2:y1-1

    for j=3:xB-2
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end

    for j=xB+2:m-1
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end

end

end

```

```

%Pared aislada superior

for i=1
    for j=3:xB-2
        u3(i,j)=(2*v3(i+1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end

    for j=xB+2:m-1
        u3(i,j)=(2*v3(i+1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
end

%Pared inferior del reactor

for i=y1
    for j=3:x1-1
        u3(i,j)=(2*v3(i-1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end

    for j=x2+1:xB-2
        u3(i,j)=(2*v3(i-1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end

    for j=xB+2:x3-1
        u3(i,j)=(2*v3(i-1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end

    for j=x4+1:m-1
        u3(i,j)=(2*v3(i-1,j)+v3(i,j-1)+v3(i,j+1))/4;
    end
end

%Vertice exterior izquierdo

for j=x1
    for i=n+1
        u3(i,j)=(2*v3(i,j+1)+2*v3(i-1,j))/4;
    end
end

```

```

    end

end

%Vertice exterior derecho

for j=x4
    for i=n+1
        u3(i,j)=(2*v3(i,j-1)+2*v3(i-1,j))/4;
    end
end

for i=y1
    for j=x1
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
    for j=x2
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
    for j=x3
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
    for j=x4
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
end

for i=y2
    for j=x2
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
    for j=x3
        u3(i,j)=(v3(i+1,j)+v3(i-1,j)+v3(i,j+1)+v3(i,j-1))/4;
    end
end

end

```

```

%Test de error
for j=1:m+1
    for i=1:n+1
        if u3(i,j)> 0
            error2(i,j)=100*abs((u3(i,j)-v3(i,j))/v3(i,j));
        end
    end
end

error_porcentual2=max(max(error2(:,:)));
vector_err_max2=[vector_err_max2 error_porcentual2];
fprintf('    %2d    %14.16f    \n',cuenta,error_porcentual)
end % de while error_porcentual2

disp('El número de iteraciones hasta llegar a la tolerancia deseada
en el calculo de POTENCIAL, fue:')
fprintf('%4.0f\n',cuenta2)
disp('')
disp('El error % MAXIMO entre la ultima iteracion y la anterior en
el calculo de POTENCIAL, fue:')
fprintf('%12.4e\n',error_porcentual2)

%ANODO TERMINAL

%Calcula la matriz de los potenciales a usar para el polinomio
interpolante

%Arma la columna de x
for j=1:gr-1
    colxn(j)=0;
end

```

```

for j=1:gr-1
    colxn(j)=colxn(j)+j*h;% esta es la columna de x
end
colxn;

%Calcula la matriz principal de x a usar en la solución
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppaln(i,j)=colxn(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppaln;

%Extrae del reactor las columnas de potenciales a usar
for j=1:gr-1
    for i=1:y1
        matrizpotn(i,j)=u3(i,j+1);
    end
end
matrizpotn;

%Calcula los coeficiente del polinomio extrapolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencialn(i,j)=matrizpotn(i,j);
    end
    solucionn=matrizppaln\vectorpotencialn';
end
matriz_de_coeficientesn=solucionn';

%Calcula las j en anodo terminal

```

```

for i=1:y1
    jotaANODOTERMn(i)= - matriz_de_coeficientesn(i,grado_polin)/ro;
    sobrepotencialANODOTERMn(i)=ba*log(jotaANODOTERMn(i)/j0a);
    fis_nuevo_ANODOTERMn(i)=Ea-sobrepotencialANODOTERMn(i);
end
jotaANODOTERMn';
sobrepotencialANODOTERMn';
fis_nuevo_ANODOTERMn';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en ANODO TERMINALn:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaANODOTERMn')
%disp('-----')
%Arma la matriz de potenciales
for j=2:gr-1
    for i=1:y1
        matrizpot_tempon(i,j)=u3(i,j+1);
    end
end
matrizpot_tempon;

for i=1:y1
    for j=1
        matrizpot_tempon(i,j)=fis_nuevo_ANODOTERMn(i);
    end
end
matrizpot2n=matrizpot_tempon;

%Arma la columna de las x
for j=1:gr-1
    colx2n(j)=0;
end

```

```

for j=2:gr-1
    colx2n(j)=colx2n(j)+j*h;
end
colx2n;

%Arma la matriz principal con la columna de las x
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal2n(i,j)=colx2n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal2n;

%Calcula los coeficientes del nuevo polinomio interpolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial2n(i,j)=matrizpot2n(i,j);
    end
    solucion2n=matrizppal2n\vectorpotencial2n';
end
matriz_de_coeficientes2n=solucion2n';

%Evalua el polinomio en la 1º columna de solución anodo terminal
polinomioANODOTERMn=zeros(y1,1);
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioANODOTERMn(i) = polinomioANODOTERMn(i) +
matriz_de_coeficientes2n(i,j)*h^(grado_polin-(j-1));
    end
end
polinomioANODOTERMn;

```

```

%CATODO BIPOLAR

%Calcula la matriz de los potenciales a usar para el polinomio
interpolante

%Arma la columna de las x
for j=(xB-1-grado_polin):xB-1
    colx3n(j-(xB-gr))=h*(j-1);
end

colx3n;

%Calcula la matriz principal de las x a usar
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal3n(i,j)=colx3n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

matrizppal3n;

%Extrae del reactor las columnas de potenciales a usar
for j=(xB-1-grado_polin):xB-1
    for i=1:y1
        matrizpot3n(i,j-(xB-gr))=u3(i,j);
    end
end

matrizpot3n;

%Calcula los coeficiente del polinomio extrapolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial3n(i,j)=matrizpot3n(i,j);
    end
end

```

```

end

solucion3n=matrizppal3n\vectorpotencial3n';

end

vectorpotencial3n;

matriz_de_coeficientes3n=solucion3n';

%Calcula las j en catodo bipolar
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOBIPn(i)=0;
    end
end

jotaCATODOBIPn';

for i=1:y1
    jotaCATODOBIPn(i)=0;
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOBIPn(i)=jotaCATODOBIPn(i)+(gr-1-j)*
matriz_de_coeficientes3n(i,j)*(xB*h-h)^(grado_polin-j);
    end

    jotaCATODOBIPn(i)=-jotaCATODOBIPn(i)/ro;
    sobrepotencialCATODOBIPn(i)=bc*log(jotaCATODOBIPn(i)/j0c);
    fis_nuevo_CATODOBIPn(i)=(ExB+sobrepotencialCATODOBIPn(i));
end

jotaCATODOBIPn';

sobrepotencialCATODOBIPn';

fis_nuevo_CATODOBIPn';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en CATODO BIPOLARn:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaCATODOBIPn')
%disp('-----')

```

```

%Calcula el potencial de la columna de solución a reemplazar en el
reactor

%Arma la matriz de potenciales
for j=((xB-1)-grado_polin):(xB-1)
    for i=1:y1
        matrizpot4n(i,j-(xB-gr))=u3(i,j);
    end
end
matrizpot4n;
fis_nuevo_CATODOBIPn';

for i=1:y1
    for j=gr-1
        matrizpot4n(i,j)=fis_nuevo_CATODOBIPn(i);
    end
end
matrizpot4n;

%Arma el vector x
colx4n=colx3n;
for j=gr-1
    colx4n(j)=xB*h-h;%(xB/10)-h;
end
colx4n;

%Arma la matriz principal con la columna de las x
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal4n(i,j)=colx4n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

```

```

end

matrizppal4n;

%Calcula los coeficientes del nuevo polinomio interpolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial4n(i,j)=matrizpot4n(i,j);
    end
    solucion4n=matrizppal4n\vectorpotencial4n';
end

vectorpotencial4n;
matriz_de_coeficientes4n=solucion4n';

%Evalua el polinomio en la última columna de solución
polinomioCATODOBIPn=zeros(y1,1);
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioCATODOBIPn(i) = polinomioCATODOBIPn(i) +
matriz_de_coeficientes4n(i,j)*((xB-2)*h)^(grado_polin-(j-1));
    end
end

polinomioCATODOBIPn;

%ANODO BIPOLAR

%Calcula la matriz de los potenciales a usar para el polinomio
interpolante

%Arma la columna de las x
for j=1:gr-1
    colx5n(j)=(xB-1)*h;
end

colx5n;

```

```

for j=1:gr-1
    colx5n(j)=colx5n(j)+j*h;
end
colx5n;

%Calcula la matriz principal de los x a usar en la solución
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal5n(i,j)=colx5n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal5n;

%Extrae del reactor las columnas de potenciales a usar
for j=1:grado_polin+1
    for i=1:y1
        matrizpot5n(i,j)=u3(i,j+xB);
    end
end
matrizpot5n;

%Calcula los coeficiente del polinomio extrapolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial5n(i,j)=matrizpot5n(i,j);
    end
    solucion5n=matrizppal5n\vectorpotencial5n';
end
vectorpotencial5n;
matriz_de_coeficientes5n=solucion5n';

```

```

%Calcula las j en anodo bipolar

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaANODOBIPn(i)=0;
    end
end

jotaANODOBIPn';

for i=1:y1
    jotaANODOBIPn(i)=0;

    for j=1:gr-1
        jotaANODOBIPn(i)= jotaANODOBIPn(i)+ (gr-1-j) *
matriz_de_coeficientes5n(i,j)*(xB*h-h)^(grado_polin-j);
    end

    jotaANODOBIPn(i)=-jotaANODOBIPn(i)/ro;

    sobrepotencialANODOBIPn(i)=ba*log(jotaANODOBIPn(i)/j0a);

    fis_nuevo_ANODOBIPn(i)=(ExB-sobrepotencialANODOBIPn(i));
end

jotaANODOBIPn';

sobrepotencialANODOBIPn';

fis_nuevo_ANODOBIPn';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en ANODO BIPOLARn:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaANODOBIPn')
%disp('-----')

%Calcula el potencial de la columna de solución a reemplazar en el
reactor

%Arma la matriz de potenciales

for j=1:grado_polin+1

```

```

    for i=1:y1
        matrizpot6n(i,j)=u3(i,j+xB);
    end
end
matrizpot6n;
fis_nuevo_ANODOBIPn';

for i=1:y1
    for j=1
        matrizpot6n(i,j)=fis_nuevo_ANODOBIPn(i);
    end
end
matrizpot5n;

%Arma el vector x
colx6n=colx5n;
for j=1
    colx6n(j)=xB*h-h;%(xB/10)-h;(xB/10)-h;
end
colx6n;

%Arma la matriz principal con la columna de las x
for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal6n(i,j)=colx6n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal6n;

%Calcula los coeficientes del nuevo polinomio interpolante
for i=1:y1

```

```

    for j=1:gr-1
        vectorpotencial6n(i,j)=matrizpot6n(i,j);
    end
    solucion6n=matrizppal6n\vectorpotencial6n';
end
vectorpotencial6n;
matriz_de_coeficientes6n=solucion6n';

%Evalua el polinomio en la primer columna de solución
polinomioANODOBIPn=zeros(y1,1);
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioANODOBIPn(i) = polinomioANODOBIPn(i) +
matriz_de_coeficientes6n(i,j)*(xB*h)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
polinomioANODOBIPn;

%CATODO TERMINAL

%Calcula la matriz de los potenciales a usar para el polinomio
interpolante

%Arma la columna de las x
for j=(m-grado_polin):m
    colx7n(j-(m+1-gr))=h*(j-1);
end
colx7n;

%Calcula la matriz principal de las x que voy a usar en la solución
for j=1:gr-1

```

```

    for i=1:gr-1
        matrizppal7n(i,j)=colx7n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal7n;

%Extrae del reactor las columnas de potenciales a usar
for j=(m-grado_polin):m
    for i=1:y1
        matrizpot7n(i,j-(m+1-gr))=u3(i,j);
    end
end
matrizpot7n;

%Calcula los coeficiente del polinomio extrapolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial7n(i,j)=matrizpot7n(i,j);
    end
    solucion7n=matrizppal7n\vectorpotencial7n';
end
vectorpotencial7n;
matriz_de_coeficientes7n=solucion7n';

%Calcula las j en catodo terminal
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOTERn(i)=0;
    end
end
jotaCATODOTERn';

```

```

for i=1:y1
    jotaCATODOTERn(i)=0;
    for j=1:gr-1
        jotaCATODOTERn(i)= jotaCATODOTERn(i)+ (gr-1-j) *
matriz_de_coeficientes7n(i,j)*(m*h)^(grado_polin-j);
    end
    jotaCATODOTERn(i)=-jotaCATODOTERn(i)/ro;
    sobrepotencialCATODOTERn(i)=bc*log(jotaCATODOTERn(i)/j0c);
    fis_nuevo_CATODOTERn(i)=(sobrepotencialCATODOTERn(i)-Ec);
end
jotaCATODOTERn';
sobrepotencialCATODOTERn';
fis_nuevo_CATODOTERn';

%disp('El vector DENSIDAD DE CORRIENTE en CATODO TERMINAL:')
%fprintf('%16.12f\n',jotaCATODOTER')
%disp('-----')

%Calcula el potencial de la columna de solución a reemplazar en el
reactor

%Arma la matriz de potenciales con la ultima columna
for j=((m)-grado_polin):(m)
    for i=1:y1
        matrizpot8n(i,j-(m+1-gr))=u3(i,j);
    end
end
matrizpot8n;
fis_nuevo_CATODOTERn';

for i=1:y1

```

```

    for j=gr-1
        matrizpot8n(i,j)=fis_nuevo_CATODOTERn(i);
    end
end
matrizpot8n;

%Arma el vector x
colx8n=colx7n;
for j=gr-1
    colx8n(j)=m*h;%(m/10);(m/10);
end
colx8n;

for j=1:gr-1
    for i=1:gr-1
        matrizppal8n(i,j)=colx8n(i)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
matrizppal8n;

%Calcula los coeficientes del nuevo polinomio interpolante
for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        vectorpotencial8n(i,j)=matrizpot8n(i,j);
    end
    solucion8n=matrizppal8n\vectorpotencial8n';
end
vectorpotencial8n;
matriz_de_coeficientes8n=solucion8n';

%Evalua el polinomio en la última columna de solución

```

```

polinomioCATODOTERn=zeros(y1,1);

for i=1:y1
    for j=1:gr-1
        polinomioCATODOTERn(i) = polinomioCATODOTERn(i) +
matriz_de_coeficientes8n(i,j)*(m*h-h)^(grado_polin-(j-1));
    end
end
polinomioCATODOTERn;

%Atenua las columnas de potencial calculadas anteriormente

for i=1:y1
    polinomioANODOTERMnAT(i) = polinomioANODOTERM(i) + At *
(polinomioANODOTERMn(i)-polinomioANODOTERM(i));
    polinomioCATODOBIPnAT(i) = polinomioCATODOBIP(i) + At *
(polinomioCATODOBIPn(i)-polinomioCATODOBIP(i));
    polinomioANODOBIPnAT(i) = polinomioANODOBIP(i) + At *
(polinomioANODOBIPn(i)-polinomioANODOBIP(i));
    polinomioCATODOTERnAT(i) = polinomioCATODOTER(i) + At *
(polinomioCATODOTERn(i)-polinomioCATODOTER(i));
end

%Reemplaza las columnas de potencial de solución calculadas
anteriormente
u4=u3;
for i=1:y1
    for j=2
        u4(i,j)=polinomioANODOTERMnAT(i);
    end
    for j=xB-1
        u4(i,j)=polinomioCATODOBIPnAT(i);

```

```

end

for j=xB+1
    u4(i,j)=polinomioANODOBIPnAT(i);
end

for j=m
    u4(i,j)=polinomioCATODOTERnAT(i);
end

end

u4;

%disp('LOS VECTORES DENSIDADES DE CORRIENTE:')

%disp(' ANODO TERMINALn      CATODO BIPOLARn      ANODO BIPOLARn
CATODO TERMINALn')

%for i=1:y1
%    fprintf('%16.12f %16.12f      %16.12f
%16.12f\n',jotaANODOTERMn(i),jotaCATODOBIPn(i),jotaANODOBIPn(i),
jotaCATODOTERn(i))
%end

%disp('-----')

%calcula del error de j (se elijo el anodico porque es el más
sensible)

for i=1:y1
    error_jotaANODOTERM(i)=100*abs((jotaANODOTERM(i)-
jotaANODOTERMn(i))/jotaANODOTERM(i));
    error_jotaCATODOBIP(i)=100*abs((jotaCATODOBIP(i)-
jotaCATODOBIPn(i))/jotaCATODOBIP(i));
    error_jotaANODOBIP(i)=100*abs((jotaANODOBIP(i)-
jotaANODOBIPn(i))/jotaANODOBIP(i));

```

Apéndices del Capítulo 3

```
error_jotaCATODOTER(i)=100*abs((jotaCATODOTER(i)-
jotaCATODOTERn(i))/jotaCATODOTER(i));
end

disp('El error % max. en los vectores de jota es:');
disp('  Anodo Terminal      Catodo Bipolar      Anodo Bipolar
Catodo Terminal')
fprintf('%16.5f      %16.5f      %16.5f      %16.5f\n',
max(error_jotaANODOTERM), max(error_jotaCATODOBIP),
max(error_jotaANODOBIP), max(error_jotaCATODOTER))

u3=u4;
for i=1:y1
    jotaANODOTERM(i)=jotaANODOTERMn(i);
    jotaCATODOBIP(i)=jotaCATODOBIPn(i);
    jotaANODOBIP(i)=jotaANODOBIPn(i);
    jotaCATODOTER(i)=jotaCATODOTERn(i);
end

for i=1:y1
    polinomioANODOTERM(i)=polinomioANODOTERMnAT(i);
    polinomioCATODOBIP(i)=polinomioCATODOBIPnAT(i);
    polinomioANODOBIP(i)=polinomioANODOBIPnAT(i);
    polinomioCATODOTER(i)=polinomioCATODOTERnAT(i);
end

CorrienteAnodoTerm=mean(jotaANODOTERM)*L*Alto_Solucion;
CorrienteCatodoTerm=mean(jotaCATODOTER)*L*Alto_Solucion;
CorrienteCatodoBip=mean(jotaCATODOBIP)*L*Alto_Solucion;
CorrienteAnodoBip=mean(jotaANODOBIP)*L*Alto_Solucion;
```

Apéndices del Capítulo 3

```
disp('Las corriente (AMPERE) en cada electrodo son:');

disp('  Anodo Terminal      Catodo Bipolar      Anodo Bipolar
Catodo Terminal      ');

fprintf('%16.7f %16.7f %16.7f %16.7f\n', CorrienteAnodoTerm,
CorrienteCatodoBip,      CorrienteAnodoBip,      CorrienteCatodoTerm)

disp('-----')

end

CorrienteAnodoTerm=mean(jotaANODOTERM)*L*Alto_Solucion;
CorrienteCatodoTerm=mean(jotaCATODOTER)*L*Alto_Solucion;
CorrienteCatodoBip=mean(jotaCATODOBIP)*L*Alto_Solucion;
CorrienteAnodoBip=mean(jotaANODOBIP)*L*Alto_Solucion;

disp('-----')
disp('FIN DEL PROGRAMA')
disp('-----')
disp('Las corriente (AMPERE) en cada electrodo son:');
disp('-----');
disp('  Anodo Terminal      Catodo Bipolar      Anodo Bipolar
Catodo Terminal      ');
fprintf('%16.7f %16.7f %16.7f %16.7f\n', CorrienteAnodoTerm,
CorrienteCatodoBip,      CorrienteAnodoBip,      CorrienteCatodoTerm)

hora2=clock;
tiempo=hora2-hora1;
disp('El tiempo de calculo fue ')
disp('años      meses      dias      horas      min      segs:')
fprintf('%4.2f\t',tiempo)
fprintf('\n')
```

Apéndices del Capítulo 3

```
%Guarda los vectores de jota Secundaria

archivoJotasSecundarias=fopen('JotasSecundarias.xls','w');

fprintf(archivoJotasSecundarias,'ANODO TERMINALCATODO BIPOLAR    ANODO
BIPOLAR    CATODO TERMINAL');

fprintf(archivoJotasSecundarias,' \n');

for i=1:y1

    fprintf(archivoJotasSecundarias,' %16.12f    %16.12f    %16.12f
    %16.12f',jotaANODOTERMn(i), jotaCATODOBIPn(i), jotaANODOBIPn(i),
jotaCATODOTERN(i));

    fprintf(archivoJotasSecundarias,' \n');
end

fclose(archivoJotasSecundarias);

%Guarda los vectores de Sobrepotenciales

archivoSobrepotenciales=fopen('Sobrepotenciales.xls','w');

fprintf(archivoSobrepotenciales,'ANODO TERMINALCATODO BIPOLAR    ANODO
BIPOLAR    CATODO TERMINAL');

fprintf(archivoSobrepotenciales,' \n');

for i=1:y1

    fprintf(archivoSobrepotenciales,' %16.12f    %16.12f    %16.12f
    %16.12f',sobrepotencialANODOTERMn(i),
sobrepotencialCATODOBIPn(i), sobrepotencialANODOBIPn(i),
sobrepotencialCATODOTERN(i));

    fprintf(archivoSobrepotenciales,' \n');
end

fclose(archivoSobrepotenciales);

%Guarda un archivo con los potenciales de SECUNDARIA

archivoPotencialesSecundaria=fopen('PotencialesSecundaria.xls','w');

for i=1:n+1

    for j=1:m+1
```

```
fprintf(archivoPotencialesSecundaria, ' %12.8f', u4(i, j));  
  
end  
  
fprintf(archivoPotencialesSecundaria, ' \n');  
  
end  
  
fclose(archivoPotencialesSecundaria);  
  
fprintf('\n')  
  
  
  
disp('-----')  
  
disp('FIN DEL PROGRAMA')
```

Capítulo 4 – Determinación experimental

4.1) Distribución de corriente primaria

4.1.1) Equipo resistivo con un electrodo bipolar

Con el objetivo de determinar la distribución primaria de corriente, se fabricó un equipo resistivo de construcción modular. La fase solución de cada módulo fue simulada por una hoja de papel conductor (Pasco Scientific, PK 9025) montado sobre una plancha aislante y los electrodos fueron realizados con diez segmentos de cobre de 9.5 mm de ancho cada uno. Los segmentos fueron aislados eléctricamente entre ellos con una lámina de Teflón de aproximadamente 0.5 mm. Resistencias de aproximadamente 1Ω fueron intercaladas entre cada segmento y el alimentador de corriente a los terminales, y entre el lado catódico de un módulo y el anódico del siguiente en el electrodo bipolar, con el fin de determinar la distribución de corriente en los electrodos por medida de la caída óhmica en la correspondiente resistencia. Las mismas fueron previamente calibradas usando el método de las cuatro puntas [1]. Así, se alimentó la corriente por sus extremos, se midió la caída óhmica y se calculó la resistencia ajustando por mínimos cuadrados la pendiente de la recta $U-I$. Un esquema simplificado de la técnica usada para la calibración de las resistencias es informado en la Figura 4-1.

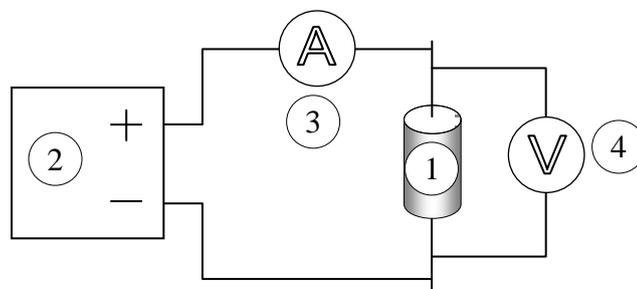


Figura 4-1: Esquema simplificado del método de las cuatro puntas utilizados para calibrar las resistencias de medida y las de by-pass. (1): Resistencia. (2): Fuente de corriente continua. (3): Amperímetro. (4): Voltímetro.

El espacio interelectrodo fue de 20 mm y el papel conductor como los segmentos de cobre fueron ajustados para darle al reactor una longitud de 100 mm. El espesor del papel conductor usado fue de 0.13 mm. Las entradas y salidas de electrolito fueron simuladas por sendas resistencias previamente calibradas ubicadas en la parte más angosta del papel conductor, por arriba y por debajo del equipo. La Figura 4-2 esquematiza el módulo empleado para los experimentos.

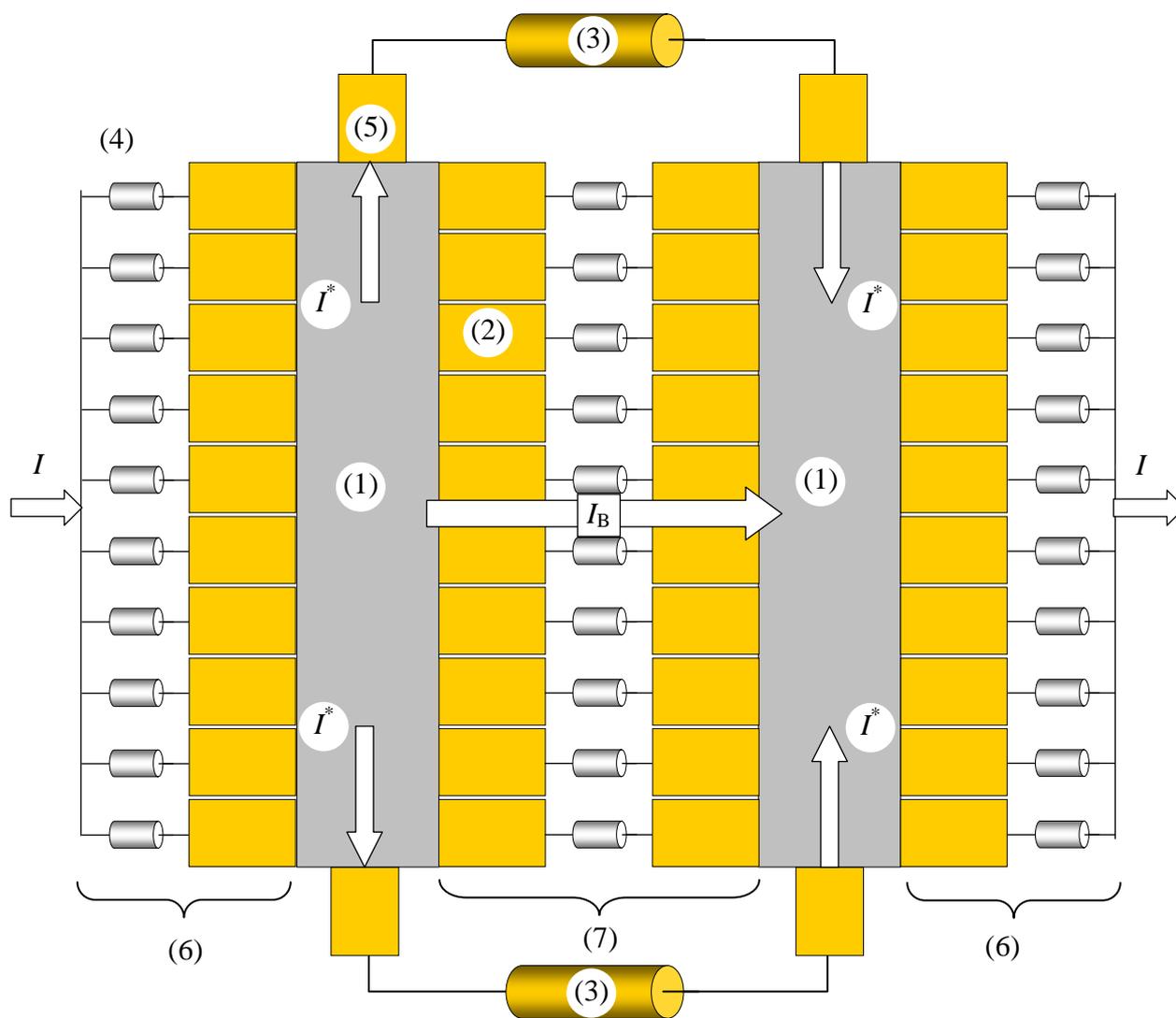


Figura 4-2: Esquema del arreglo experimental con un electrodo bipolar.
 (1): Papel conductor. (2): Electrodo segmentado. (3): Resistencia de by-pass. (4): Resistencias de lectura. (5): Contacto eléctrico. (6): Electrodo terminal. (7): Electrodo bipolar.

Especial atención ha sido puesta en minimizar las resistencias de contacto entre los segmentos y el papel conductor y en asegurar que todos los segmentos tomen información de una misma línea manteniendo constante la distancia interelectrodo. Así a cada segmento se le soldó en la cara a contactar con el papel conductor un alambre de cobre de 0.5 mm de diámetro y fue fijado a la base aislante por un tornillo pasante. La Figura 4-3 muestra esquemáticamente la disposición usada.

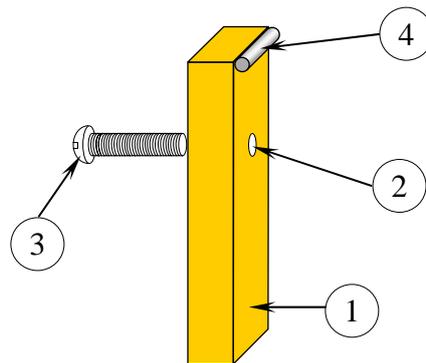


Figura 4-3: Esquema de los detalles de cada segmento que forman los electrodos. (1): Segmento de cobre. (2): Orificio pasante para la sujeción del segmento a la base aislante. (3) Tornillo de sujeción. (4): Alambre de cobre soldado para asegurar el contacto eléctrico.

El módulo resistivo fue conectado a una fuente de corriente continua, Protek de 5 A - 60 V. La Figura 4-4 esquematiza el arreglo experimental usado. Durante la realización de un experimento se hizo pasar una corriente constante y se midió la caída óhmica en cada una de las resistencias de medida. Para ello mediante llaves de accionamiento manual se seleccionó una resistencia y se la conectó a un registrador x-y Linseis LY 18100 para realizar la adquisición de los datos. Los puntos de suministro de corriente en los electrodos terminales fueron soldados en la parte media y en los extremos de los barrales, garantizando la uniformidad en la alimentación de corriente. Pese a que la distribución primaria no depende de la corriente aplicada, para cada resistencia de by-pass fueron realizadas experiencias para diferentes I con el objetivo de asegurar la reproducibilidad de los resultados.

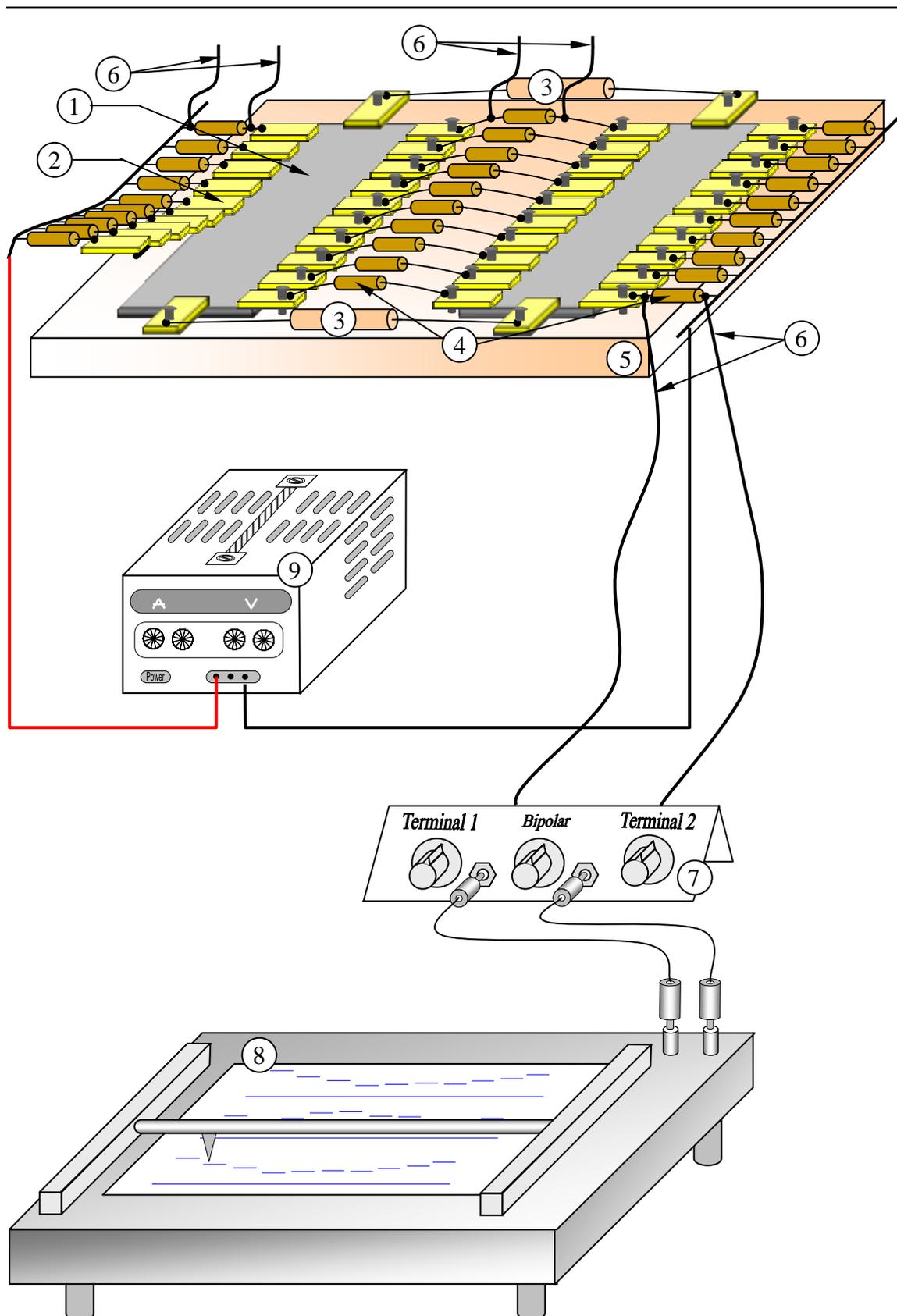


Figura 4-4: Equipo resistivo con un electrodo bipolar.
 (1): Papel conductor. (2): Electrodo segmentado de cobre. (3): Resistencia de by-pass.
 (4): Resistencias de medida. (5): Soporte aislante. (6): Conexión para medida. (7):
 Llaves selectoras. (8): Registrador. (9): Fuente.

4.1.2) Equipo resistivo con uno ó más electrodos bipolares

Con el objetivo de tener un mayor número de puntos de medida en los electrodos, incrementando la cantidad de segmentos, y de aumentar el número de electrodos bipolares se construyó un nuevo equipo resistivo. El elevado número de datos experimentales a recolectar generó la necesidad de incorporar un adquirente de datos. Este equipo fue dejado construir en forma especial para el trabajo, constituyendo un prototipo que consta de 96 entradas flotantes, sin modo común, con escalas de 3 mV, 30 mV y 300 mV. Está provisto de conexión para PC y software específico para el comando y transferencia de los datos a planillas de cálculo usuales.

Como en el caso anterior, el electrolito en cada unidad del reactor electroquímico bipolar fue simulado con un trozo de papel conductor, (Pasco Scientific, PK 9025) montado sobre un soporte aislante. Los electrodos fueron fabricados con quince segmentos de cobre de 6.1 mm de ancho aislados entre ellos mediante una lámina de Teflón de 0.5 mm de espesor, y fueron ubicados en los lados más largos del papel conductor y enfrentados entre ellos para conformar cada módulo del reactor. La longitud de electrodo simulada por los segmentos fue 100 mm y el espacio interelectrodo 21 mm. También en este caso se han tomado los cuidados correspondientes para minimizar las resistencias de contacto entre el papel conductor y los segmentos. Así, se utilizó en la interfase de cada electrodo una pintura coloidal de plata (Pasco Scientific, PK-9031B). Además, se dispuso por debajo de cada papel conductor un alambre de cobre de 0.5 mm de diámetro tensado a lo largo de cada electrodo con lo que se redujo el área de contacto entre ambas fases. La Figura 4-5 muestra esquemáticamente la implementación del método. De esta manera, la distribución de corriente en cada electrodo fue hallada midiendo la caída óhmica en resistencias calibradas, de aproximadamente 30 Ω , intercaladas entre cada segmento y

los alimentadores terminales de corriente, como así también entre los lados posteriores de los electrodos bipolares.

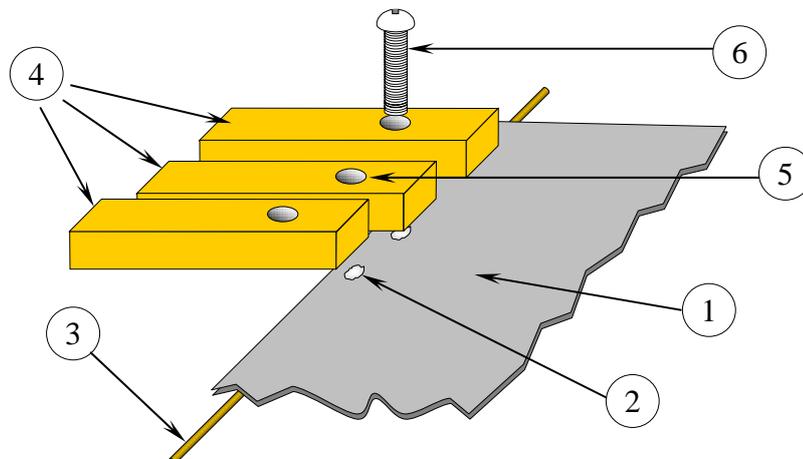


Figura 4-5: Detalle de la disposición de la pintura conductora y del conductor de cobre para reducir la resistencia de contacto. (1): Papel conductor. (2): Pintura de plata coloidal. (3): Conductor de cobre tensado en sus extremos. (4): Electrodo segmentado de cobre. (5): Orificio pasante para tornillo de sujeción. (6): Tornillo de sujeción.

Estas resistencias de medida son mayores a las usadas en el equipo previo y fueron adoptadas atendiendo a las características del adquisidor de datos. No obstante, tomando en consideración la resistencia del papel conductor, puede despreciarse el efecto de ellas sobre la distribución de corriente. Los conductos de by-pass fueron simulados con resistencias eléctricas conectadas sólo en la parte inferior de los módulos con el fin de representar la mitad de un reactor. De ese modo, se aprovecha la simetría del sistema para aumentar aún más los puntos de lectura. Es decir, en el equipo previo con 10 segmentos se representaba a todo el reactor mientras que ahora con 15 segmentos se simula la mitad de un reactor. Es necesario enfatizar que el número de segmentos no puede ser aumentado indefinidamente dado que ello disminuye la corriente por resistencia y dificulta la medición de la caída óhmica respectiva. La Figura 4-6 muestra esquemáticamente la disposición experimental del equipo armado.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

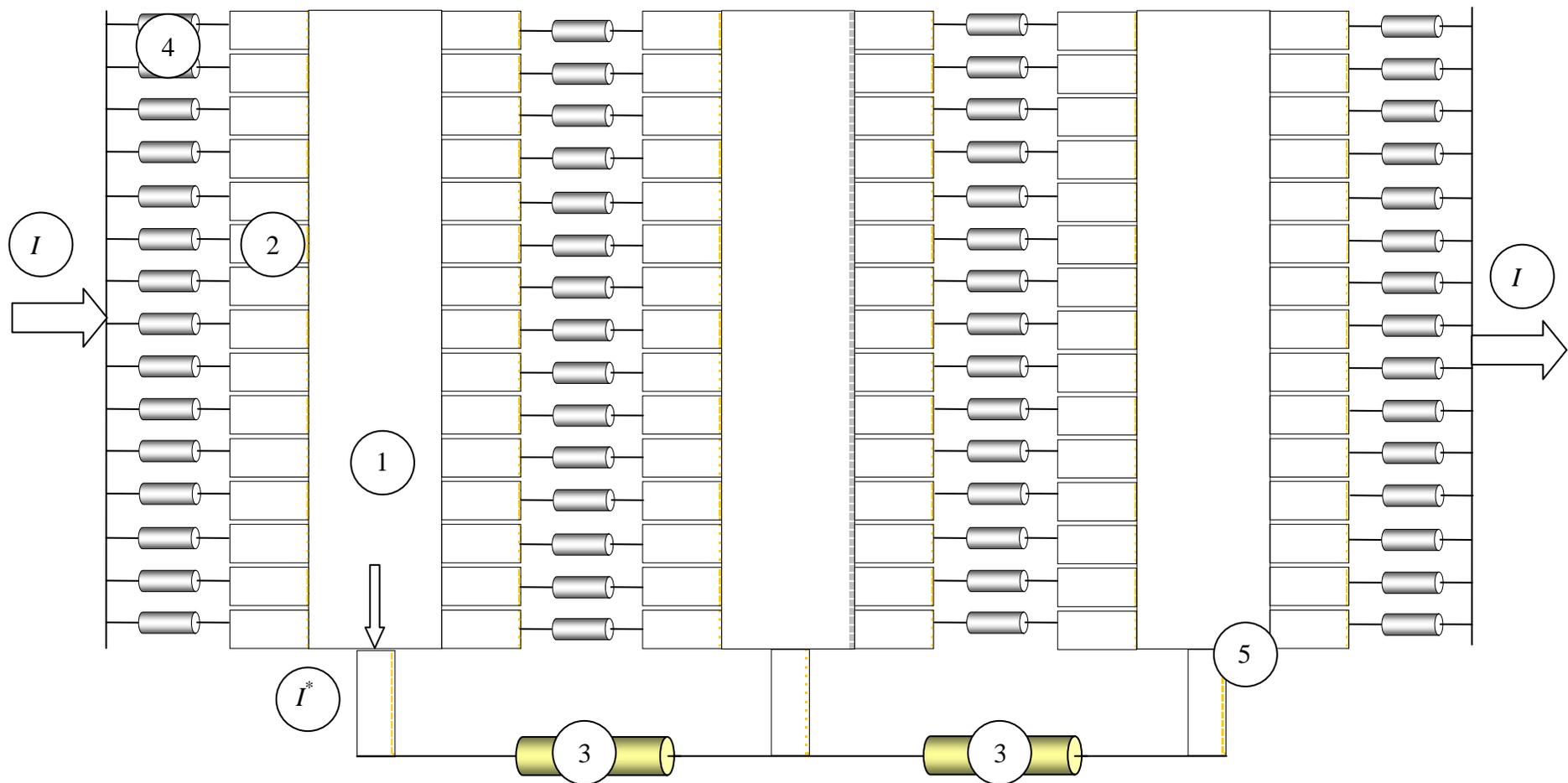


Figura 4-6: Vista esquemática del arreglo experimental.

(1): Papel conductor. (2): Electrodo segmentado. (3): Resistencias de by-pass. (4): Resistencia calibrada de medida. (5): Contacto eléctrico.

De igual manera que para el caso previo, la corriente fue alimentada desde una fuente continua, Protek de 5 A - 60 V y los puntos de alimentación de corriente en los terminales fueron hechos de forma de obtener uniformidad a lo largo de los electrodos. Para asegurar reproducibilidad de resultados se experimentó con varios valores de I para cada juego de resistencias de by-pass conectado. La Figura 4-7 muestra en forma esquemática la ubicación y conexión de los equipos.

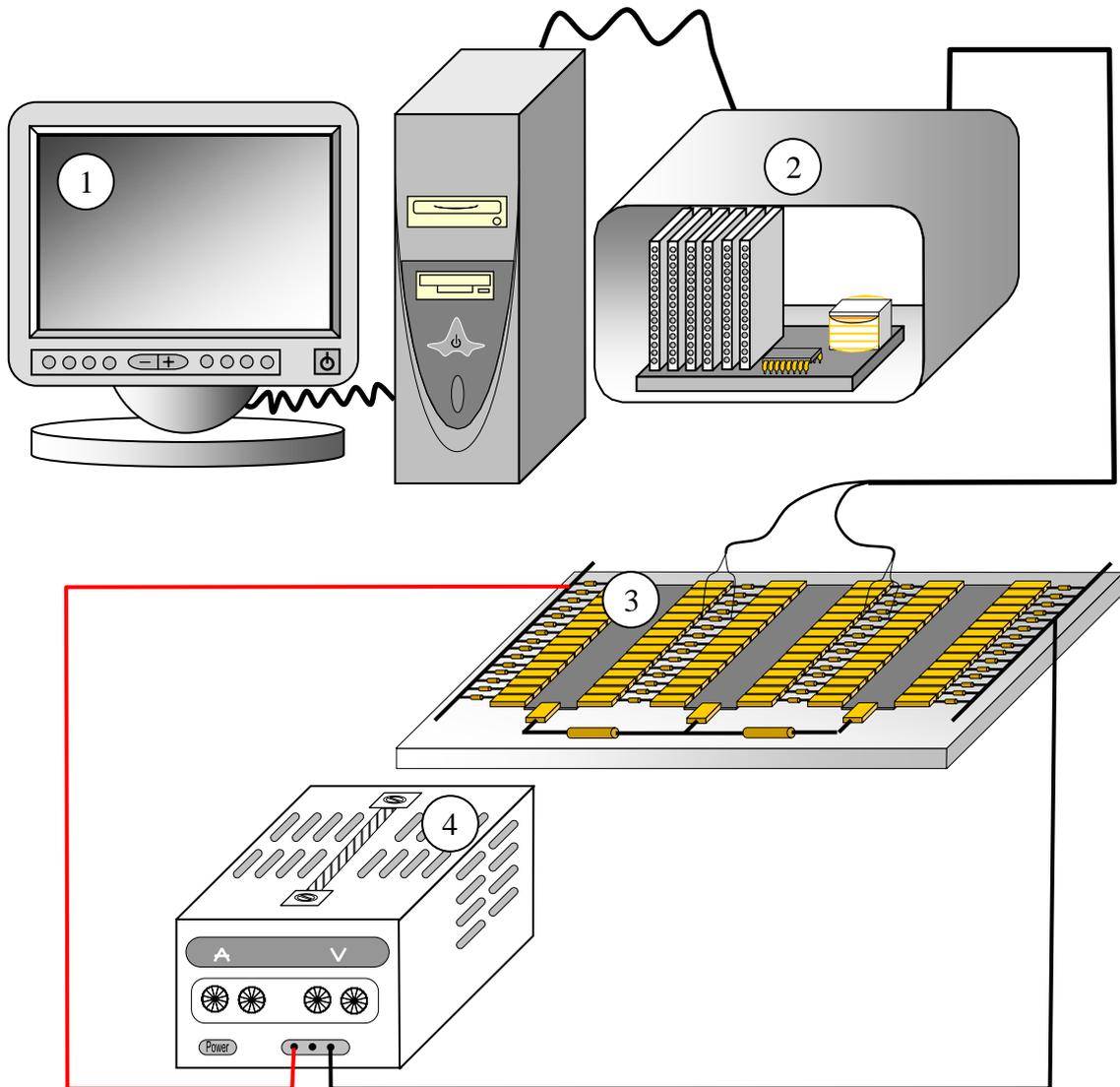


Figura 4-7: Detalle de la ubicación de los equipos para la determinación experimental de distribución primaria.

(1): Computadora. (2): Adquisidor de datos. (3): Equipo resistivo con dos electrodos bipolares. (4): Fuente de corriente continua.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

La fotografía enmarcada en la Figura 4-8 muestra los equipos montados en el laboratorio. El equipo resistivo está armado con dos electrodos bipolares.

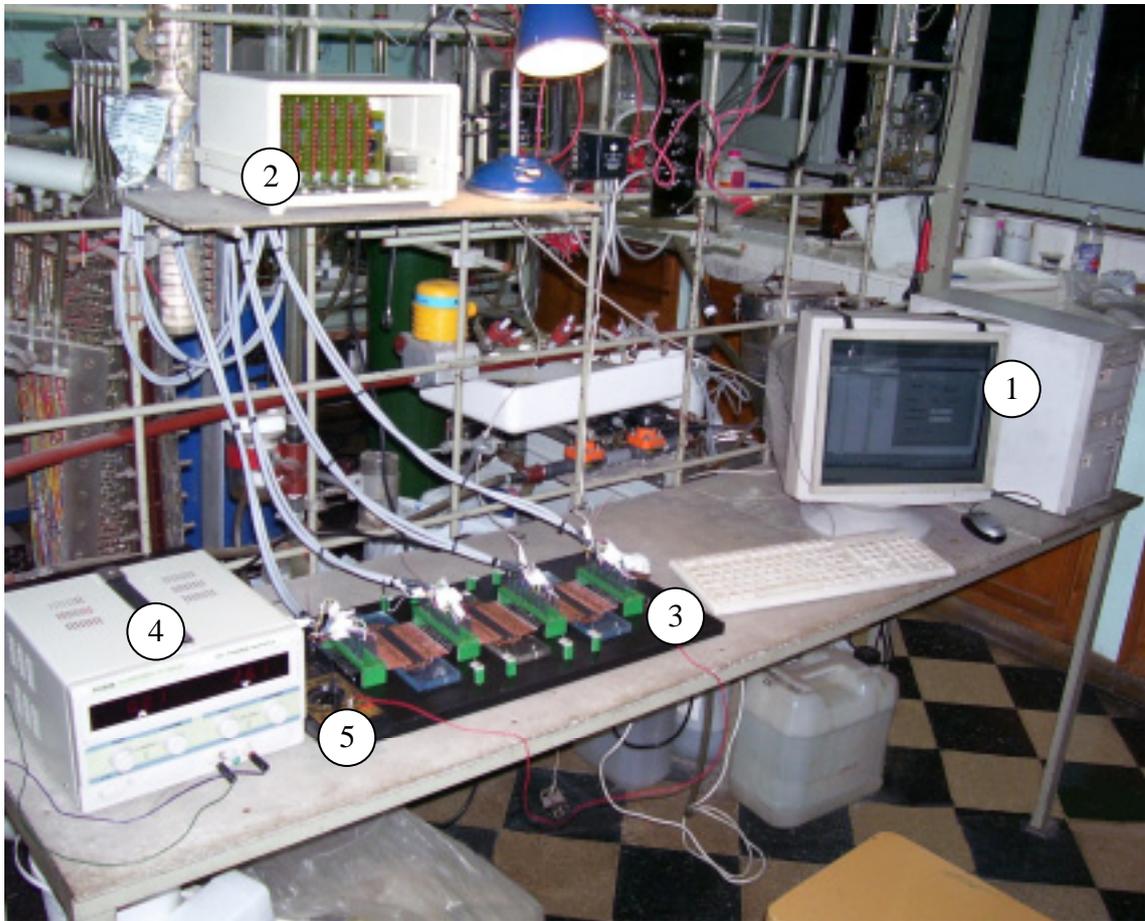


Figura 4-8: Fotografía mostrando el detalle de la conexión de los equipos para la determinación experimental de la distribución primaria.
(1): Computadora. (2): Adquisidor de datos. (3): Equipo resistivo con dos electrodos bipolares. (4): Fuente de corriente continua. (5): Voltímetro.

4.2) Distribución de corriente secundaria

Las determinaciones de distribución de corriente secundaria se realizaron empleando como reacciones test la electrólisis de agua desde soluciones de NaOH 1 M o 3 M, operando a una temperatura de 30 °C.

4.2.1) Reactor con electrolito estacionario

El equipo utilizado para la determinación experimental de la distribución de corriente secundaria fue armado en este laboratorio con placas de polietileno y estuvo compuesto por dos reactores no divididos conectados eléctricamente en serie como muestra esquemáticamente la Figura 4-9, constituyendo un sistema electroquímico con un electrodo bipolar. Por razones de simetría y para aumentar el número de determinaciones experimentales, sólo una mitad del reactor fue construido y de esta manera los conductos de entrada o salida de solución fueron simulados mediante un único tubo de Teflón, el cual interconecta el electrolito en el reactor. Los electrodos fueron fabricados con quince segmentos de níquel de 6.1 mm de ancho y 50 mm de alto, colocados en un molde y rigidizados con resina epoxi, Renlam M. Previamente, en la parte posterior de cada segmento fue soldado un conductor de cobre para poder realizar la conexión eléctrica con la resistencia de medida. Además, la cara descubierta que forma parte del reactor fue pulida con lija al agua para poner todos los segmentos en un mismo plano. La Figura 4-10 muestra esquemáticamente lo explicado. El espacio interelectrodo fue de 20 mm y los segmentos fueron cortados y ubicados de tal manera que el reactor resultó de 100 mm de largo.

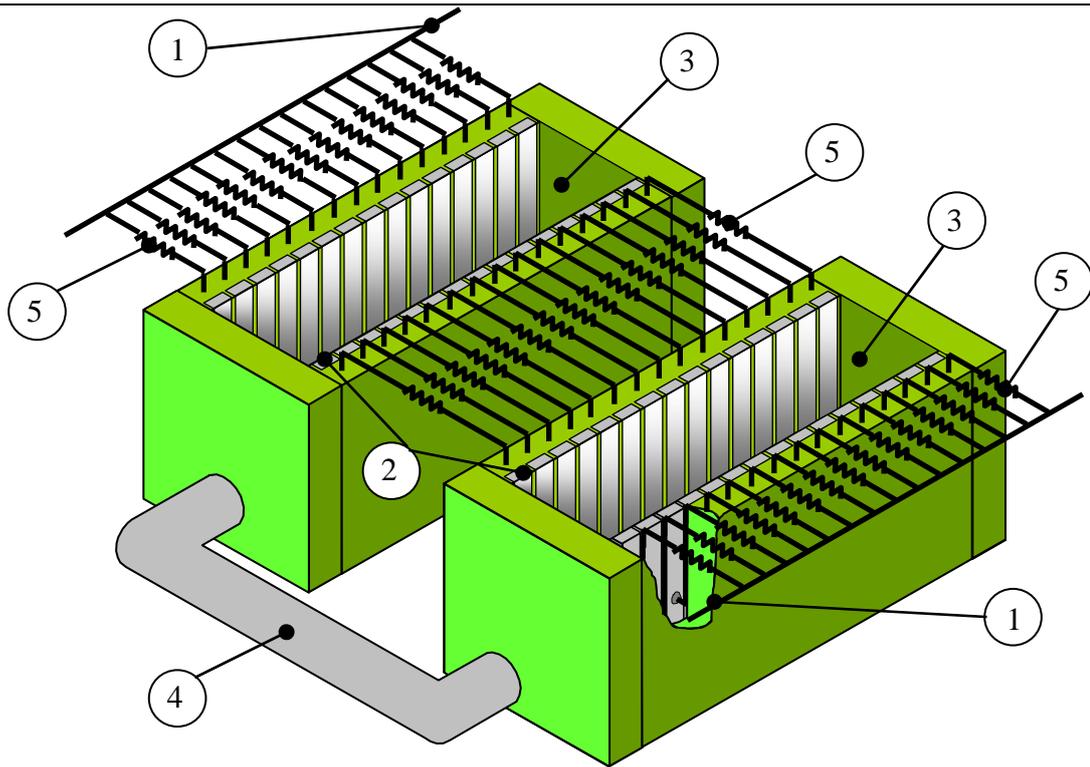


Figura 4-9: Representación esquemática de un reactor electroquímico con un electrodo bipolar y electrolito estacionario.

(1): Alimentador terminal de corriente. (2): Electrodo bipolar. (3): Espacio interelectrodo. (4): Conducto de entrada o salida de solución. (5): Resistencias calibradas de lectura.

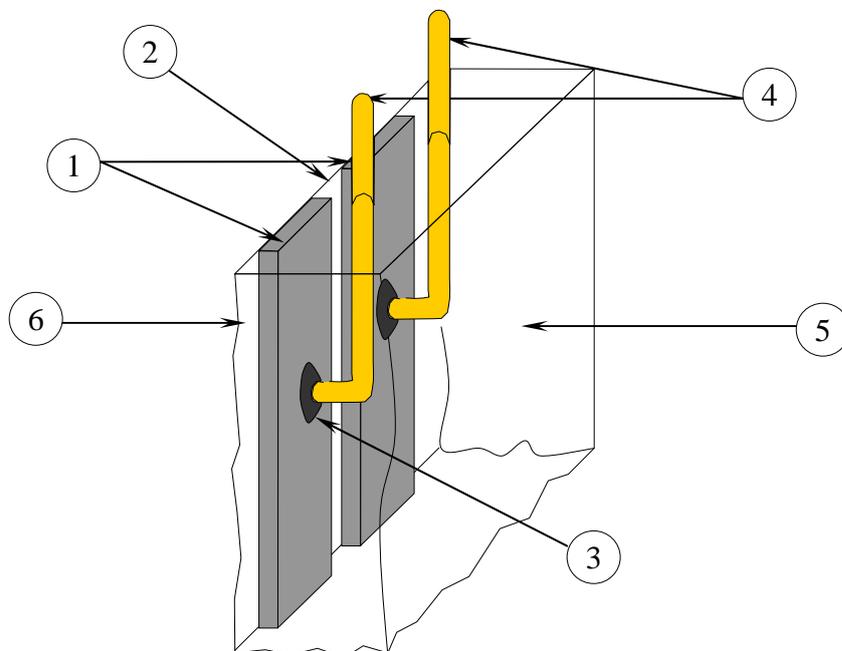


Figura 4-10: Corte de un electrodo usado para la determinación de distribución secundaria.

(1): Electrodo segmentado. (2): Espacio para aislar segmentos. (3): Soldadura de estaño. (4): Conductor de cobre para la conexión eléctrica. (5): Resina epoxi. (6): Cara pulida del electrodo.

Con el objetivo de investigar el efecto de la resistencia de by-pass sobre la distribución de corriente, fueron usados cuatro tipos de tubos de Teflón y dos diferentes concentraciones de electrolito. Para determinar el valor de las diferentes resistencias de by-pass se colocaron sendas mallas de acero inoxidable en los extremos de los tubos respectivos llenos con el electrolito. La resistencia de la solución entre las mallas se midió con un conductímetro de precisión, WTW LF-530. La Figura 4-11 esquematiza la disposición usada para estas determinaciones. La resistencia específica de las soluciones fue medida en experimentos adicionales.

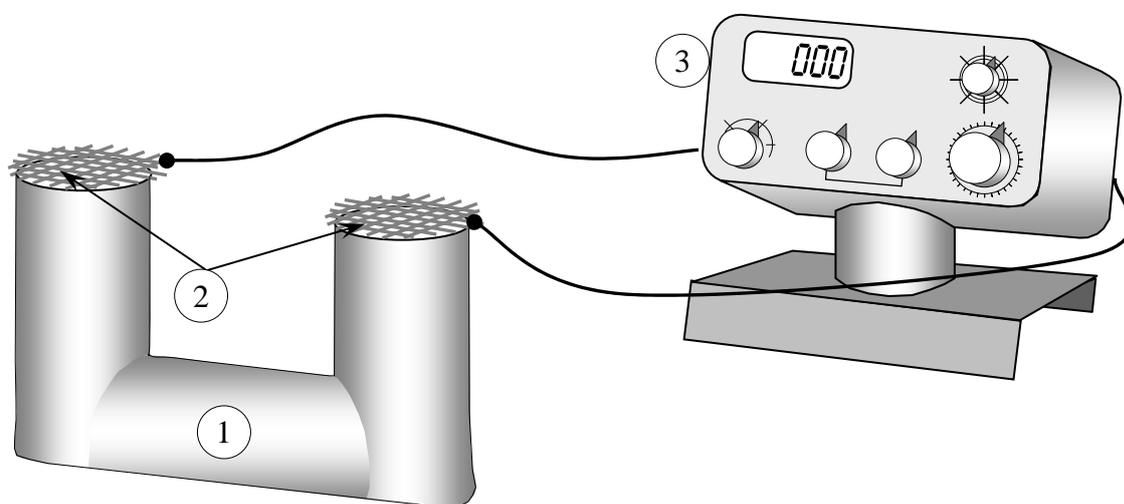


Figura 4-11: Detalle de la disposición empleada para medir las resistencias de by-pass. (1): Tubo de Teflón usado para el conducto de by-pass. (2): Malla metálica. (3): Conductímetro.

Las resistencias de by-pass y sus dimensiones geométricas son mostradas en la

Tabla 4-1.

Tipo	A / mm^2	G / mm	R / Ω	
			$[\text{NaOH}] = 1\text{M}$	$[\text{NaOH}] = 3\text{M}$
I	28.3	193	363.38	191.20
II	73.9	210	143.33	75.41
III	188.7	218	61.51	32.36
IV	298.6	232	36.72	19.32

Tabla 4-1: Dimensiones geométricas y resistencias de los conductos de by-pass.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

Entre la cara posterior de cada segmento de un electrodo terminal y el respectivo alimentador de corriente, así como entre las caras posteriores de los segmentos anódico y catódico del electrodo bipolar, fueron intercaladas sendas resistencias de alambre de constantan de 100 mm de longitud y 1.5 mm de diámetro. Éstas, después de soldar los cables de toma de información para el multiplexor, fueron calibradas usando el método de las cuatro puntas como se describió previamente. El efecto de la resistencia de medida sobre la distribución de corriente puede ser despreciado debido a su pequeño valor en comparación con el electrolito. La Figura 4-12 muestra una fotografía de los módulos que integran el reactor para las determinaciones experimentales. Para asegurar uniformidad en la alimentación de corriente, la conexión eléctrica en cada alimentador fue realizada en tres puntos: en el medio y en sus extremos. El procedimiento operativo y la adquisición de datos fueron análogos a lo descrito en la sección. 4.1.2.

La Figura 4-13 muestra esquemáticamente la ubicación y conexión de los equipos usados en los experimentos.

Por último, la fotografía detallada en la Figura 4-14 muestra los equipos montados en el laboratorio. El reactor bipolar fue colocado dentro de un recipiente cerrado y los gases generados en los electrodos fueron canalizados hacia el sistema de evacuación.

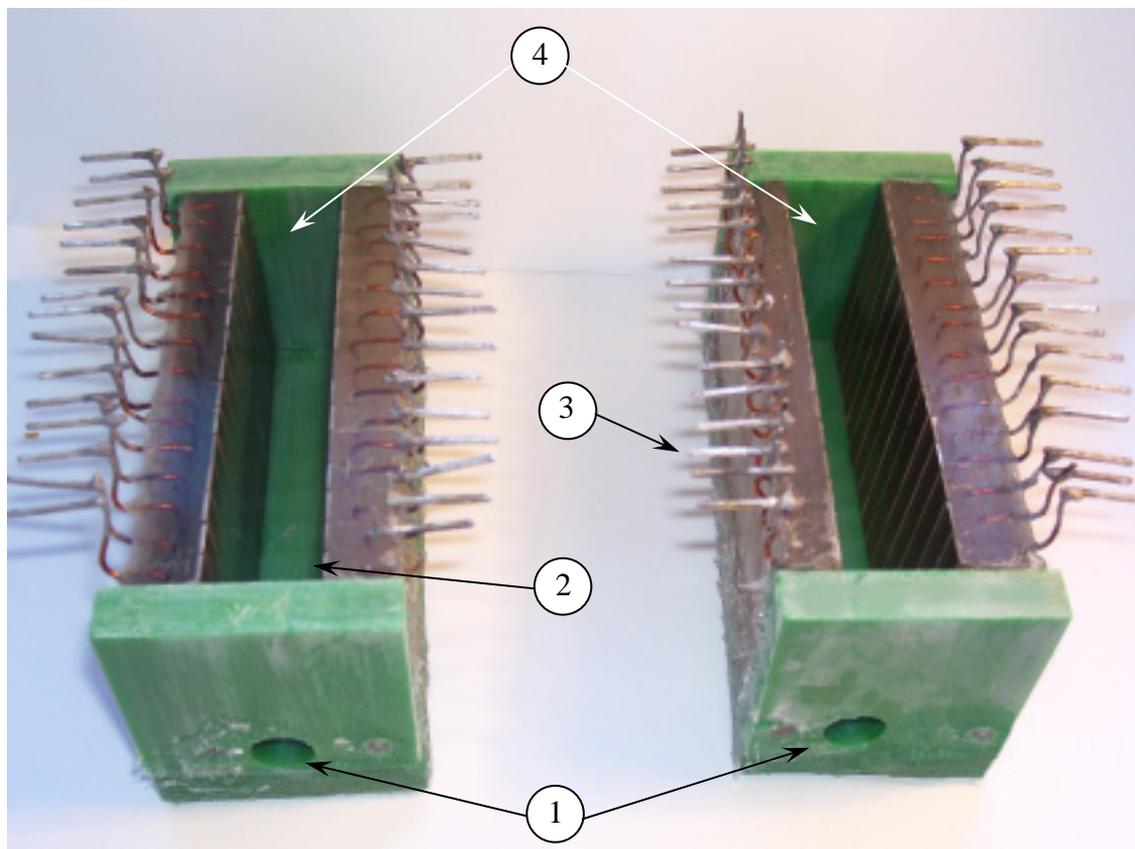


Figura 4-12: Fotografía del reactor de fabricación propia, utilizado para las determinaciones experimentales con electrolito estacionario. (1): Orificios para la conexión del conducto de by-pass. (2): Electrodo segmentado de níquel colado en resina epoxi. (3): Conexiones soldadas en la parte posterior de los segmentos para la alimentación eléctrica. (4): Espacio interelectrodo.

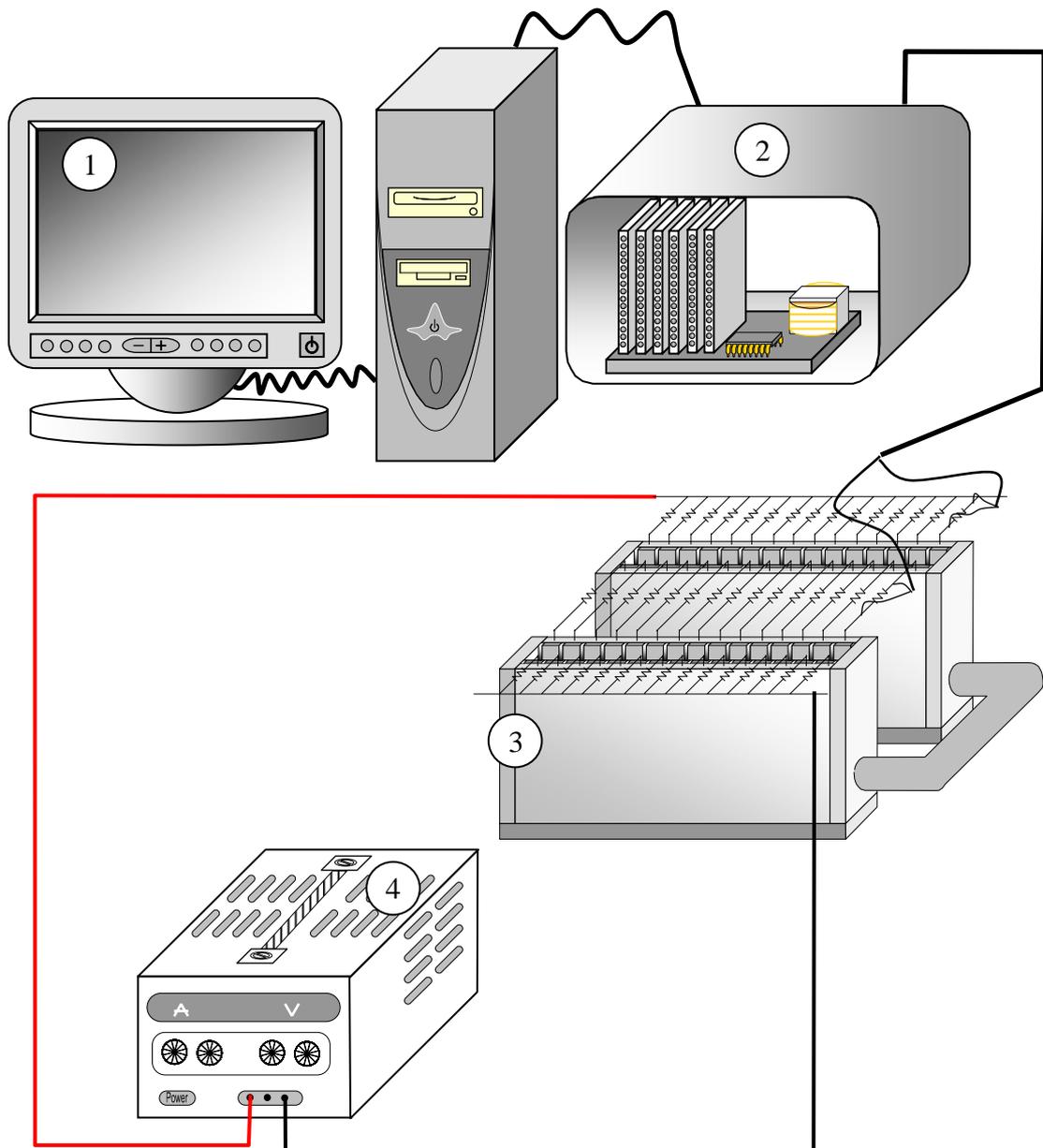


Figura 4-13: Detalle de la ubicación de los equipos para la determinación experimental de distribución primaria.

(1): Computadora. (2): Adquisidor de datos. (3): Reactor con un electrodo bipolar. (4): Fuente de corriente continua.

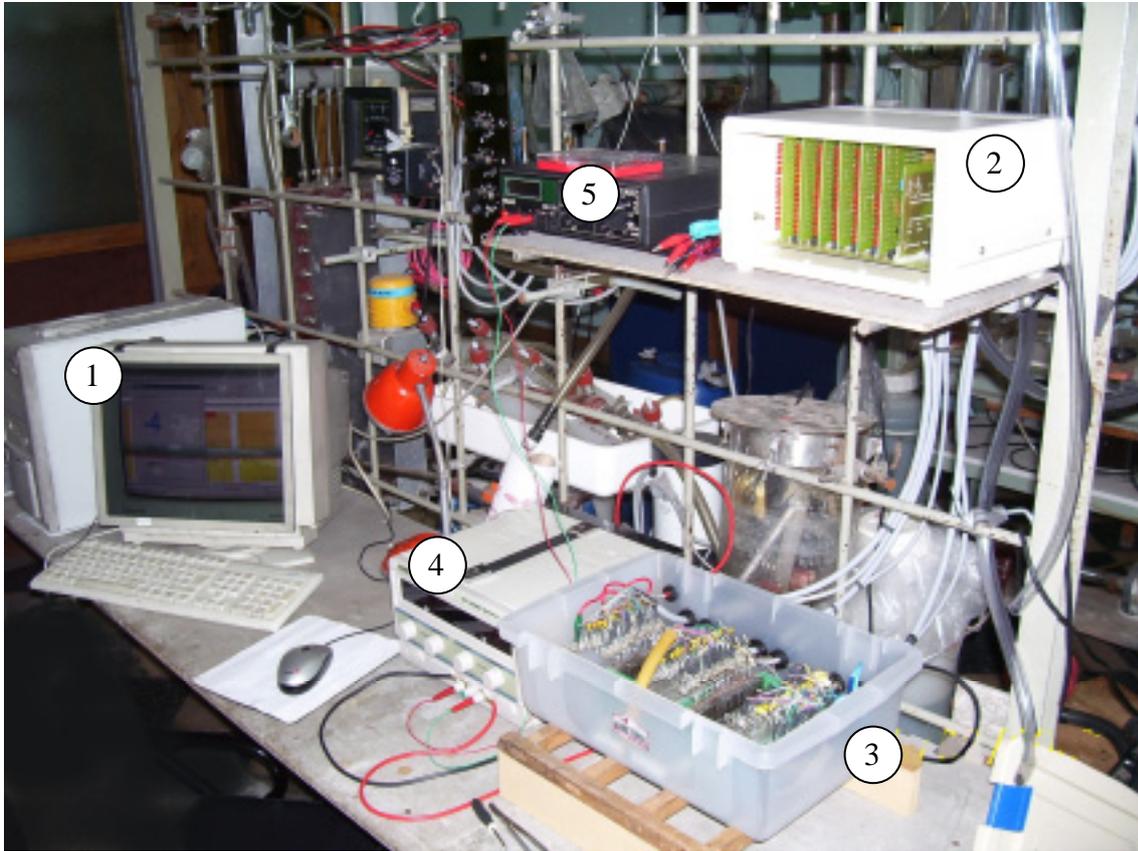


Figura 4-14: Fotografía mostrando el detalle de la conexión de los equipos para la determinación experimental de la distribución secundaria.
(1): Computadora. (2): Adquisidor de datos. (3): Reactor con un electrodo bipolar. (4): Fuente de corriente continua. (5): Voltímetro.

4.2.2) Reactor con flujo de electrolito

El reactor electroquímico bipolar con flujo de electrolito empleado para la determinación de la distribución de corriente consistió de una serie de marcos idénticos maquinados en una plancha de Teflón. La Figura 4-15 muestra esquemáticamente la disposición del reactor.

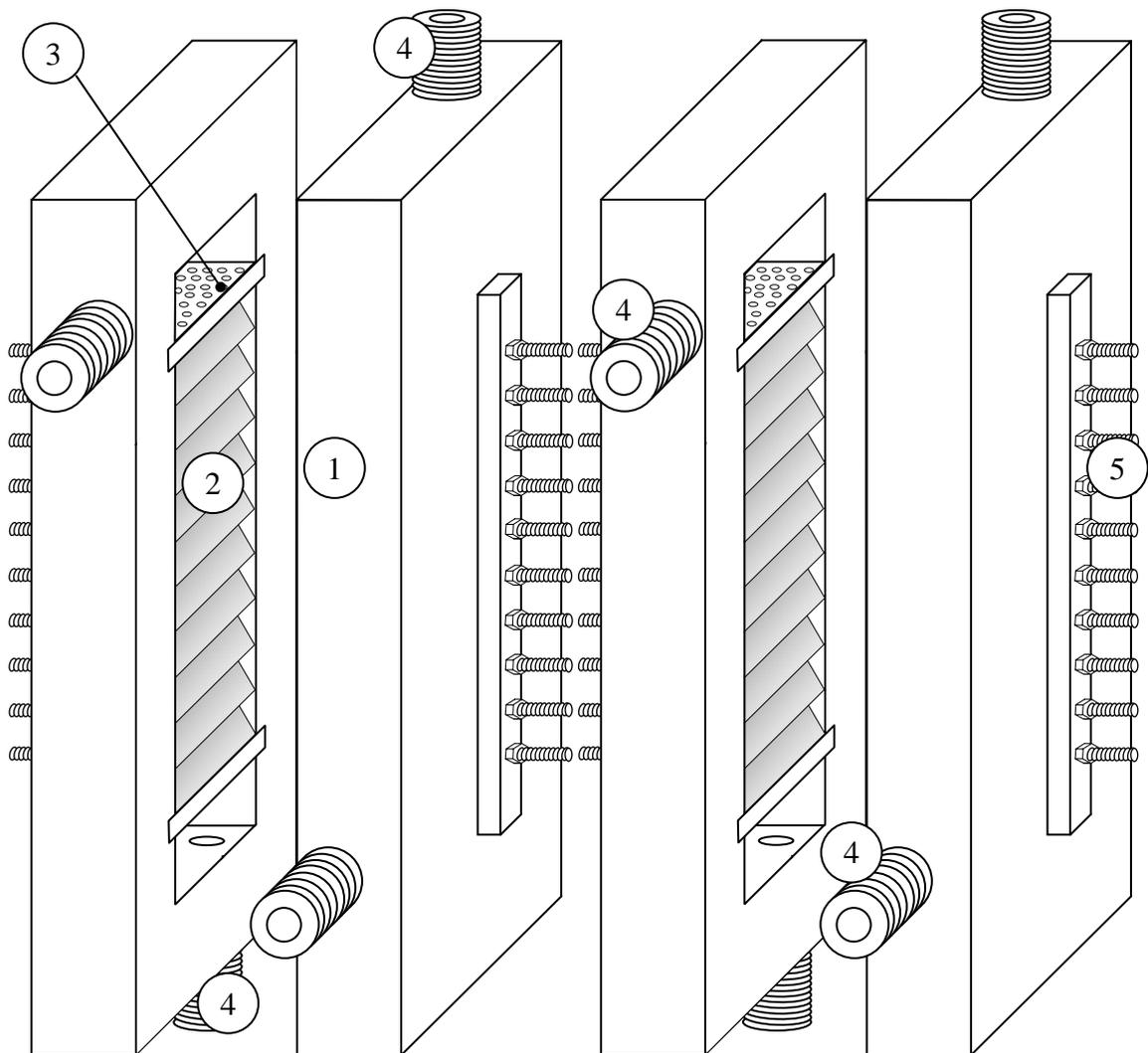


Figura 4-15: Esquema del reactor con flujo de electrolito y un electrodo bipolar. (1): Marco de Teflón. (2): Electrodo segmentado. (3): Dispersores de flujo. (4): Niples para la entrada y salida de electrolito. (5): Barras para la conexión eléctrica.

Cada marco contiene un electrodo, conformado por diez segmentos inclinados 30° respecto a la dirección de flujo de electrolito, para desviar los gases generados hacia afuera del espacio interelectrodo y disminuir su resistencia. El ángulo de inclinación de los segmentos está en el rango óptimo informado por Kreysa y Külps [2]. La Figura 4-16 muestra en forma esquemática un segmento de electrodo donde se aprecia que a la plancha de metal que forma al electrodo propiamente dicho se le ha soldado un manguito cilíndrico con sus bases inclinadas respecto al eje. En éste, un agujero central roscado permite la unión con una varilla que actúa de alimentador de corriente del segmento. El área proyectada del segmento es $10 \times 50 \text{ mm}^2$.

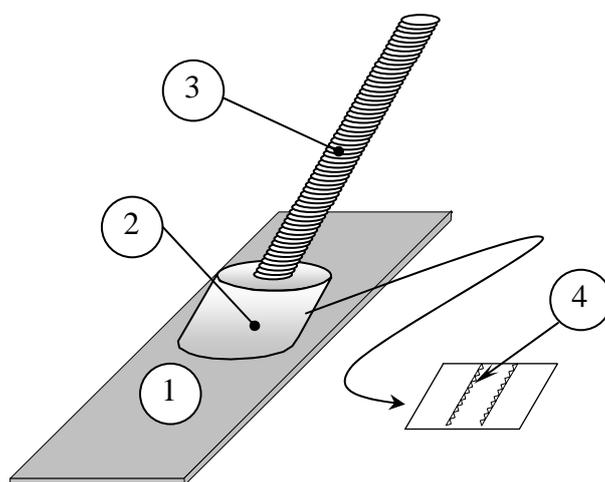


Figura 4-16: Segmento individual del electrodo.

(1): Plancha de metal. (2): Manguito con orificio interno roscado. (3): Varilla roscada para la conexión eléctrica. (4): Detalle de la rosca interna.

La Figura 4-17 muestra en forma simplificada un corte del reactor. En la parte superior e inferior de cada marco se ha dejado una cámara distribuidora de la solución que permite la conexión al exterior, mediante boquillas roscadas, para la alimentación del electrolito y descarga de la dispersión gas-electrolito. Entre los extremos del electrodo segmentado y las cámaras del electrolito se insertaron sendas placas cribadas de Teflón, con 149 agujeros de 1.5 mm de diámetro, con el fin de uniformar la

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

fluidodinámica del sistema y disminuir la corriente parásita. Estas placas cribadas, de 5 mm de espesor, fueron soportadas por ranuras fresadas en los laterales del marco. Al unir dos marcos, mediante varillas roscadas, se conformó un módulo del reactor bipolar, que estuvo constituido por un electrodo terminal (ánodo o cátodo) y enfrentada a ellos se encuentra la parte catódica o anódica del electrodo bipolar.

Análogamente a lo realizado en los experimentos con el reactor con electrolito estacionario, se dispuso un solo conducto de by-pass en la parte inferior del reactor para la entrada de solución, mientras que en la parte superior la salida de la dispersión gas-electrolito se efectuó por conductos independientes para cada módulo. Las resistencias de by-pass fueron medidas, para cada solución usada, con el procedimiento descrito en la Figura 4-11.

La Figura 4-18 muestra esquemáticamente el arreglo fluidodinámico, donde puede observarse que el reactor se intercaló en un circuito de recirculación del electrolito, en el cual el reservorio de solución actuó también como separador de los gases generados en el reactor.

La distribución de corriente fue determinada midiendo la caída óhmica en resistencias calibradas, de aproximadamente 0.02Ω , entre los alimentadores de corriente y los segmentos de los electrodos terminales y entre los segmentos del electrodo bipolar. Cabe destacar que esta resistencia de medida no afecta a la distribución de corriente debido a su pequeño valor frente a la resistencia de la fase solución.

Asimismo, la Figura 4-19 esquematiza la disposición de la conexión eléctrica y de la adquisición de datos que fueron idénticas a las usadas en los experimentos con el reactor con electrolito estacionario. El detalle de los equipos funcionando en el laboratorio puede ser apreciado en la Figura 4-20.

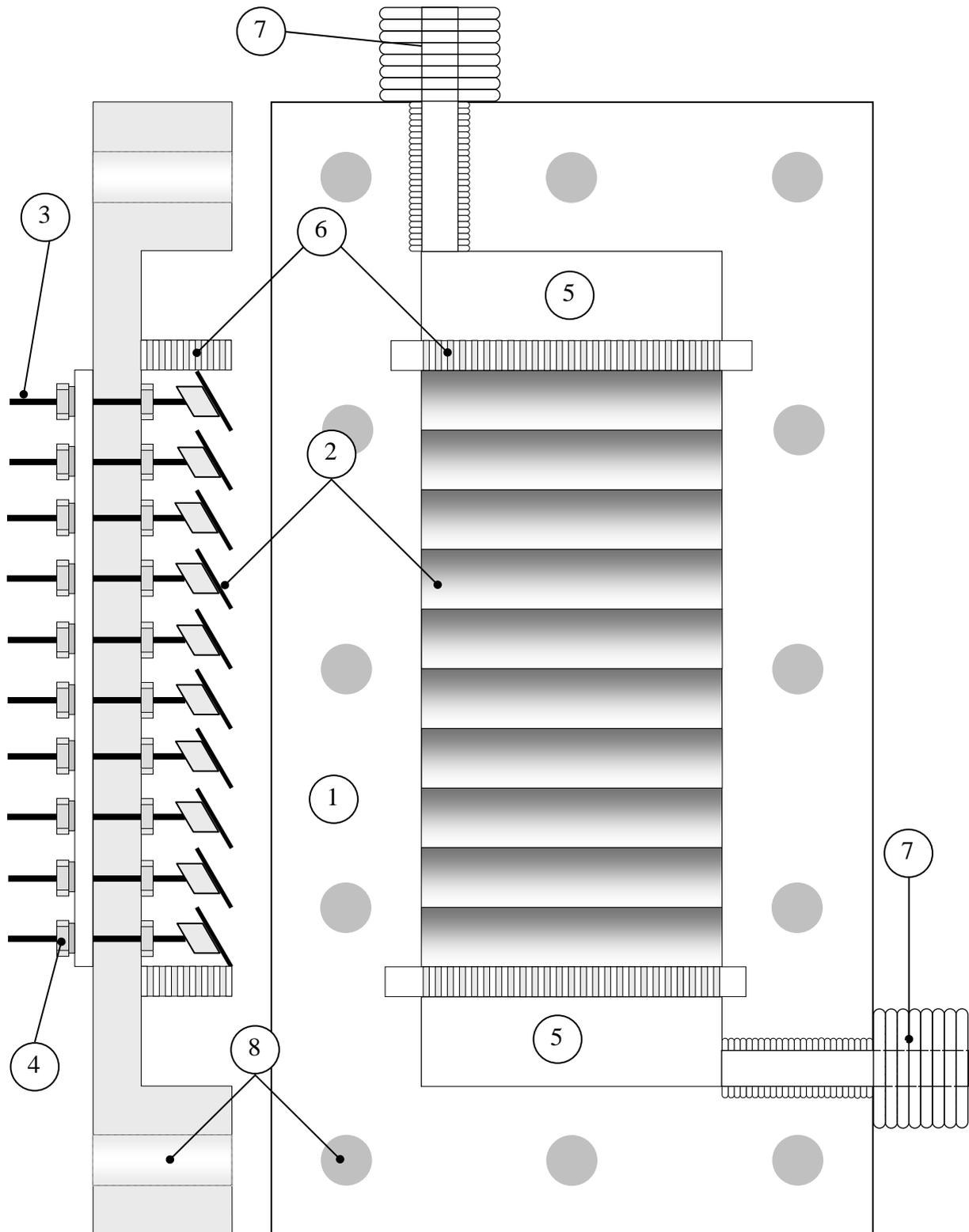


Figura 4-17: Corte del reactor electroquímico con electrodos segmentados. (1): Marco de Teflón. (2): Electrodo segmentado. (3): Barras para la conexión eléctrica. (4): Tuercas de sujeción. (5): Cámara de electrolito. (6): Dispersores de flujo. (7) Niples para la entrada y salida de solución. (8): Orificios pasante para el montaje del reactor

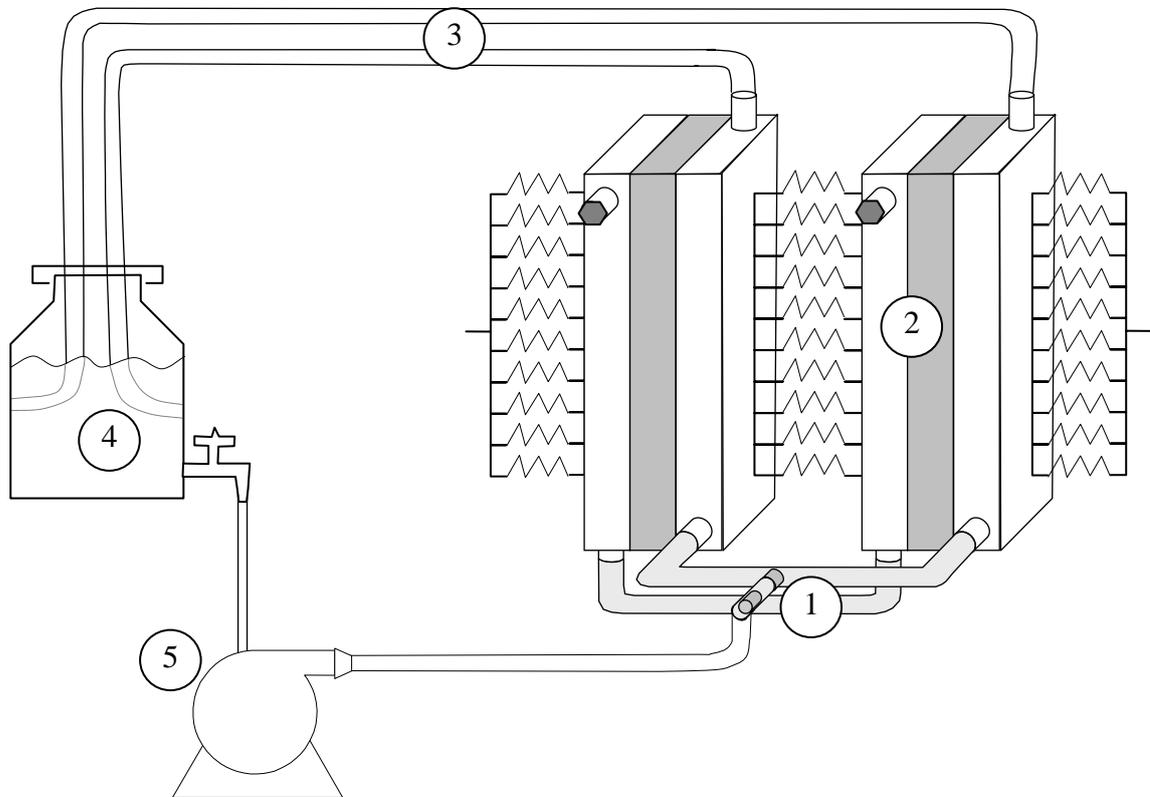


Figura 4-18: Esquema del flujo de electrolito.

(1): Entrada de solución al reactor. (2): Reactor con alimentadores de corriente y resistencias de medida. (3): Conductos independientes para la salida de solución. (4): Tanque reservorio de solución y separador de gases. (5): Bomba peristáltica.

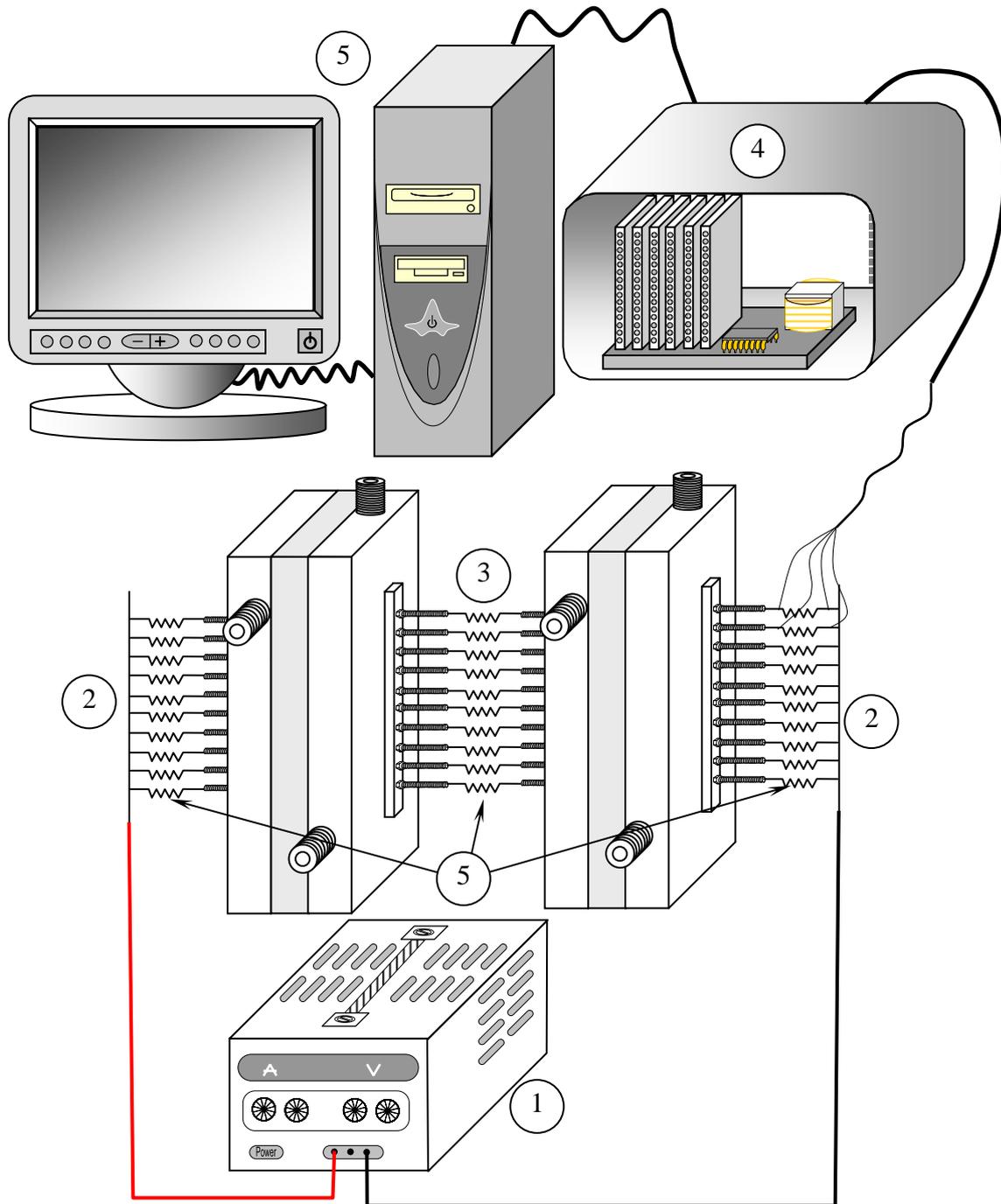


Figura 4-19: Esquema de la conexión eléctrica y del sistema de adquisición de datos. (1): Fuente alimentadora de corriente. (2): Alimentador de corriente para los electrodos terminales. (3): Electrodo bipolar. (4): Adquisidor de datos. (5): Computadora para el control de la adquisición. (5): Resistencia de medida.



Figura 4-20: Fotografía mostrando el detalle de la conexión de los equipos para la determinación experimental de la distribución secundaria usando flujo de electroлита. (1): Reactor tipo filtro prensa. (2): Adquisidor de datos. (3): Tanque de reserva de solución y de separación de gases. (4): Bomba peristáltica.

Referencias del Capítulo 4

- [1] ASTM G57-78.
- [2] Experimental Study of the Gas Bubble Effects on the IR Drop at Inclined Electrodes. Kreysa G, Külps H-J. J. Electrochem. Soc. (1981) 128(5) 979-984.

Capítulo 5 – Comparación de resultados teóricos con experimentales

5.1) Introducción

Con el objetivo de comparar los resultados experimentales con las predicciones teóricas, se introduce la desviación relativa media definida por:

$$d_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\chi_{i, \text{exp}} - \chi_{i, \text{teo}}|}{\chi_{i, \text{teo}}} \quad (5.1)$$

siendo

$$\chi_i = j(z_i) / j_{\text{prom}} \quad (5.2)$$

Puede observarse que para el cálculo de d_r se toman en cuenta las desviaciones de todos los datos experimentales respecto de los teóricos y se los refiere, con el fin de adimensionalizarlos, a los valores teóricos. Asimismo, se los divide por el número de medidas experimentales para lograr un valor medio. Cuanto menor sea la desviación relativa media mejor será la capacidad predictiva del tratamiento teórico. Por otra parte, para caracterizar el grado de uniformidad de las distribuciones de corriente se introduce la desviación estándar, σ , que responde a:

$$\sigma = \sqrt{\sum (\chi_i - \chi_{\text{prom}})^2 / (N-1)} \quad (5.3)$$

Cuanto menor es la desviación estándar más uniforme es la distribución de corriente.

En los ítems siguientes se comparan los resultados experimentales con las predicciones teóricas, primero centrando la atención en distribución primaria y luego en secundaria.

En los experimentos realizados para verificar la distribución primaria, primeramente se trabajó con los equipos sin conectar las resistencias de by-pass y se

midió el potencial aplicado para cada corriente, con el fin de determinar la resistividad del papel conductor por aplicación de la ley de Ohm:

$$U = I (n+1) \frac{\rho_s}{L W} \quad (5-4)$$

La Figura 5-1 representa puntos experimentales típicos. La resistividad del papel fue calculada a partir de la pendiente de la curva $U-I$ resultando ser dependiente de las condiciones ambientales. Por esta razón su valor se determinó en cada caso, estando en el rango de 348 Ωcm a 502 Ωcm . Ello no constituye un obstáculo para el trabajo dado que la distribución de corriente primaria no es función de este parámetro.

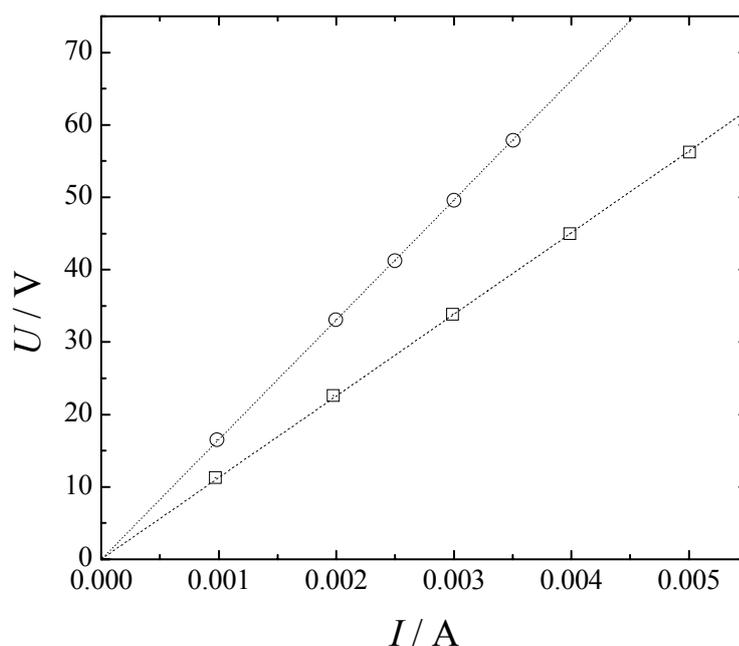


Figura 5-1: Determinación experimental de la resistividad del papel conductor. (○): Reactor con 2 electrodos bipolares. (□): Reactor con 1 electrodo bipolar.

5.2) Comparación entre las predicciones teóricas del modelo simplificado y las mediciones experimentales de distribución de corriente primaria.

En esta sección se comparan los resultados experimentales adquiridos con el equipo resistivo construido en este laboratorio y detallado en la sección 4.1.1, con las predicciones obtenidas con el modelo simplificado. La Figura 5-2 muestra curvas típicas de las corrientes en cada segmento como una función de la posición cuando el sistema es operado sin resistencias de by-pass. Como es de esperar, la corriente oscila en torno a un valor medio. Este comportamiento puede ser comprendido tomando en consideración que el sistema es muy sensible a la resistencia de contacto entre el papel conductor y los segmentos.

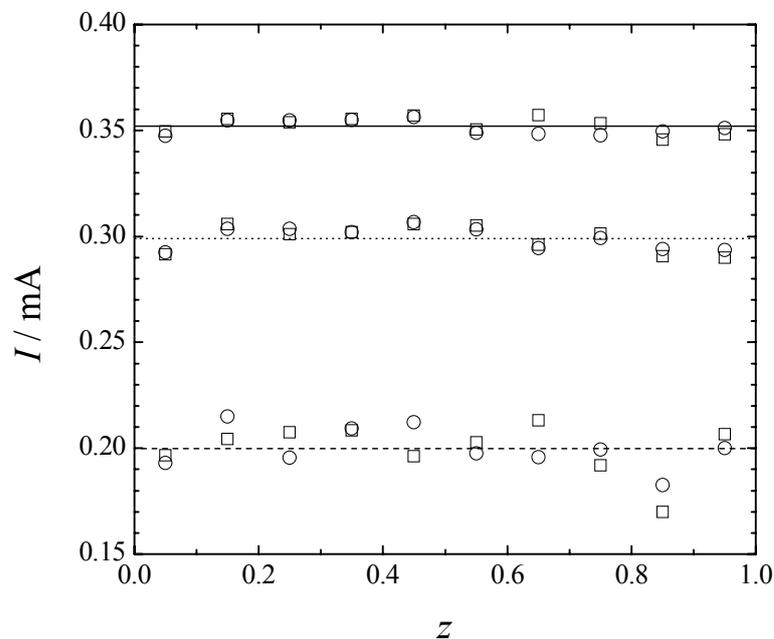


Figura 5-2: Corriente como una función de la posición para el sistema sin by-pass. Las líneas representan el valor de la corriente promedio.
(○): Electrodo terminal. (□): Electrodo bipolar.
(—): $I = 3.52$ mA. (.....): $I = 3.00$ mA. (- - - -): $I = 2.00$ mA.

Cabe destacar que se tomaron intensos cuidados durante el armado del equipo para disminuir las resistencias de contacto. Asimismo, previamente a cada medición con by-pass se realizó un experimento preliminar sin incorporar esta resistencia. En caso de no observar uniformidad en la distribución de corriente se procedió a ajustar los tornillos de sujeción de los segmentos hasta lograrla.

Las Figuras 5-3 a 5-7 comparan los puntos experimentales de las distribuciones de corriente para los electrodos terminales y bipolar, obtenidos usando el equipo resistivo con 10 segmentos, con las predicciones del modelo simplificado para diferentes valores de resistencia de by-pass y corriente. Es necesario enfatizar que a pesar de que la distribución primaria no depende de la corriente total se realizaron medidas a distintas I con el fin de verificar la repetitividad de las determinaciones experimentales. Además, dada la simetría del equipo mostrado en Figura 4-2, los puntos experimentales informados para el electrodo terminal son un promedio de los adquiridos independientemente en la parte catódica y anódica.

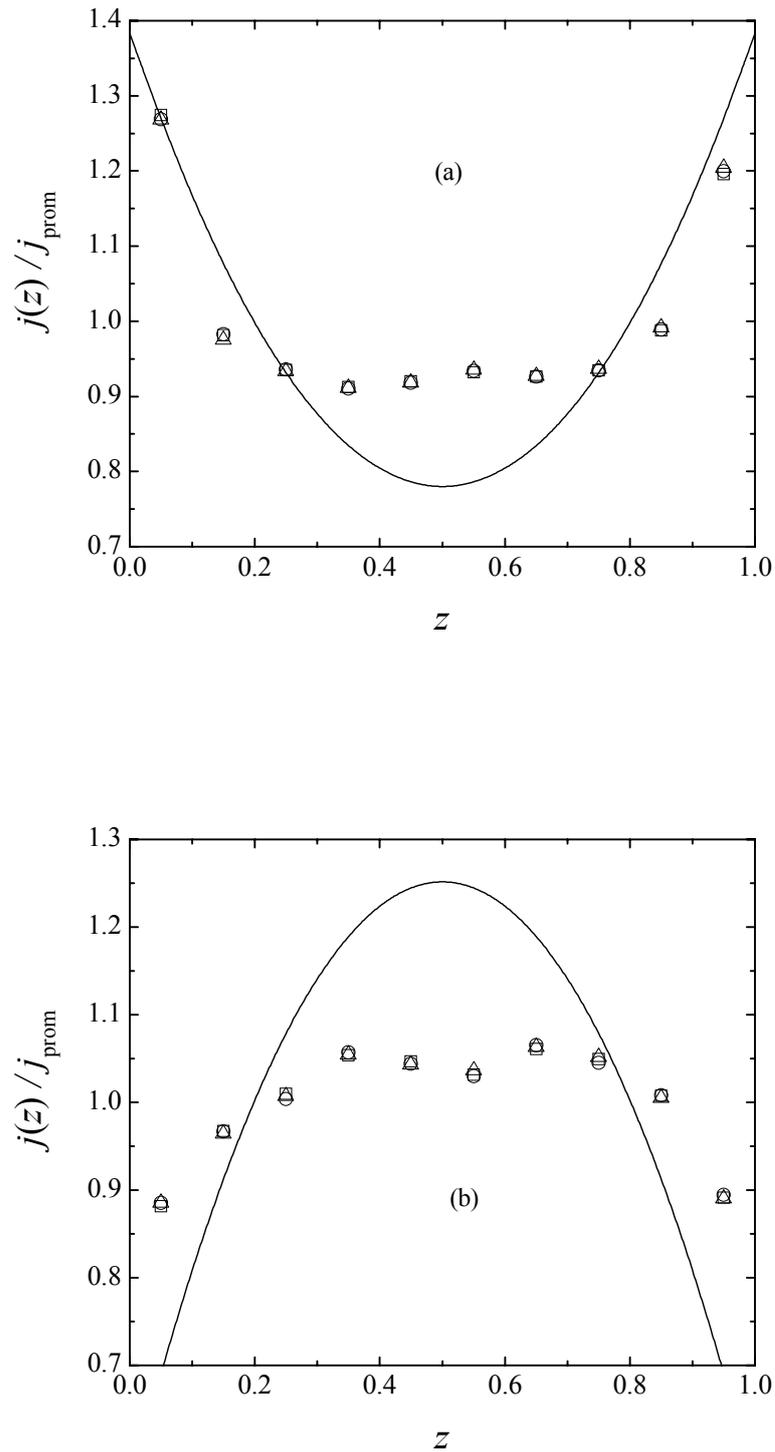


Figura 5-3: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 63228 \Omega$.

(○): $I = 2.00$ mA. (□): $I = 3.00$ mA. (△): $I = 3.51$ mA.

Línea continua: modelo simplificado.

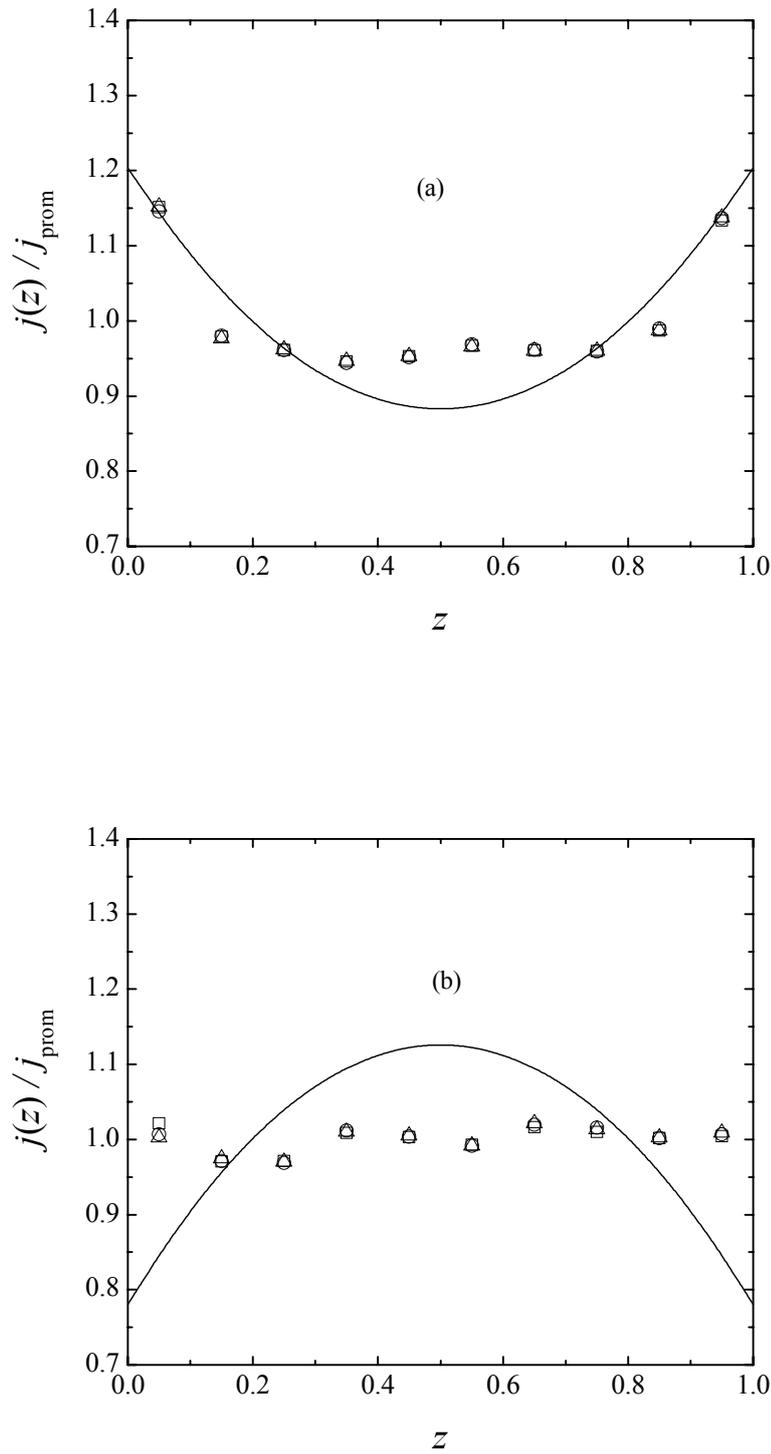


Figura 5-4: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 218175 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00 \text{ mA}$. (\square): $I = 3.00 \text{ mA}$. (\triangle): $I = 3.52 \text{ mA}$.

Línea continua: modelo simplificado.

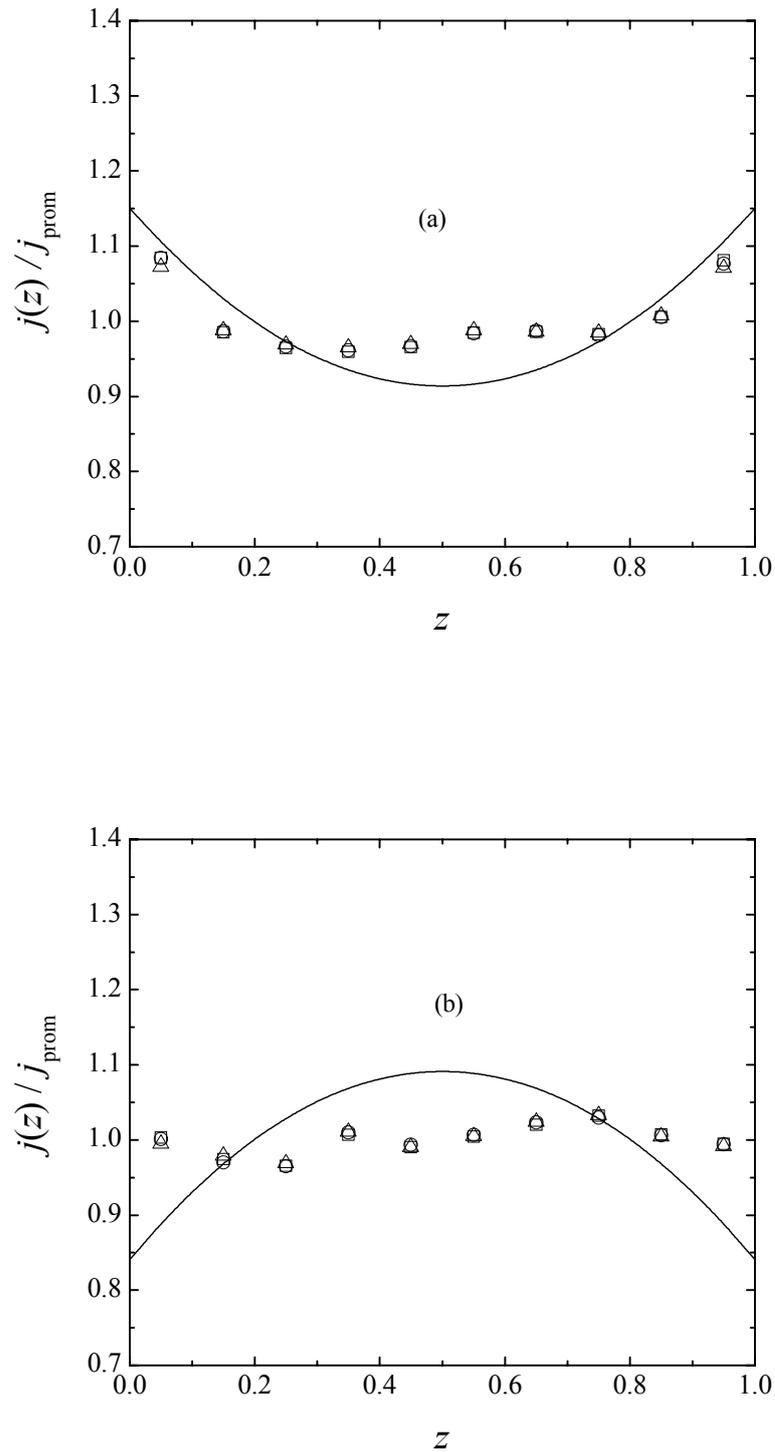


Figura 5-5: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 324254 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.50$ mA.

Línea continua: modelo simplificado.

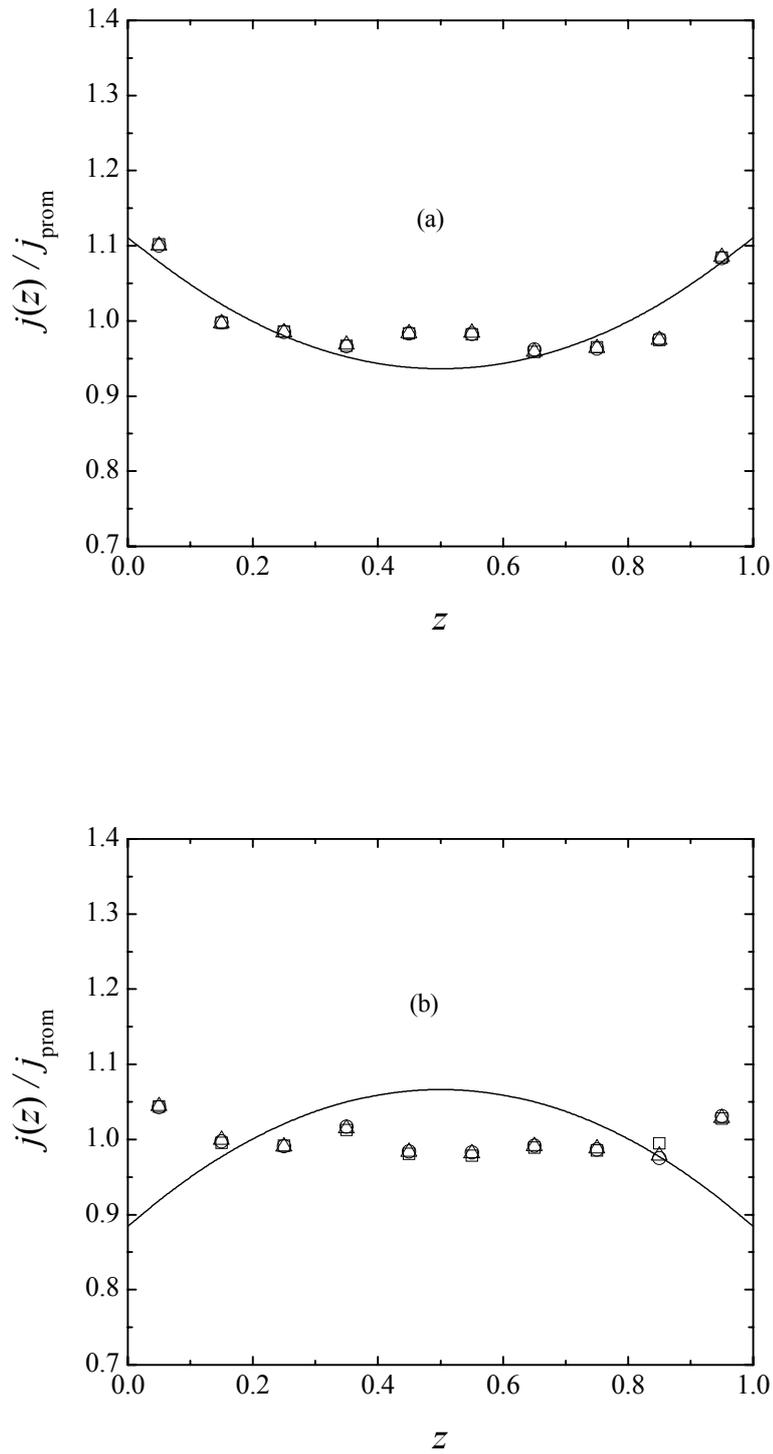


Figura 5-6: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 468380 \Omega$.

(\circ): $I = 2.50$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.50$ mA.

Línea continua: modelo simplificado.

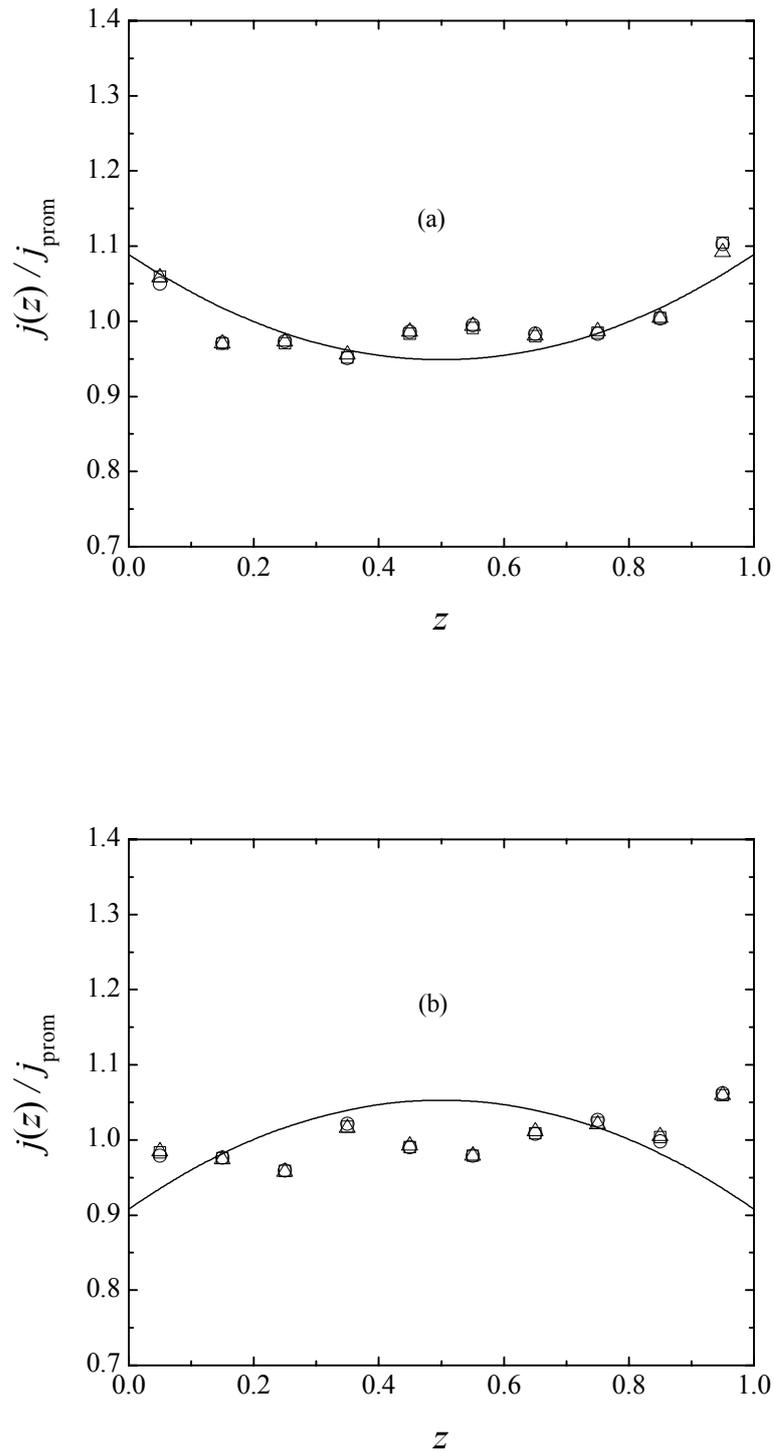


Figura 5-7: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 605658 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.50$ mA.

Línea continua: modelo simplificado.

De las figuras previas se puede concluir que en los electrodos terminales existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y teóricos para los valores más altos de resistencia de by-pass, mientras que en el electrodo bipolar la distribución prevista por el modelo simplificado es más pronunciada que la experimental. Además, puede verificarse que las distribuciones experimentales de corriente primaria en el electrodo bipolar son mucho menos marcadas que las correspondientes en los terminales.

Complementariamente se presenta la Tabla 5-1 donde se resumen los resultados de las principales variables experimentales y teóricas.

R / Ω	I / mA	$d_r / \%$		$\sigma / \%$			Valores teo	Valores exp
		Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar			
63228	2.00	11.46	17.52	12.6926	6.4730	U / V	30.90	28.01
						I^* / mA	0.1212	0.1161
	3.00	11.44	17.78	12.7806	6.6081	U / V	46.35	41.86
						I^* / mA	0.1818	0.1861
	3.51	11.49	17.85	12.7674	6.6023	U / V	54.23	49.13
						I^* / mA	0.2127	0.2203
218175	2.00	4.34	8.87	7.5670	1.7417	U / V	30.90	29.34
						I^* / mA	0.0548	0.0554
	3.00	4.35	9.09	7.6194	1.7123	U / V	46.35	44.05
						I^* / mA	0.0822	0.0765
	3.52	4.30	8.88	7.7151	1.6617	U / V	54.39	51.69
						I^* / mA	0.0965	0.0874
324254	2.00	3.67	7.03	4.4377	2.0714	U / V	30.90	29.96
						I^* / mA	0.0398	0.0356
	3.00	3.62	7.08	4.5681	1.9817	U / V	46.35	45.07
						I^* / mA	0.0597	0.0563
	3.50	3.90	6.70	3.9663	1.9540	U / V	54.08	51.13
						I^* / mA	0.0697	0.0671
468380	2.50	2.24	5.70	4.9859	2.2671	U / V	38.63	39.19
						I^* / mA	0.0363	0.0160
	3.00	2.21	6.00	5.0619	2.1361	U / V	46.35	46.91
						I^* / mA	0.0436	0.0347
	3.50	2.25	5.77	5.0129	2.2117	U / V	54.08	54.83
						I^* / mA	0.0508	0.0519
605658	2.00	2.43	5.15	4.4283	3.0262	U / V	30.90	33.58
						I^* / mA	0.0231	0.0283
	3.00	2.29	5.44	4.6635	2.8956	U / V	46.35	50.06
						I^* / mA	0.0346	0.0475
	3.50	2.18	5.40	4.2495	2.9039	U / V	54.08	58.11
						I^* / mA	0.0404	0.0520

Tabla 5-1: Resumen de resultados experimentales tomados con el equipo descrito en el Capítulo 4-1-1 y las predicciones teóricas del modelo simplificado. Distribuciones primarias.

La Tabla 5-1 muestra en las columnas 3 y 4 el valor de la desviación relativa media para los electrodos terminales y bipolar respectivamente. Como puede apreciarse, los valores correspondientes a los electrodos terminales, que es donde las distribuciones experimentales son más pronunciadas, son relativamente bajos para todo el rango de resistencias estudiadas, mostrando que el tratamiento matemático es adecuado para el cálculo de la distribución de corriente primaria. Sin embargo, los mejores valores de predicción del modelo son verificables cuando se trabaja con mayores resistencias de by-pass.

Para todos los casos estudiados se cumple que para una resistencia de by-pass fija y a corriente constante, el valor de la desviación estándar es mayor para los electrodos terminales que para el bipolar corroborando lo observado en las gráficas. También se observa que a medida que las resistencias aumentan, el valor de la desviación disminuye debido a la consecuente disminución de las corrientes parásitas, confirmando de esta forma lo analizado en el Capítulo 2.5 (Figuras 2-11 y 2-12).

Las columnas 8 y 9 de la Tabla 5-1 también comparan los valores experimentales con los teóricos del voltaje de celda y de la corriente parásita, comprobándose una aceptable capacidad predictiva del modelo.

Las actividades declaradas en este ítem han sido publicadas en una revista de la especialidad [1].

5.3) Comparación entre las predicciones teóricas de la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales de distribución de corriente primaria

En esta sección se comparan los puntos experimentales adquiridos con el equipo descrito en la sección 4.1.1 con un electrodo bipolar y dos conductos de by-pass ya usados en la sección previa y aquéllos logrados con el equipo resistivo detallado en el ítem 4.1.2, con las predicciones obtenidas resolviendo la ecuación de Laplace de acuerdo a lo desarrollado en la sección 3.1.4. También se evalúa la capacidad predictiva del presente modelo en comparación con la del modelo simplificado.

Las Figuras 5-8 a 5-12 muestran los resultados logrados con el equipo resistivo detallado en la sección 4.1.1 y las curvas teóricas obtenidas de acuerdo a la resolución de la ecuación de Laplace.

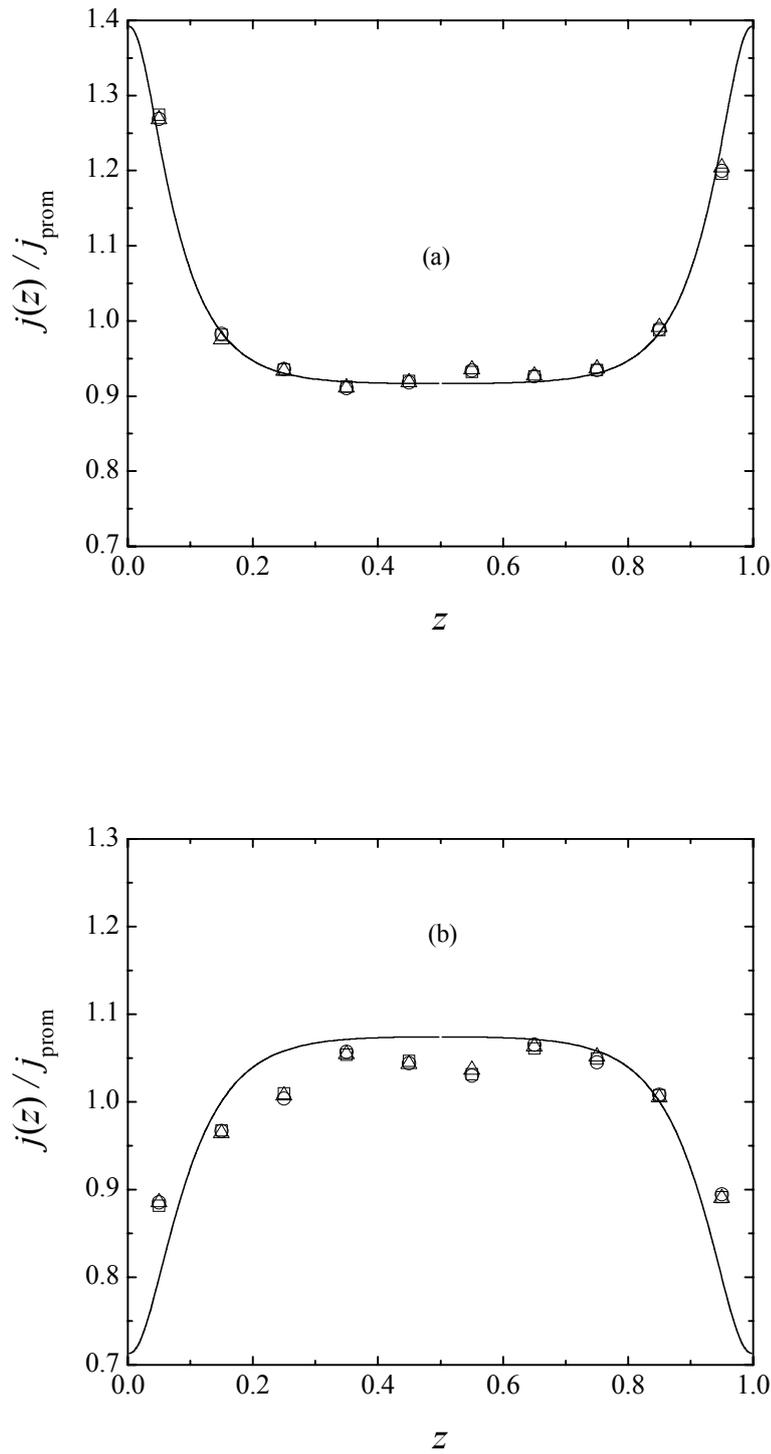


Figura 5-8: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 63228 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.51$ mA.

Línea continua: ecuación de Laplace.

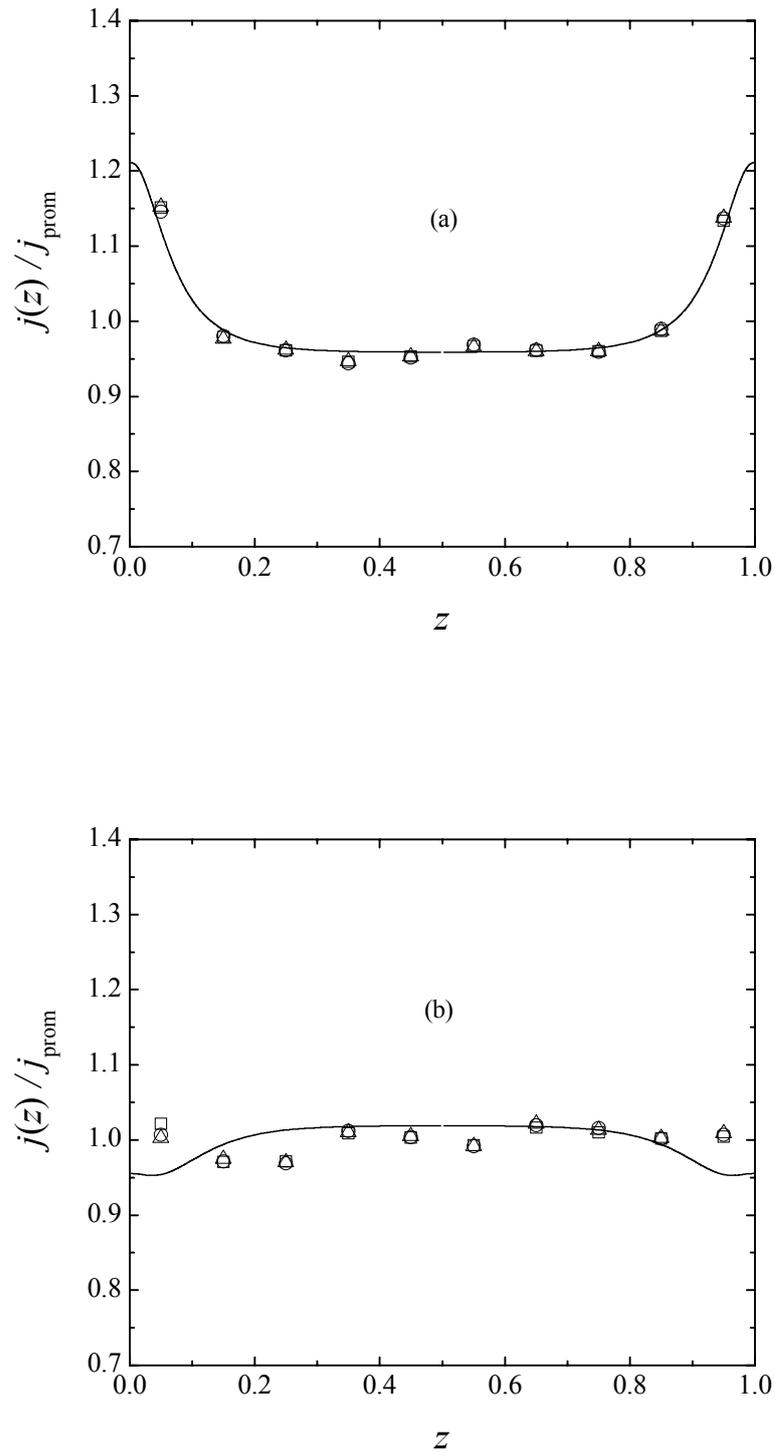


Figura 5-9: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 218175 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.52$ mA.

Línea continua: ecuación de Laplace.

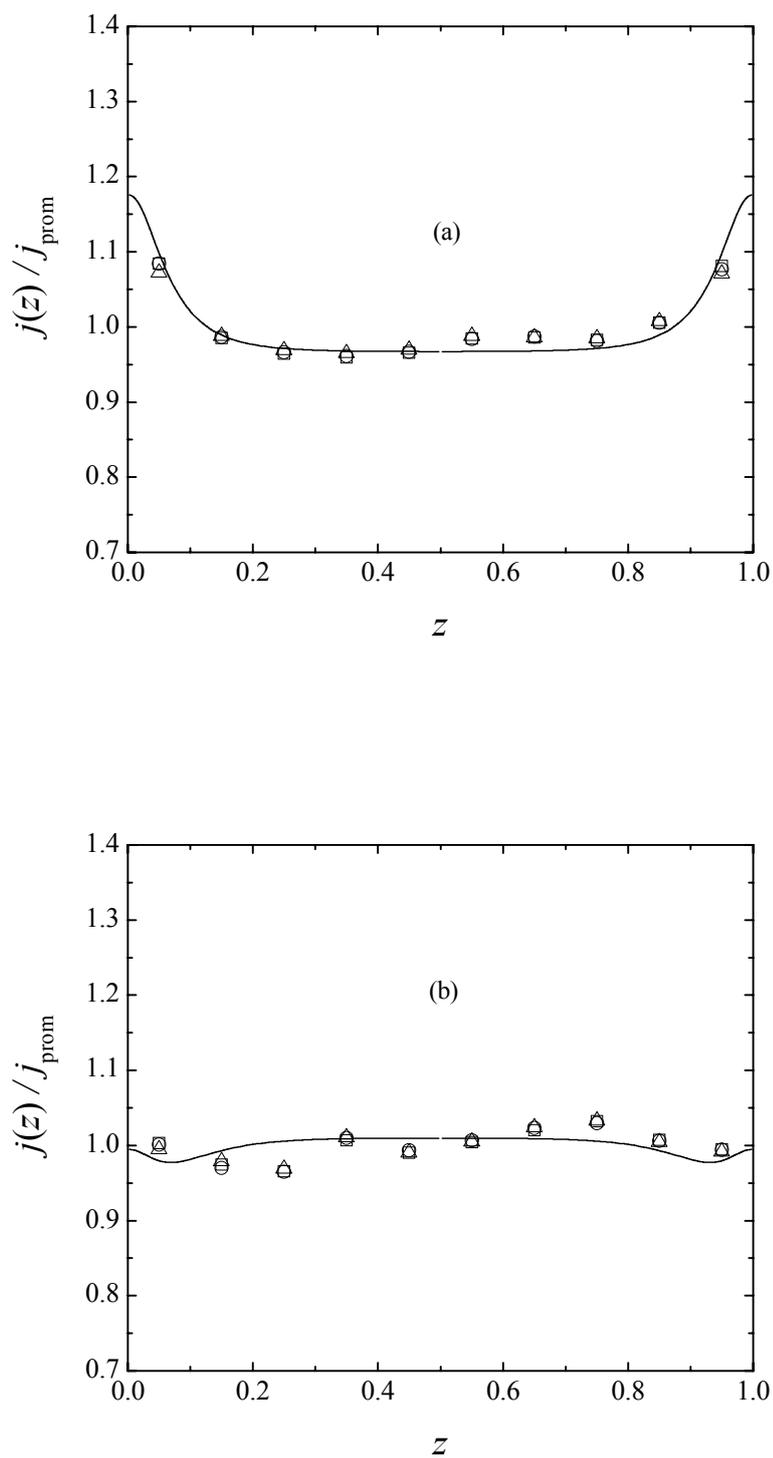


Figura 5-10: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 324254 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00 \text{ mA}$. (\square): $I = 3.00 \text{ mA}$. (\triangle): $I = 3.50 \text{ mA}$.

Línea continua: ecuación de Laplace.

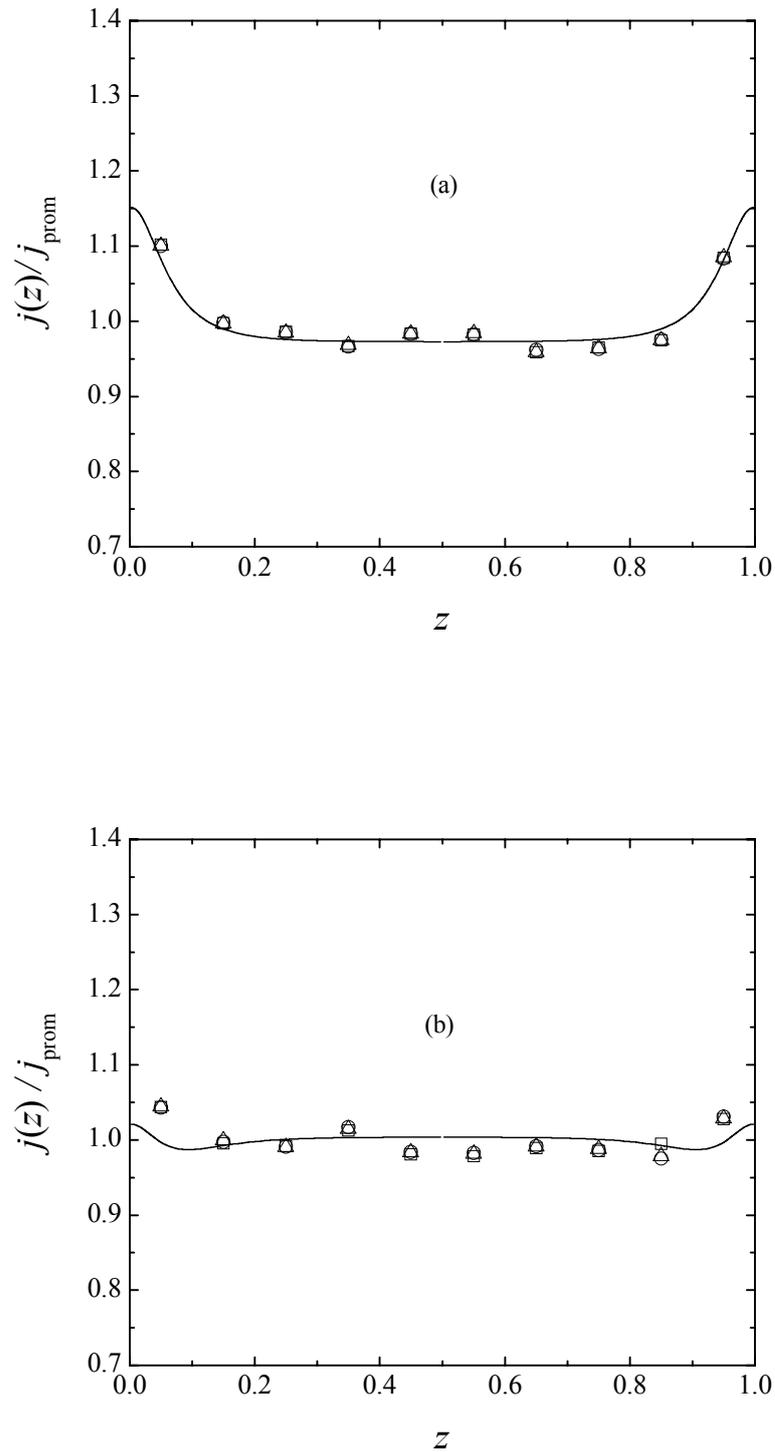


Figura 5-11: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 468380 \Omega$.

(\circ): $I = 2.50$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.50$ mA.

Línea continua: ecuación de Laplace.

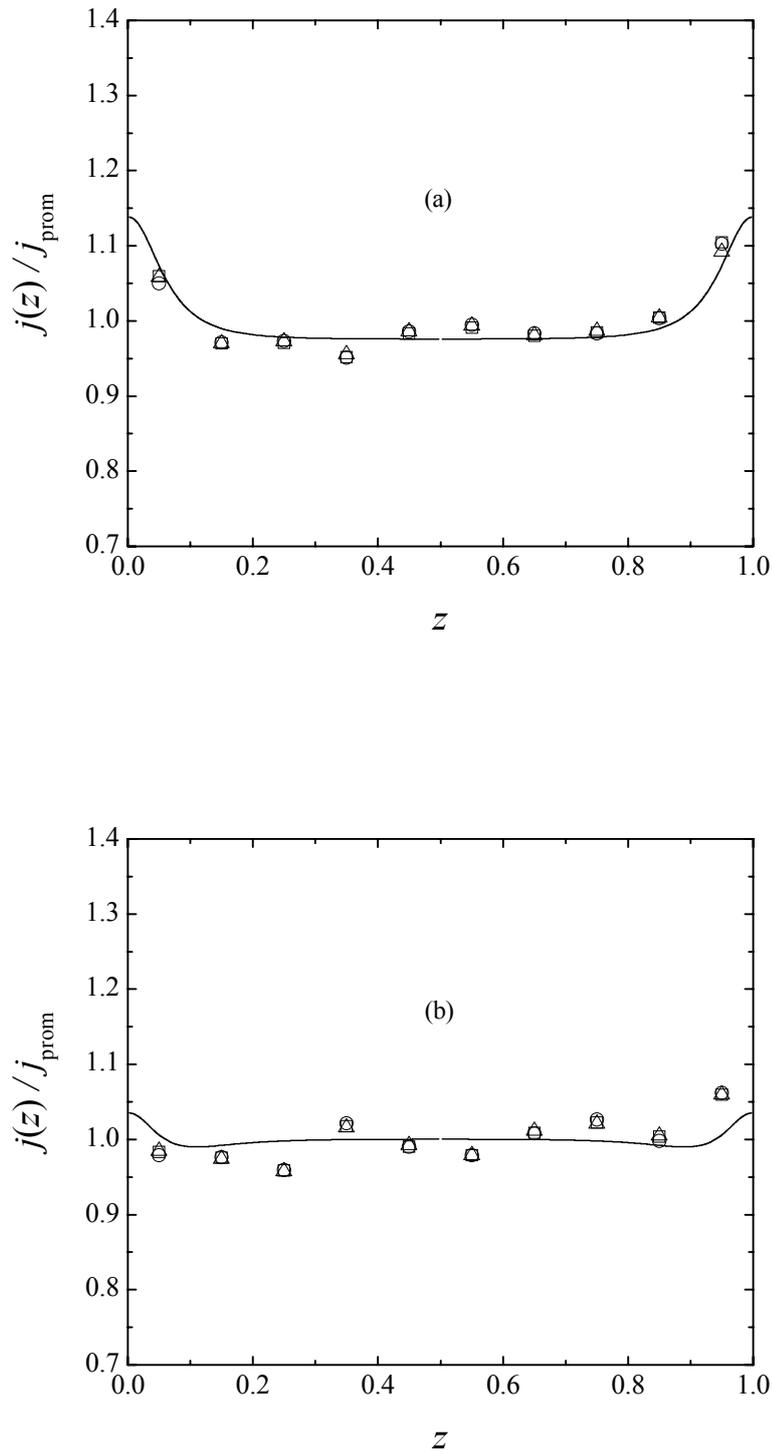


Figura 5-12: Distribución de densidades de corriente primaria referida a la densidad de corriente promedio.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

$R = 605658 \Omega$.

(\circ): $I = 2.00$ mA. (\square): $I = 3.00$ mA. (\triangle): $I = 3.50$ mA.

Línea continua: ecuación de Laplace.

Tomando en consideración las Figuras 5-8 a 5-12, las cuales presentan las distribuciones teóricas de acuerdo a la ecuación de Laplace y comparándolas con las Figuras 5-3 a 5-7, donde se contrastan los puntos experimentales con el modelo simplificado, se evidencia una mejora significativa en las predicciones de la distribución de corriente primaria tanto para los electrodos terminales como para el bipolar.

El presente modelo teórico muestra distribuciones de corriente primaria en el electrodo bipolar mucho menos marcadas que las correspondientes en los terminales, comportamiento que está de acuerdo con los datos experimentales. También se puede verificar que el modelo matemático predice en forma muy satisfactoria a los puntos experimentales en todo el rango de resistencias de by-pass.

La Tabla 5-2 resume los resultados experimentales y teóricos. Como en el caso anterior, las columnas 3 y 4 muestran las desviaciones relativas medio entre los puntos experimentales y las líneas teóricas, parámetro adoptado para evaluar la capacidad predictiva del modelo. En las columnas 5 y 6 se pueden observar los valores de las desviaciones estándar de los puntos experimentales, mientras que en las 8 y 9 los valores de los voltajes de celda y de corriente parásita tanto experimentales como teóricos.

R / Ω	I / mA	$dr / \%$		$\sigma / \%$			Valores teo	Valores exp
		Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar			
63228	2.00	1.15	4.03	12.6926	6.4730	U / V	29.28	28.01
						I^* / mA	0.1453	0.1161
	2.99	1.17	3.85	12.7806	6.6081	U / V	43.79	41.86
						I^* / mA	0.2173	0.1861
	3.50	1.19	3.87	12.7674	6.6023	U / V	51.37	49.13
						I^* / mA	0.2549	0.2203
218175	2.01	1.02	2.36	7.5670	1.7417	U / V	30.78	29.34
						I^* / mA	0.0587	0.0554
	3.01	0.94	2.51	7.6194	1.7123	U / V	46.14	44.05
						I^* / mA	0.0881	0.0765
	3.51	0.99	2.31	7.7151	1.6617	U / V	54.00	51.69
						I^* / mA	0.1031	0.0874
324254	2.00	1.03	1.73	4.4377	2.0714	U / V	30.98	29.96
						I^* / mA	0.0418	0.0356
	3.01	1.06	1.79	4.5681	1.9817	U / V	46.59	45.07
						I^* / mA	0.0630	0.0563
	3.52	1.21	1.58	3.9664	1.9541	U / V	54.50	51.13
						I^* / mA	0.0736	0.0671
468380	2.49	1.11	1.95	4.9860	2.2671	U / V	38.78	39.19
						I^* / mA	0.0378	0.0160
	2.99	1.16	1.81	5.0620	2.1361	U / V	46.58	46.91
						I^* / mA	0.0452	0.0347
	3.50	1.14	1.92	5.0129	2.2117	U / V	54.49	54.83
						I^* / mA	0.0531	0.0519
605658	2.01	1.55	2.33	4.4283	3.0262	U / V	31.33	33.58
						I^* / mA	0.0241	0.0283
	3.01	1.43	2.25	4.6635	2.8956	U / V	46.95	50.06
						I^* / mA	0.0358	0.0475
	3.50	1.34	2.26	4.2495	2.9039	U / V	54.71	58.11
						I^* / mA	0.0420	0.0520

Tabla 5-2: Resumen de resultados experimentales tomados con el equipo descrito en el Capítulo 4-1-1 y las predicciones teóricas de acuerdo a la resolución de la ecuación de Laplace. Distribuciones primarias.

Comparando las columnas 3 y 4 de la Tabla 5-1 con las correspondientes a la Tabla 5-2 se evidencia la sustancial mejora de las predicciones, ya que en todos los casos el valor de la desviación relativa media es menor que 1.6 % para los electrodos terminales y menores al 4% para el bipolar. La comparación entre los valores experimentales con los teóricos del voltaje de celda y de la corriente parásita confirma la aceptable capacidad predictiva del modelo.

La Figura 5-13 muestra en gráficos de barra las desviaciones relativas medias obtenidas, para cada resistencia de by-pass, con los dos modelos matemáticos tratados. Se verifica que para altos valores de la resistencia de by-pass ambos tratamientos teóricos concuerdan para los electrodos terminales. No obstante, las distribuciones obtenidas a partir de la ecuación de Laplace dan resultados con menores desviaciones a los puntos experimentales, mejorando significativamente la capacidad predictiva en todo el rango experimentado tanto para los electrodos terminales como para los bipolares. Este mejoramiento puede entenderse dado que en la resolución de la ecuación de Laplace se han quitado las restricciones dadas por las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.5) adoptadas para el modelo simplificado. Sin embargo, es de destacar que fueron invertidos más recursos informáticos. Cada simulación se realizó en un tiempo de aproximadamente 30 minutos mientras que el modelo simplificado usó menos de 10 segundos.

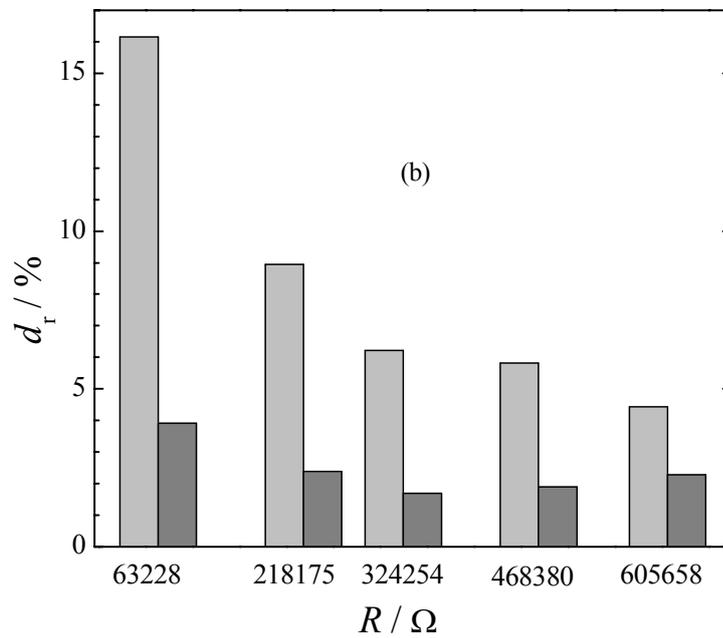
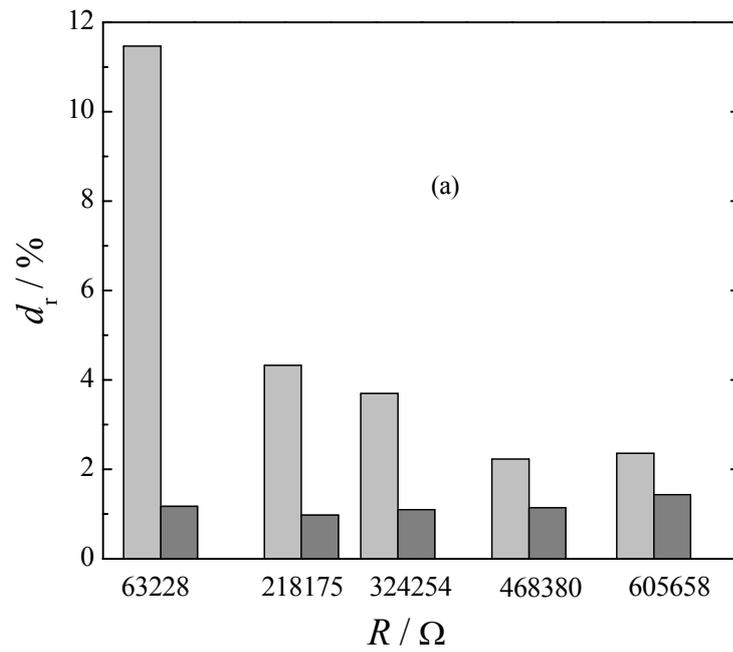


Figura 5-13: Comparación de calidades predictivas de los modelos aplicados.

■ : Modelo simplificado. ■ : Ecuación de Laplace.

(a) Electrodo terminal. (b) Electrodo bipolar.

La Figura 5-14 muestra las corrientes de los electrodos en función de la posición cuando el reactor con 15 segmentos descrito en la sección 4.1.2 es operado sin la resistencia de by-pass, a diferentes I . Estos resultados son informados al solo efecto de constatar la uniformidad de la distribución de corriente y verificar que el procedimiento para contactar los segmentos de cobre con el papel conductor es apropiado.

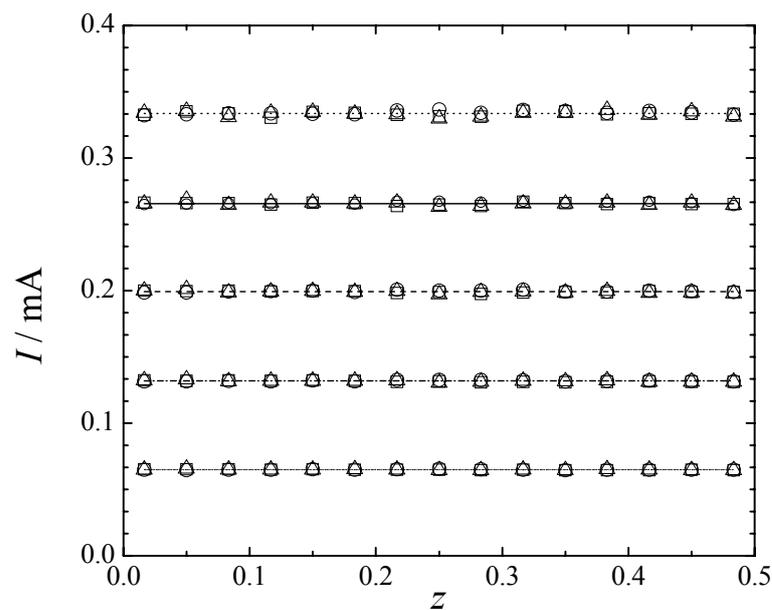


Figura 5-14: Corriente de los segmentos de electrodos en función de la posición. Equipo resistivo descrito en sección 4.1.2. Un electrodo bipolar. Sin resistencia de by-pass. (Δ): Terminal anódico. (\circ): Terminal catódico. (\square): Electrodo bipolar. (.....): $I = 5$ mA. (—): $I = 4$ mA. (- - -): $I = 3$ mA. (- · -): $I = 2$ mA. (- · · -): $I = 1$ mA.

Las Figuras 5-15 a 5-18 muestran las distribuciones de corriente obtenidas con el equipo descrito en el ítem 4.1.2 para diferentes corrientes y resistencias de by-pass. La línea continua corresponde a la predicción de la ecuación de Laplace y además en cada gráfica se han incorporado un histograma de los puntos experimentales para aportar información acerca de la distribución de densidades de corriente alrededor del valor medio. Como en el caso previo, las medidas para el electrodo terminal son el promedio de la parte anódica y catódica. La Tabla 5-4 resume los resultados experimentales y teóricos.

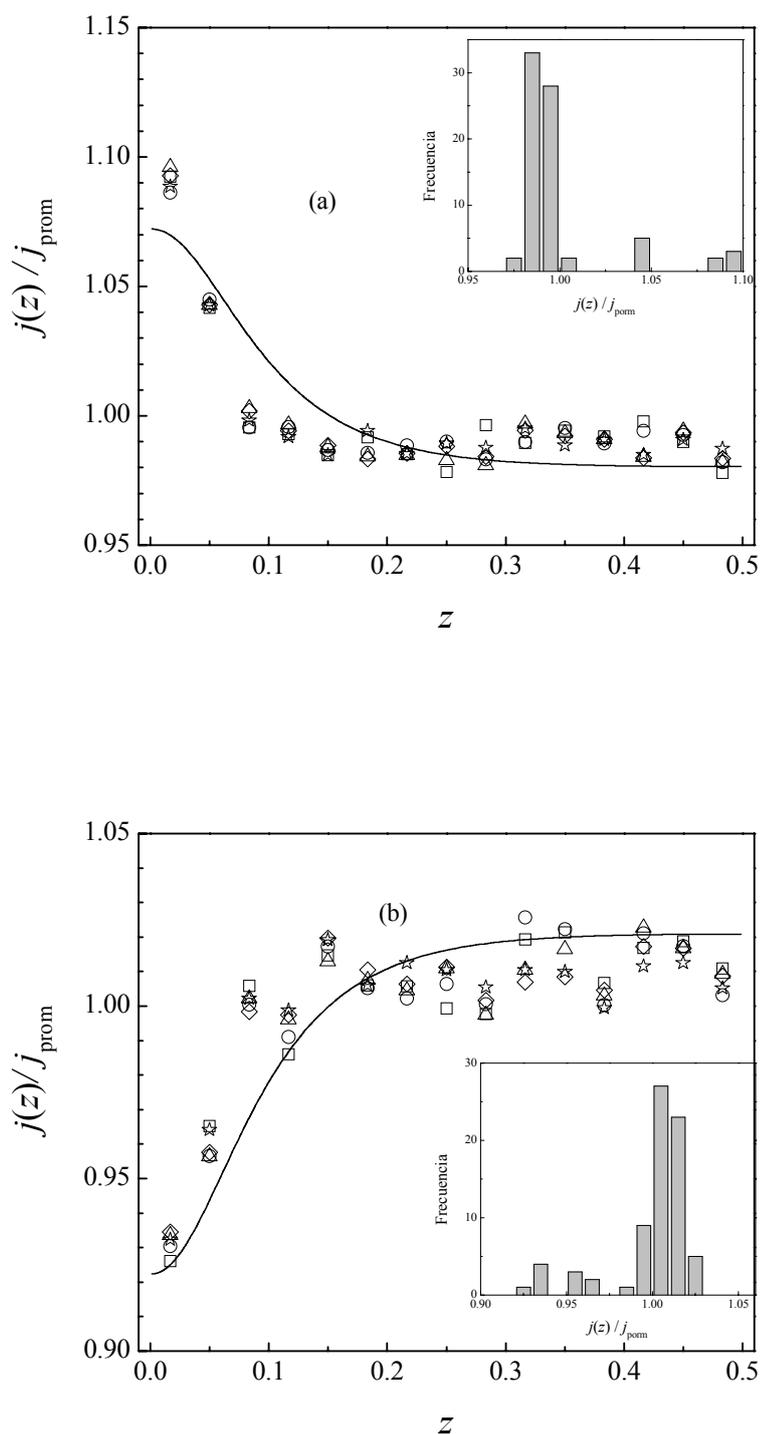


Figura 5-15: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar. Reactor descrito en el ítem 4.1.2.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

$R = 98608 \Omega$.

(\square): $I = 5.01$ mA. (\circ): $I = 3.99$ mA. (\triangle): $I = 2.99$ mA. (\diamond): $I = 1.98$ mA. (\star): $I = 0.98$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

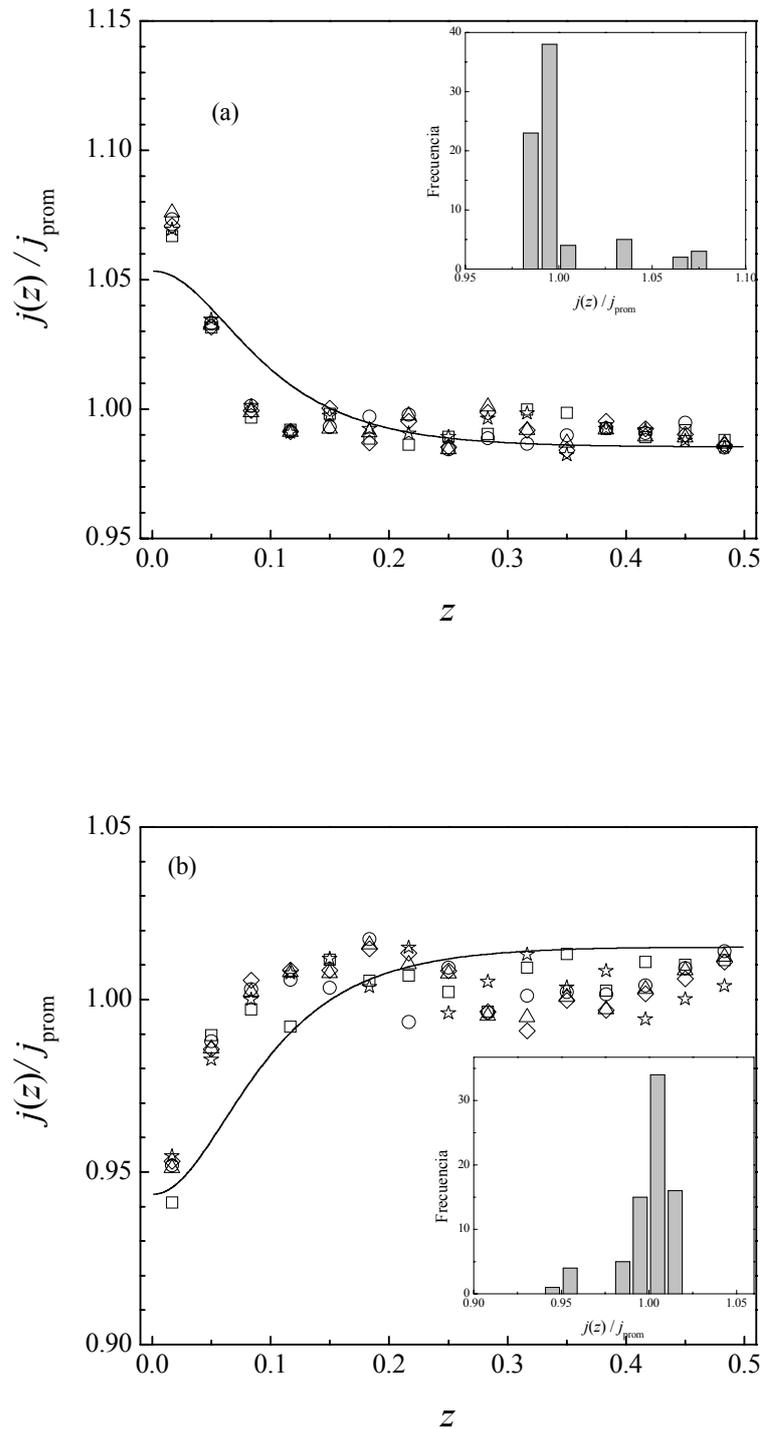


Figura 5-16: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

(a): Electrodo terminal, (b): Electrodo bipolar.

$R = 150552 \Omega$.

(\square): $I = 5.00$ mA. (\circ): $I = 3.99$ mA. (\triangle): $I = 3.00$ mA. (\diamond): $I = 1.98$ mA. (\star): $I = 0.98$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

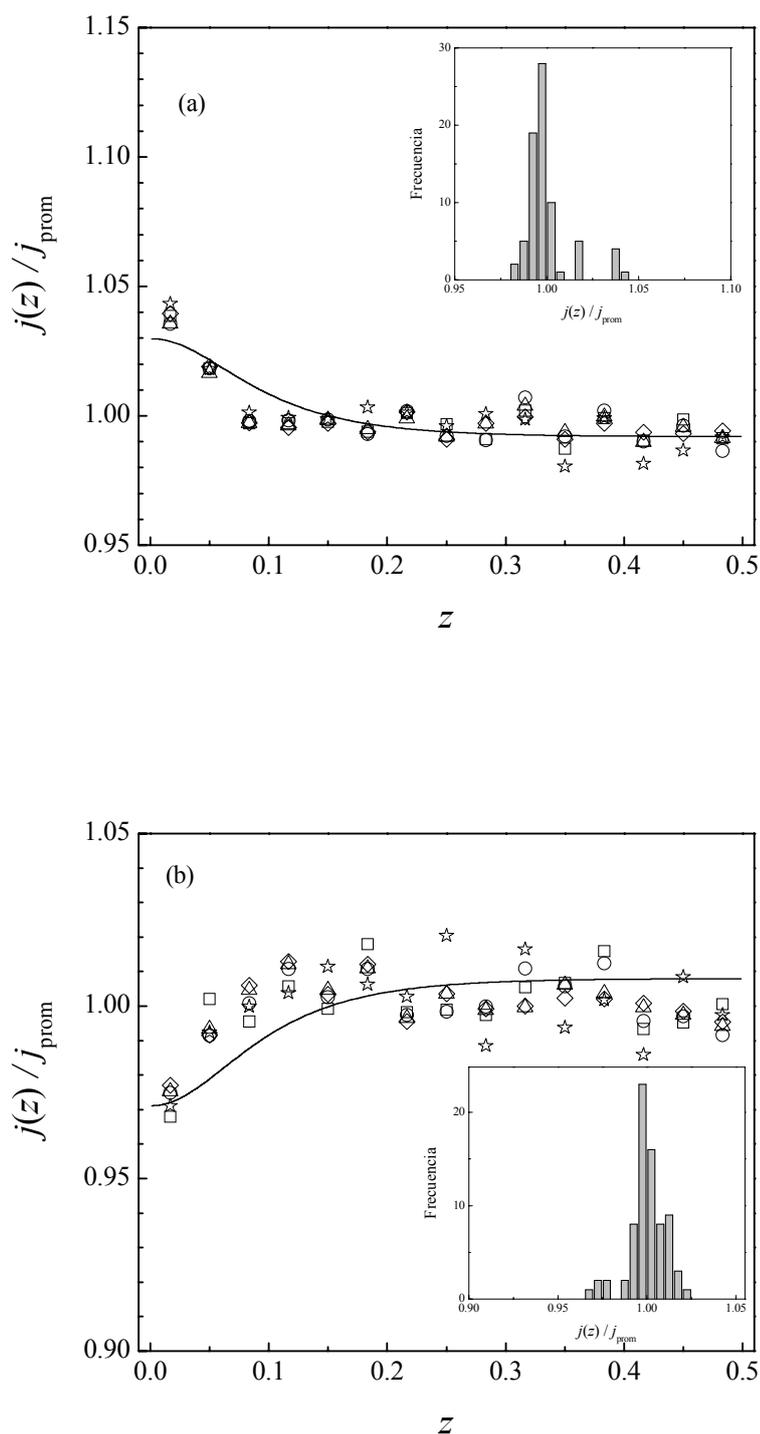


Figura 5-17: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

$R = 322206 \Omega$.

(\square): $I = 5.02 \text{ mA}$. (\circ): $I = 4.00 \text{ mA}$. (\triangle): $I = 2.98 \text{ mA}$. (\diamond): $I = 1.97 \text{ mA}$. (\star): $I = 0.96 \text{ mA}$.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

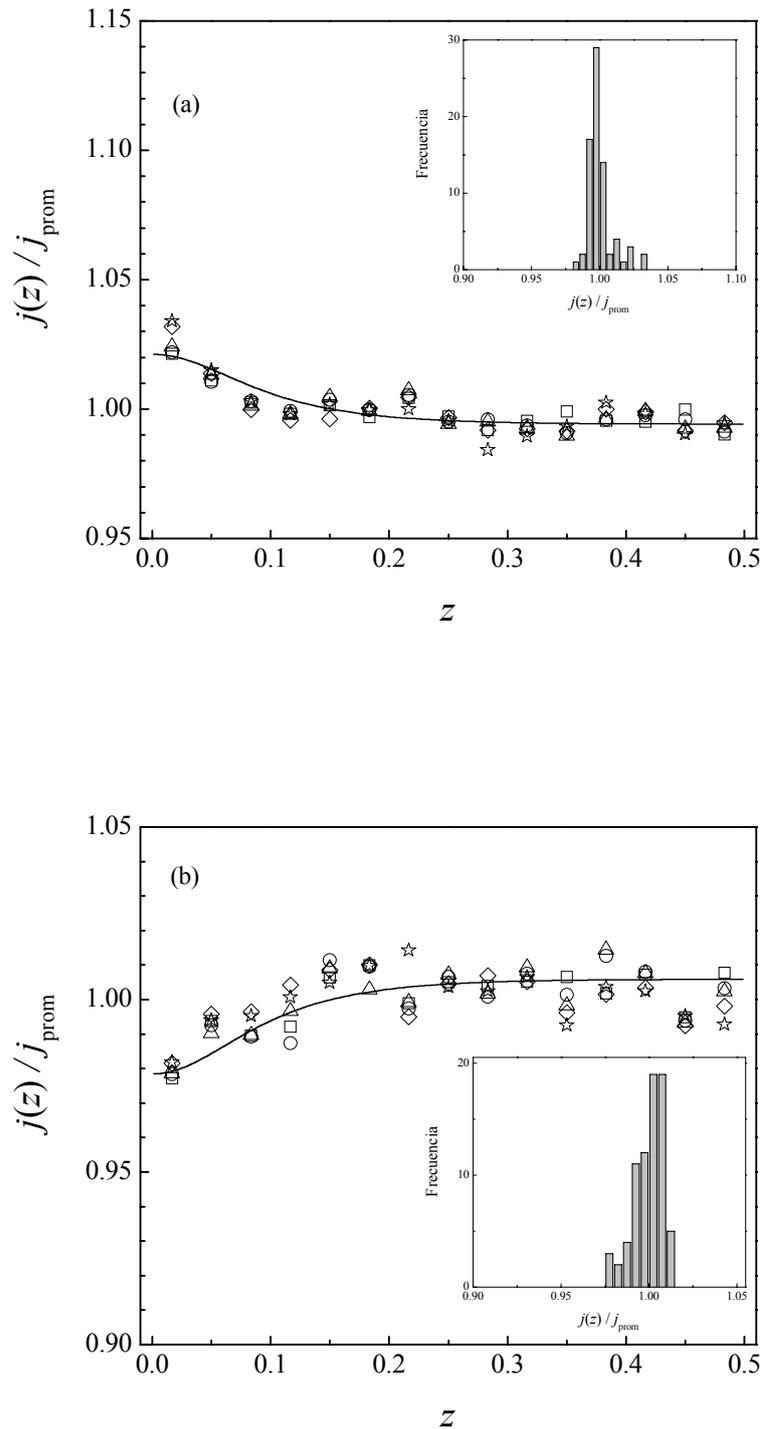


Figura 5-18: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

$R = 447435 \Omega$.

(\square): $I = 5.02$ mA. (\circ): $I = 3.98$ mA. (\triangle): $I = 2.98$ mA. (\diamond): $I = 1.97$ mA. (\star): $I = 0.97$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

R / Ω	I / mA	$d_r / \%$		$\sigma / \%$			Valores teo	Valores exp
		Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar			
99608	0.98	1.03	1.36	2.9452	2.5086	U / V	10.91	11.10
						I^* / mA	0.0388	0.0380
	1.98	1.05	1.16	2.8092	2.5480	U / V	22.07	22.15
						I^* / mA	0.0785	0.0773
	3.00	1.06	1.07	3.0577	2.3875	U / V	33.40	33.10
						I^* / mA	0.1190	0.1171
	3.99	1.03	1.08	2.9557	2.3231	U / V	44.50	43.90
						I^* / mA	0.1584	0.1553
	5.01	1.22	1.05	2.8286	2.2514	U / V	55.93	54.85
						I^* / mA	0.1989	0.1955
150552	0.98	0.69	1.29	2.1439	1.7899	U / V	10.95	11.15
						I^* / mA	0.0285	0.0278
	1.98	0.81	1.37	2.3395	1.5279	U / V	22.23	22.30
						I^* / mA	0.0578	0.0576
	3.00	0.82	1.27	2.3919	1.5651	U / V	33.61	33.35
						I^* / mA	0.0875	0.0875
	3.99	0.73	1.25	2.2655	1.5368	U / V	44.81	44.40
						I^* / mA	0.1165	0.1166
	5.02	0.81	1.12	2.2638	1.4962	U / V	56.30	55.35
						I^* / mA	0.1465	0.1458
322206	0.96	0.65	1.04	1.2850	1.1383	U / V	10.81	11.20
						I^* / mA	0.0151	0.0136
	1.97	0.48	0.94	1.2614	0.9842	U / V	22.25	22.35
						I^* / mA	0.0310	0.0301
	2.98	0.49	0.86	1.1704	0.8787	U / V	33.68	33.55
						I^* / mA	0.0470	0.0464
	4.00	0.85	1.04	1.2820	0.8568	U / V	45.50	44.55
						I^* / mA	0.0629	0.0629
	5.02	0.55	0.91	1.5172	1.2598	U / V	56.65	55.75
						I^* / mA	0.0791	0.0796
447435	0.97	0.45	0.60	0.7818	0.8951	U / V	10.98	11.20
						I^* / mA	0.0111	0.0098
	1.97	0.44	0.62	0.8112	0.9982	U / V	22.26	22.45
						I^* / mA	0.0226	0.0209
	2.98	0.37	0.48	0.9153	0.9342	U / V	33.76	33.65
						I^* / mA	0.0343	0.0331
	3.98	0.32	0.55	1.0556	0.7447	U / V	45.02	44.90
						I^* / mA	0.0457	0.0442
	4.99	0.35	0.38	1.1837	0.8126	U / V	56.50	55.85
						I^* / mA	0.0576	0.0567

Tabla 5-4: Resumen de resultados experimentales tomados con el equipo descrito en el ítem 4-1-2 (un electrodo bipolar) y las predicciones teóricas de acuerdo a la resolución de la ecuación de Laplace. Distribuciones primarias.

Lo informado en las Figuras previas corrobora la buena concordancia entre resultados experimentales y teóricos.

Como se ha hecho para los equipos con un solo electrodo bipolar, se presenta en la Figura 5-19 las corrientes en los segmentos de los electrodos en función de la posición de cada uno de ellos cuando el sistema es operado sin las resistencias de by-pass, para diferentes I , en un equipo con dos electrodos bipolares.

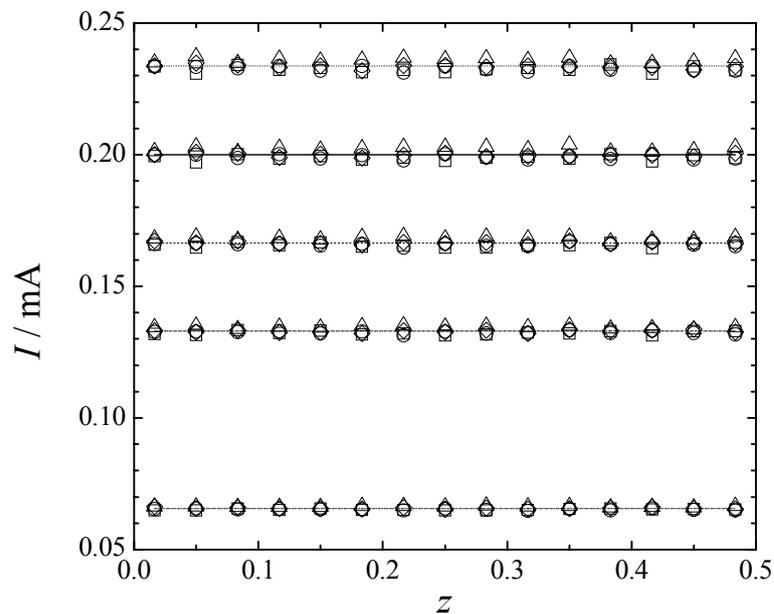


Figura 5-19: Corriente de los segmentos de electrodos en función de la posición.
(Δ): Terminal anódico. (\square): Primer electrodo bipolar. (\circ): Segundo electrodo bipolar.
(\diamond): Terminal catódico.
(.....): $I = 3.50$ mA. (—): $I = 3.00$ mA. (- - -): $I = 2.50$ mA. (- · -): $I = 2.00$ mA.
(- · · -): $I = 1.00$ mA.

Distribuciones de corriente típicas obtenidas con el equipo del ítem 4.1.2 y dos electrodos bipolares son dadas en las Figuras 5-20 a 5-23. Dada la simetría de este equipo, los puntos correspondientes a terminales son el promedio entre el ánodo y el cátodo y para el bipolar se informa el promedio de las medidas en ambos electrodos bipolares. Se incluye además en línea continua la curva teórica y el histograma de las distribuciones experimentales. Análogamente la Tabla 5-5 resume los resultados respectivos.

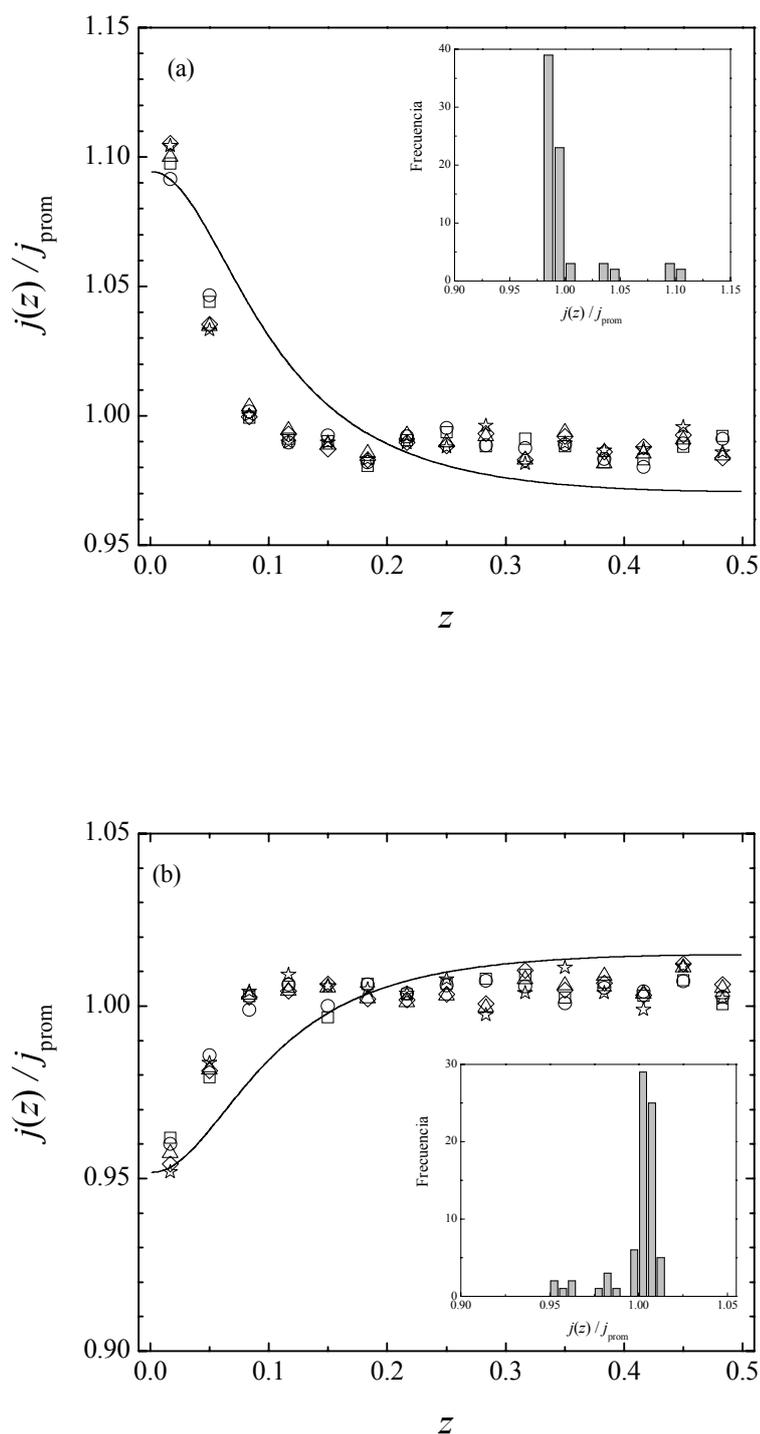


Figura 5-20: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con dos electrodos bipolares. Reactor descrito en ítem 4.1.2.

(a): Electrodos terminales. (b): Electrodo bipolar.

$R = 99608 \Omega$.

(\square): $I = 3.51$ mA. (\circ): $I = 3.01$ mA. (\triangle): $I = 2.49$ mA. (\diamond): $I = 1.99$ mA. (\star): $I = 0.97$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

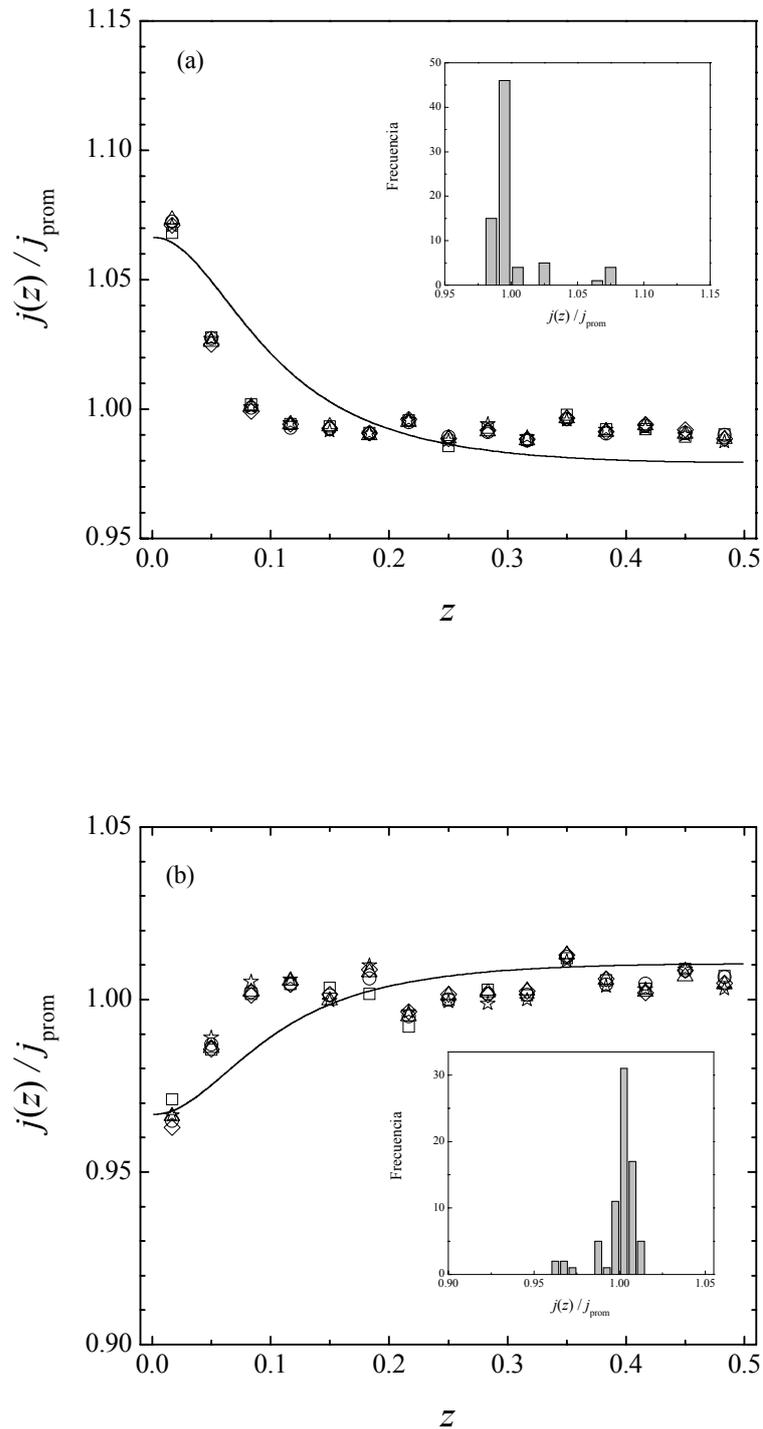


Figura 5-21: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con dos electrodos bipolares.

(a): Electrodos terminales. (b): Electrodo bipolar.

$R = 150600 \Omega$.

(\square): $I = 3.54$ mA. (\circ): $I = 3.03$ mA. (\triangle): $I = 2.52$ mA. (\diamond): $I = 2.01$ mA. (\star): $I = 1.00$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

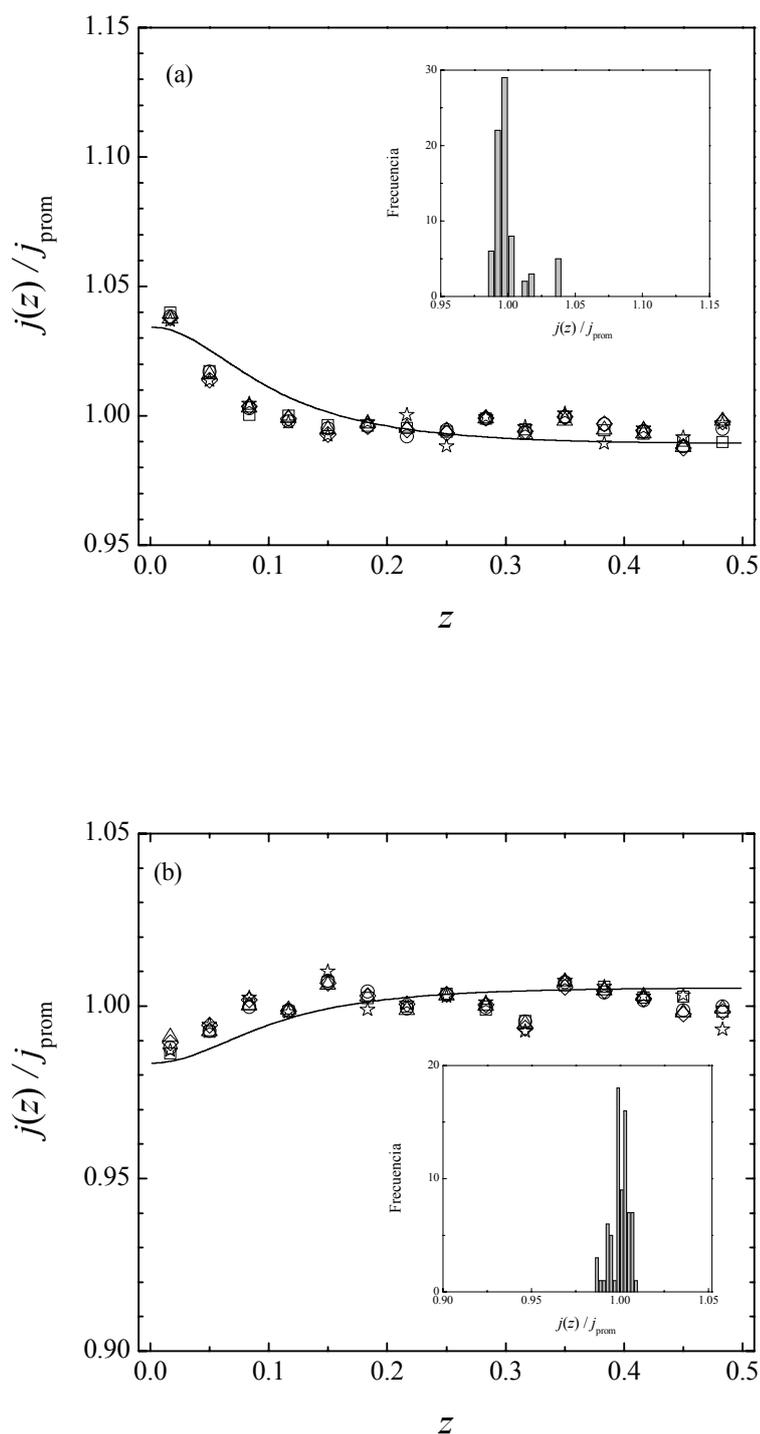


Figura 5-22: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con dos electrodos bipolares.

(a): Electrodos terminales. (b): Electrodo bipolar.

$R = 316826 \Omega$.

(\square): $I = 3.54$ mA. (\circ): $I = 3.03$ mA. (\triangle): $I = 2.52$ mA. (\diamond): $I = 2.02$ mA. (\star): $I = 1.00$ mA.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

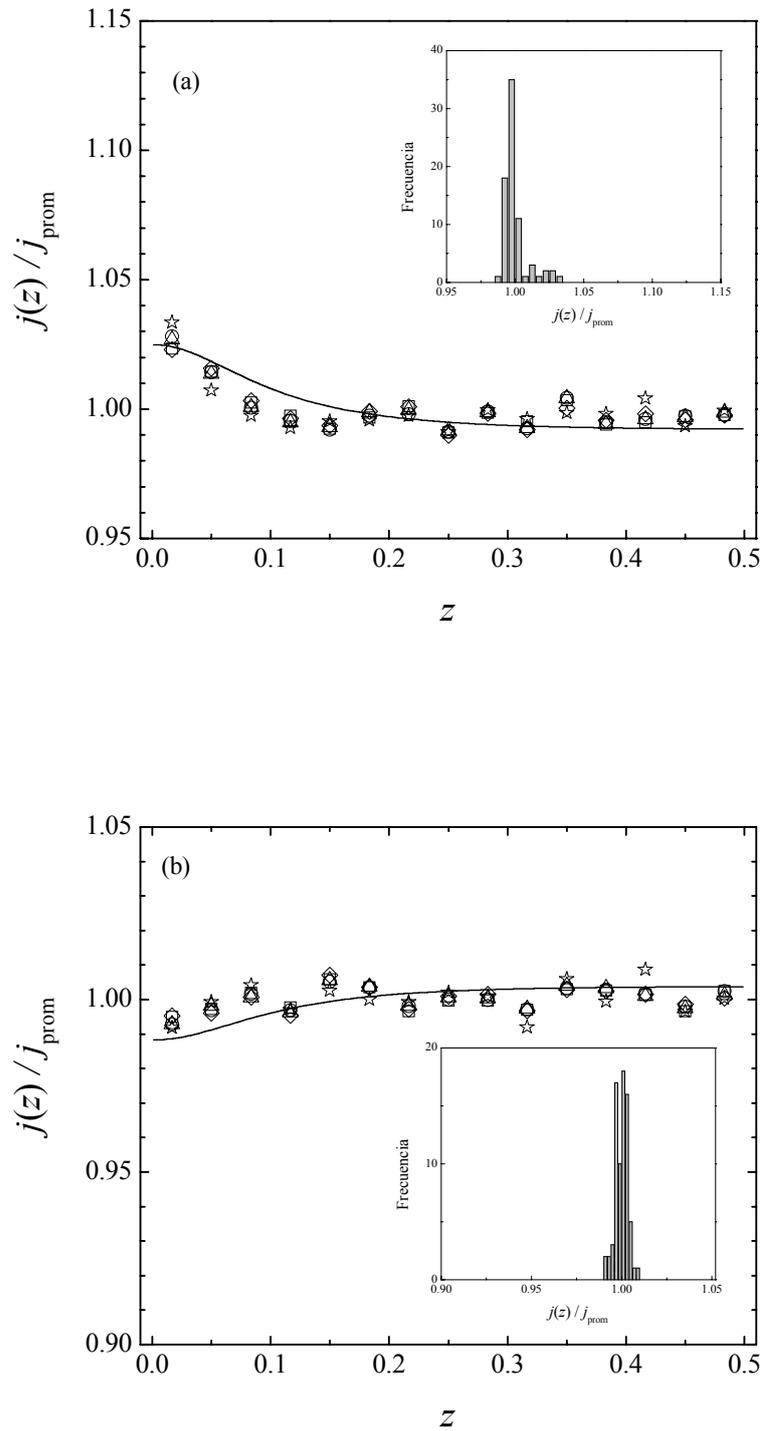


Figura 5-23: Distribución de corriente primaria para un reactor electroquímico con dos electrodos bipolares.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

$R = 447435 \Omega$.

(\square): $I = 3.53 \text{ mA}$. (\circ): $I = 3.02 \text{ mA}$. (\triangle): $I = 2.52 \text{ mA}$. (\diamond): $I = 2.01 \text{ mA}$. (\star): $I = 0.99 \text{ mA}$.

Línea continua: resolución numérica de la ecuación de Laplace.

Insert: histograma de puntos experimentales.

R / Ω	I / mA	$d_r / \%$		$\sigma / \%$			Valores teo	Valores exp
		Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar			
99608	0.97	1.75	1.46	3.0810	1.2783	U / V	15.75	16.00
						I^* / mA	0.0449	0.0420
	1.99	1.73	1.20	2.9727	1.2302	U / V	32.13	31.85
						I^* / mA	0.0916	0.0865
	2.49	1.61	1.26	3.0482	1.3539	U / V	40.31	39.85
						I^* / mA	0.1149	0.1083
3.01	1.55	1.20	3.1759	1.4386	U / V	48.76	48.00	
					I^* / mA	0.1390	0.1317	
3.51	1.67	1.37	3.1352	1.4929	U / V	56.82	56.05	
					I^* / mA	0.1620	0.1537	
150600	1.00	1.14	1.26	2.1280	1.0233	U / V	16.32	16.05
						I^* / mA	0.0323	0.0304
	2.00	1.17	1.06	2.2213	1.1342	U / V	32.85	32.15
						I^* / mA	0.0650	0.0618
	2.52	1.14	1.08	2.2271	1.1172	U / V	41.17	40.15
						I^* / mA	0.0815	0.0777
3.03	1.18	1.02	2.1533	1.1975	U / V	49.40	48.25	
					I^* / mA	0.0978	0.0933	
3.54	1.11	1.08	2.1796	1.0855	U / V	57.80	56.35	
					I^* / mA	0.1147	0.1091	
316826	1.00	0.62	1.13	1.2728	0.5455	U / V	16.48	16.40
						I^* / mA	0.0164	0.0153
	2.02	0.59	0.92	1.2440	0.5155	U / V	33.29	32.90
						I^* / mA	0.0332	0.0313
	2.52	0.51	0.84	1.2108	0.4629	U / V	41.60	41.05
						I^* / mA	0.0415	0.0392
3.03	0.55	0.84	1.1974	0.4767	U / V	49.95	49.30	
					I^* / mA	0.0498	0.0471	
3.54	0.47	0.95	1.1976	0.6078	U / V	58.40	57.45	
					I^* / mA	0.0582	0.0551	
447435	0.99	0.64	1.07	0.8582	0.3215	U / V	16.37	16.55
						I^* / mA	0.0117	0.0100
	2.01	0.46	0.82	0.9628	0.3346	U / V	33.25	33.10
						I^* / mA	0.0238	0.0218
	2.52	0.50	0.83	0.9204	0.3413	U / V	41.68	41.15
						I^* / mA	0.0299	0.0276
3.02	0.51	0.82	0.8698	0.3405	U / V	50.06	49.35	
					I^* / mA	0.0359	0.0333	
3.53	0.46	0.88	1.0156	0.4597	U / V	58.54	57.65	
					I^* / mA	0.0419	0.0389	

Tabla 5-5: Resumen de resultados experimentales tomados con el equipo descrito en el Capítulo 4-1-2 (dos electrodos bipolares) y las predicciones teóricas de acuerdo a la resolución de la ecuación de Laplace. Distribuciones primarias.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

Analizando los valores resumidos en las Tablas 5-4 y 5-5 puede apreciarse en las columnas 3 y 4 que las desviaciones relativas media toman valores máximos de aproximadamente 1.5 % para cualquiera de los sistemas estudiados, confirmando la muy buena capacidad predictiva del modelo. También observando las columnas 5 y 6 de ambas tablas se infiere que a mayor resistencia de by-pass se obtienen menores desviaciones estándar, confirmando que el valor de la corriente parásita influye en la magnitud de las distribuciones de corriente.

Las actividades declaradas en este ítem han sido publicadas en una revista de la especialidad [2].

5.4) Comparación entre las predicciones teóricas del modelo simplificado y las mediciones experimentales de las distribuciones secundarias utilizando el reactor con electrolito estacionario.

La expresión electrolito estacionario hace referencia a que no existe un flujo convectivo forzado de la solución electrolítica; no obstante tienen lugar (i) la convección natural que responde a las variaciones de densidad ocasionadas por las reacciones electroquímicas y (ii) la convección inducida por los gases generados en los electrodos, estas dos últimas contribuciones a la convección son inevitables.

El objetivo de esta sección es realizar una comparación sistemática entre las distribuciones de corriente secundaria experimentales tomadas con el equipo descrito en el ítem 4.2.1 y los resultados obtenidos de la resolución del modelo simplificado desarrollado en el Capítulo 2. Además, se realizará un estudio de la capacidad predictiva del modelo y se generalizará el análisis en base a parámetros característicos de la distribución secundaria.

Las reacciones catódica y anódica empleadas fueron respectivamente la generación de hidrógeno y de oxígeno desde soluciones 1M y 3M de NaOH

Las Figuras 5-24 a 5-31 informan con líneas continuas las distribuciones teóricas y los símbolos indican los resultados experimentales con y sin by-pass con el fin de observar su influencia. Los datos experimentales informados son el promedio de al menos tres lecturas realizadas en forma independiente, y para los terminales se han promediado las lecturas del cátodo y del ánodo. Para detallar el grado de uniformidad de las distribuciones y la capacidad predictiva del modelo se informan en cada figura la desviación estándar de las distribuciones experimentales con y sin by-pass al igual que la desviación relativa media.

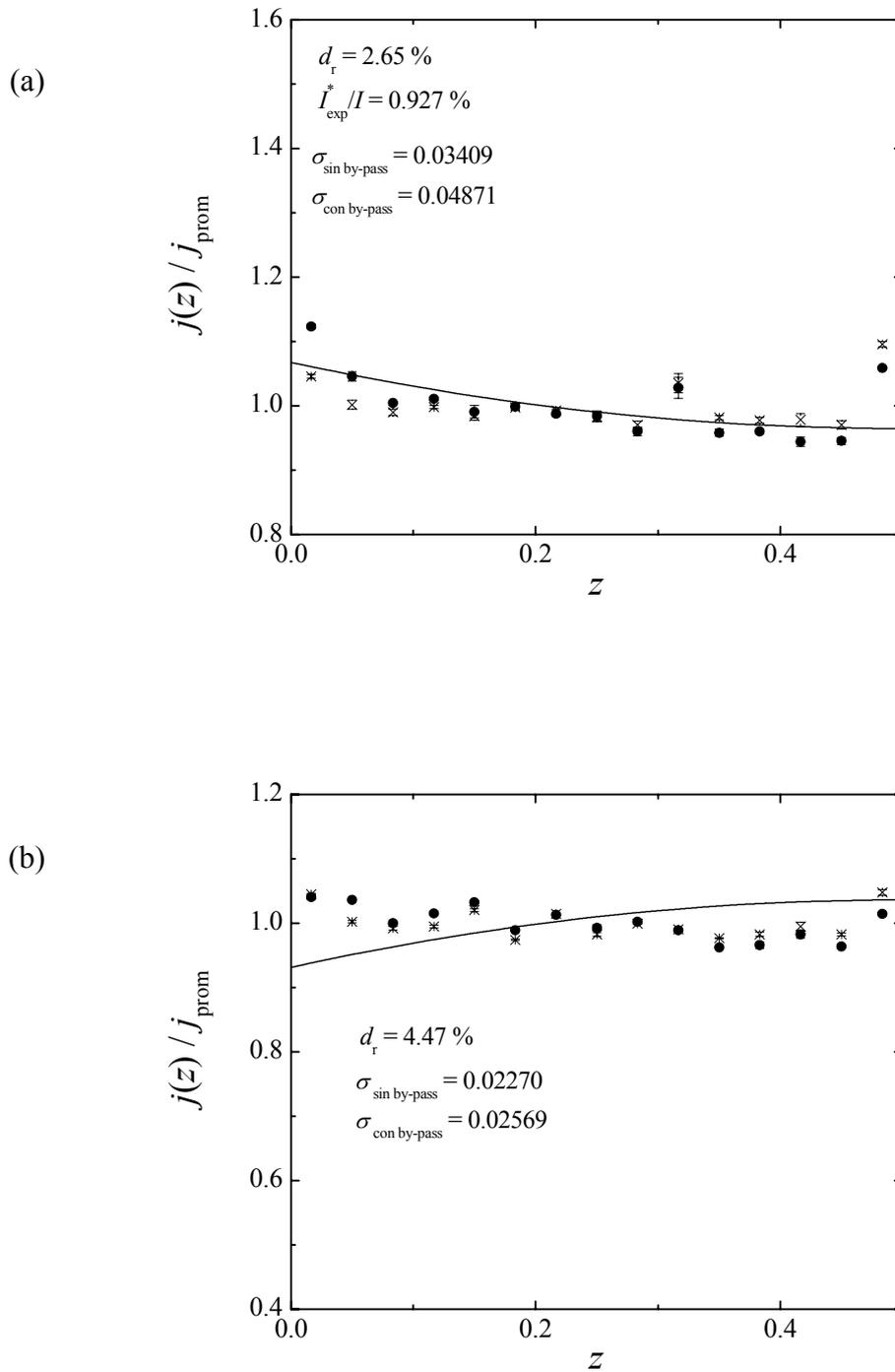


Figura 5-24-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 0.996$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

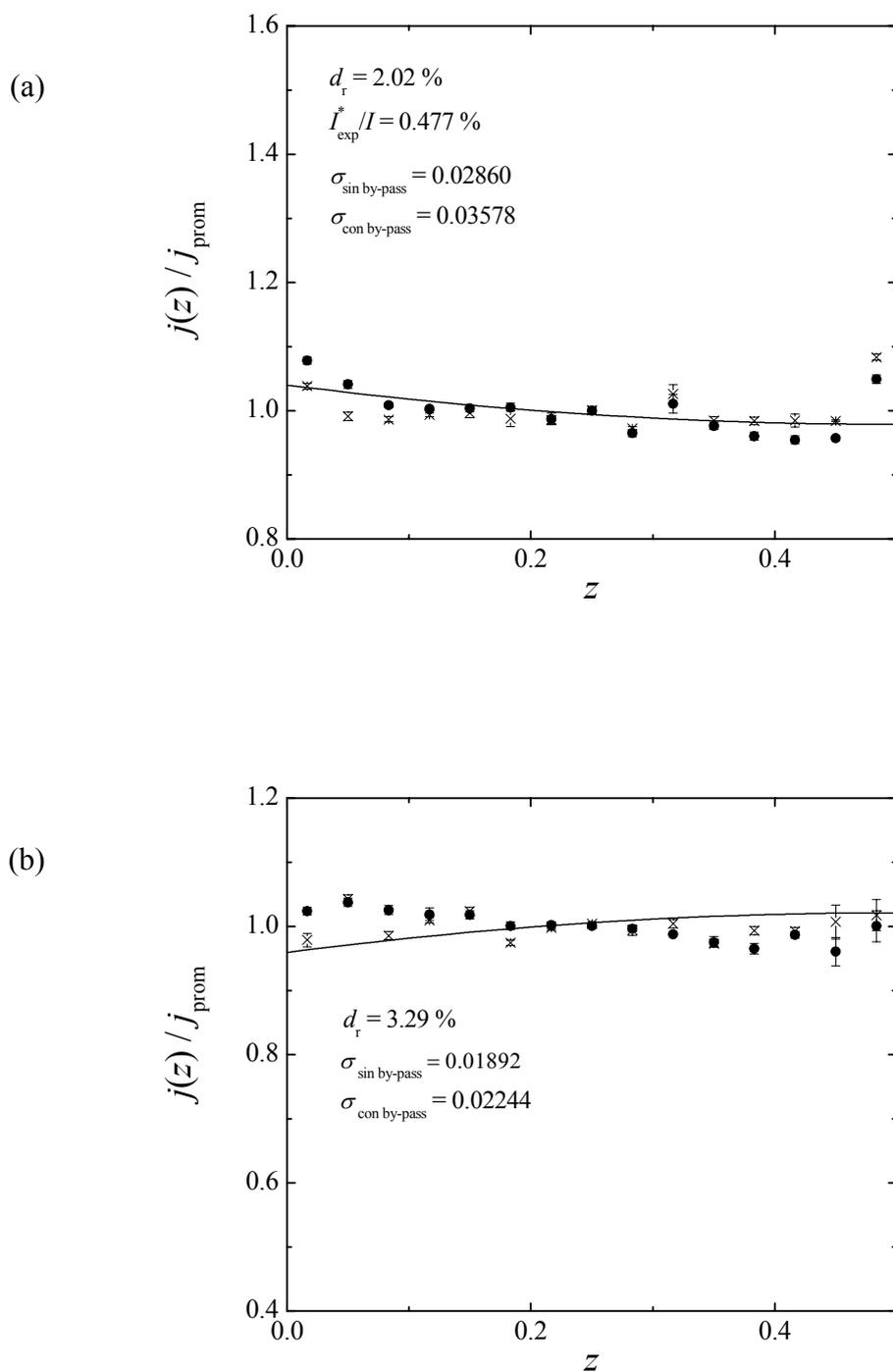


Figura 5-24-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1 \text{ cm}$, $I = 2.970 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

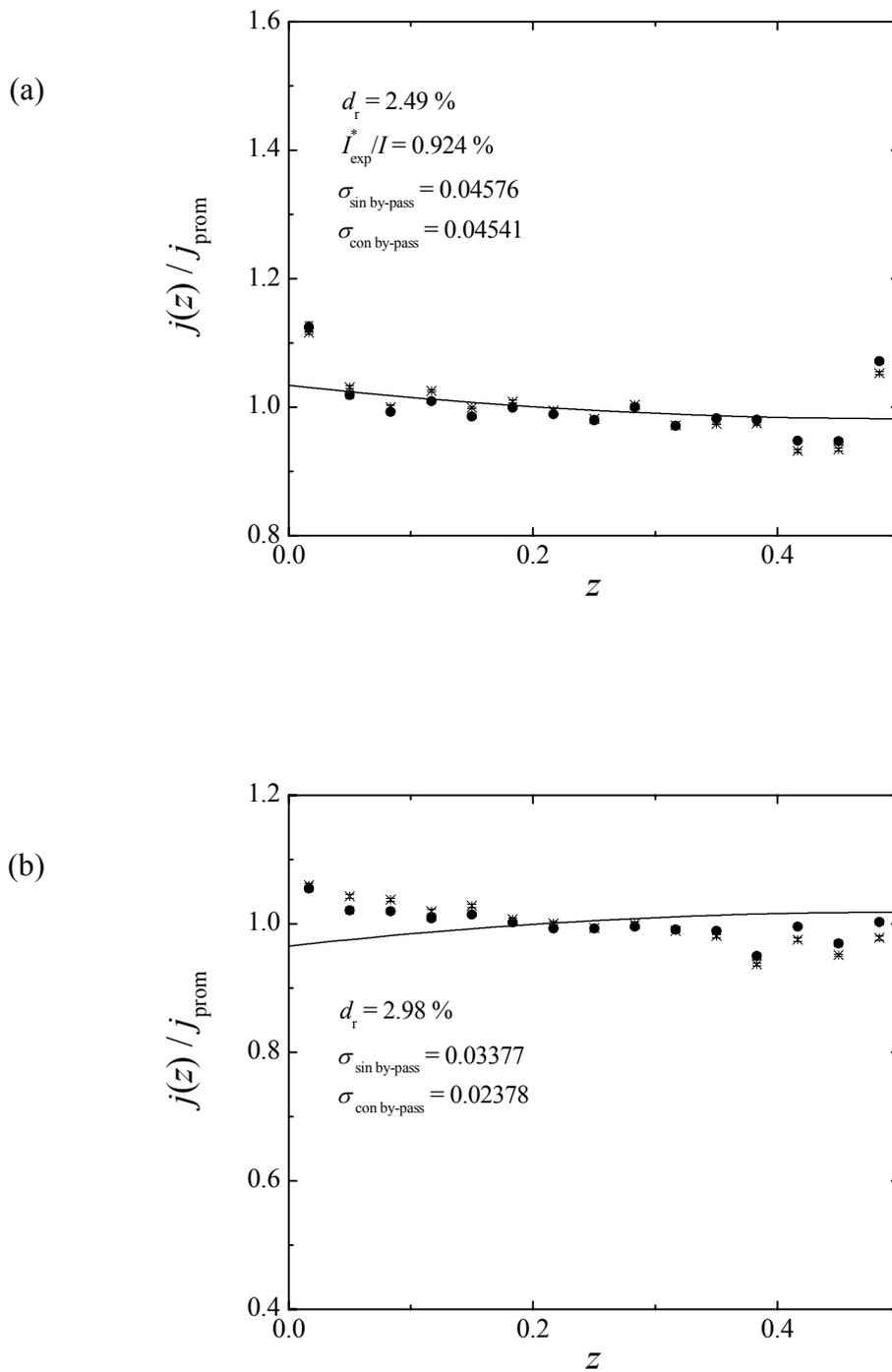


Figura 5-24-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 5.107$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

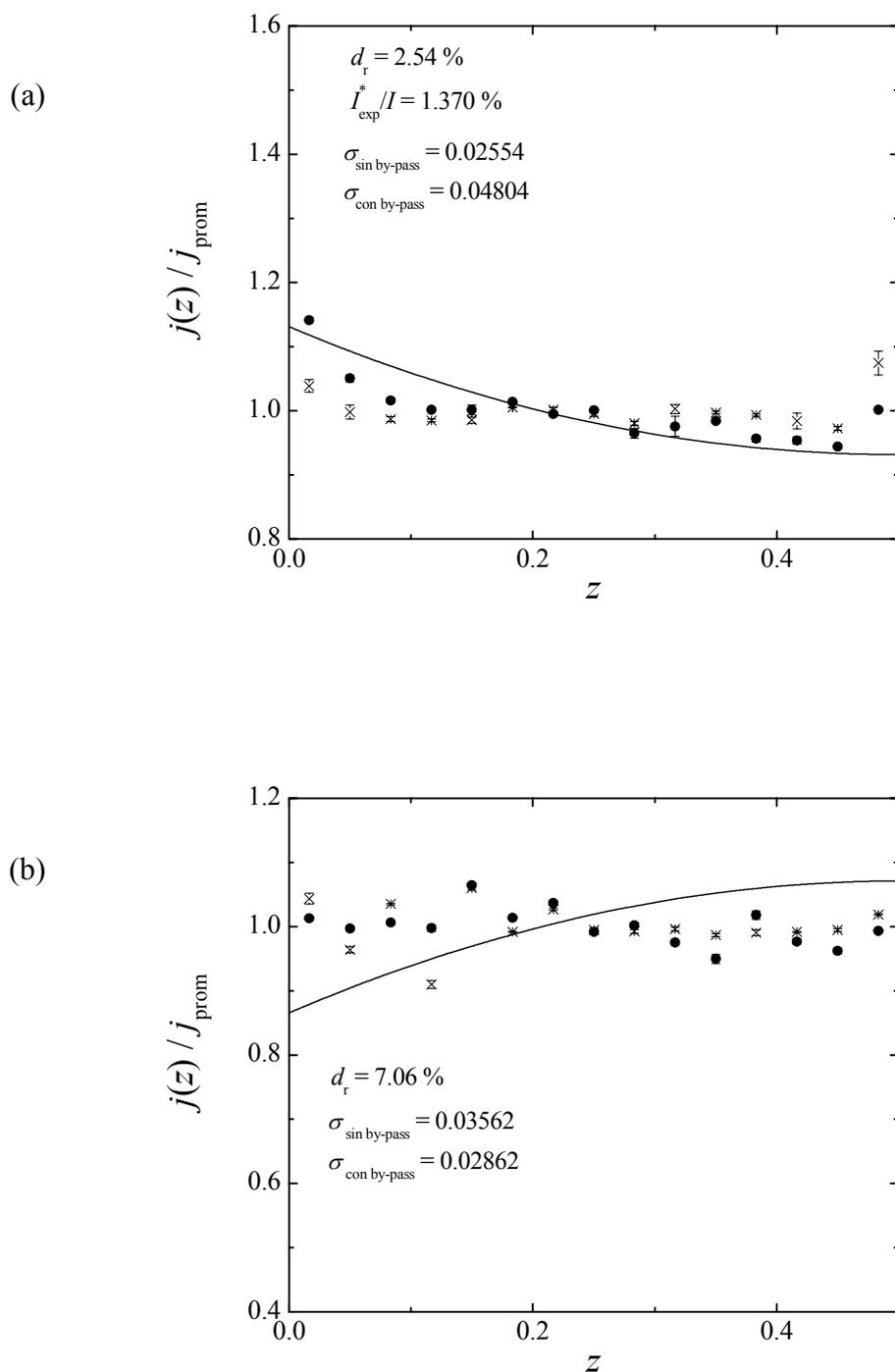


Figura 5-25-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 0.978$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

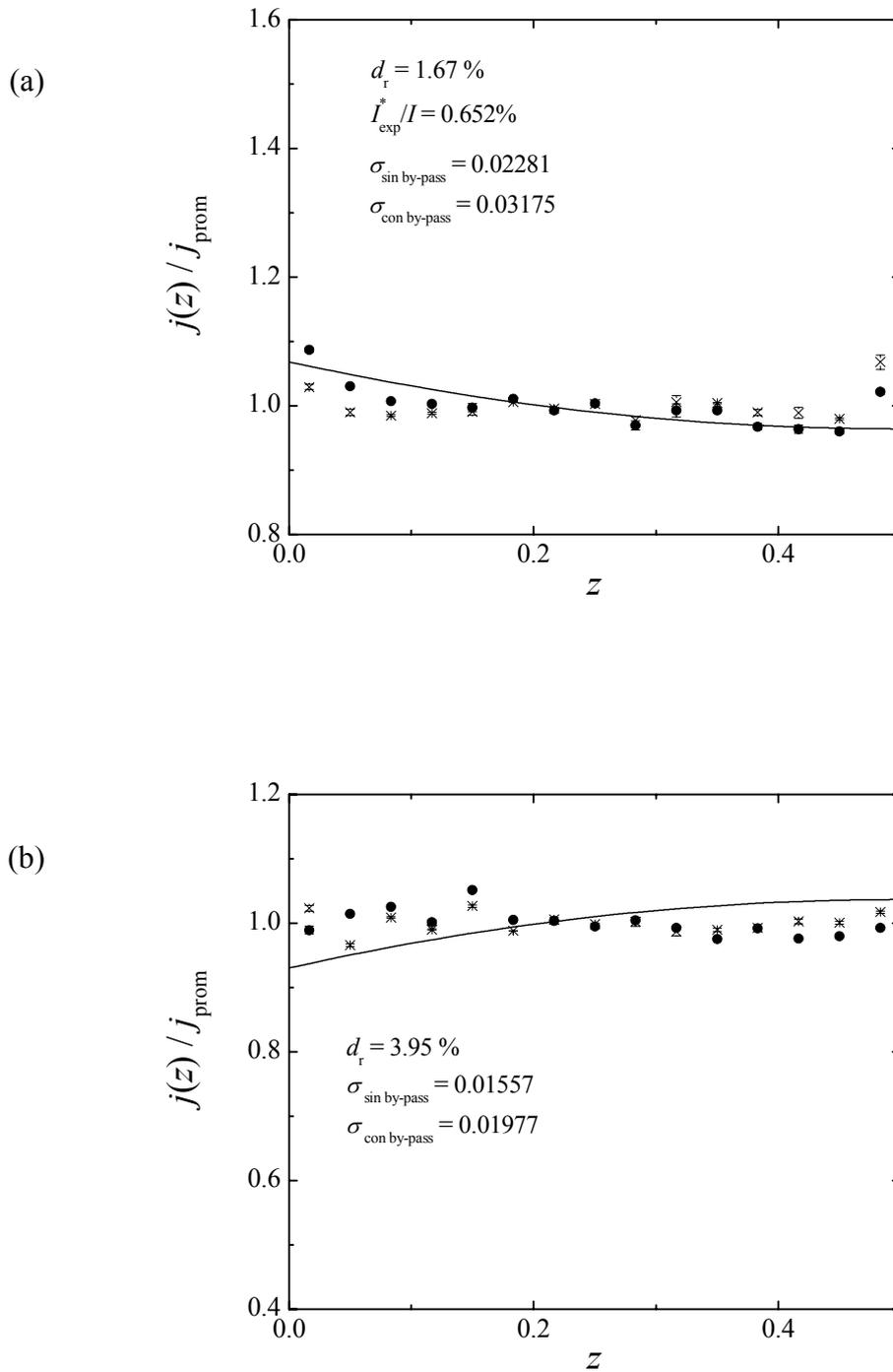


Figura 5-25-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 2.967$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\oplus): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

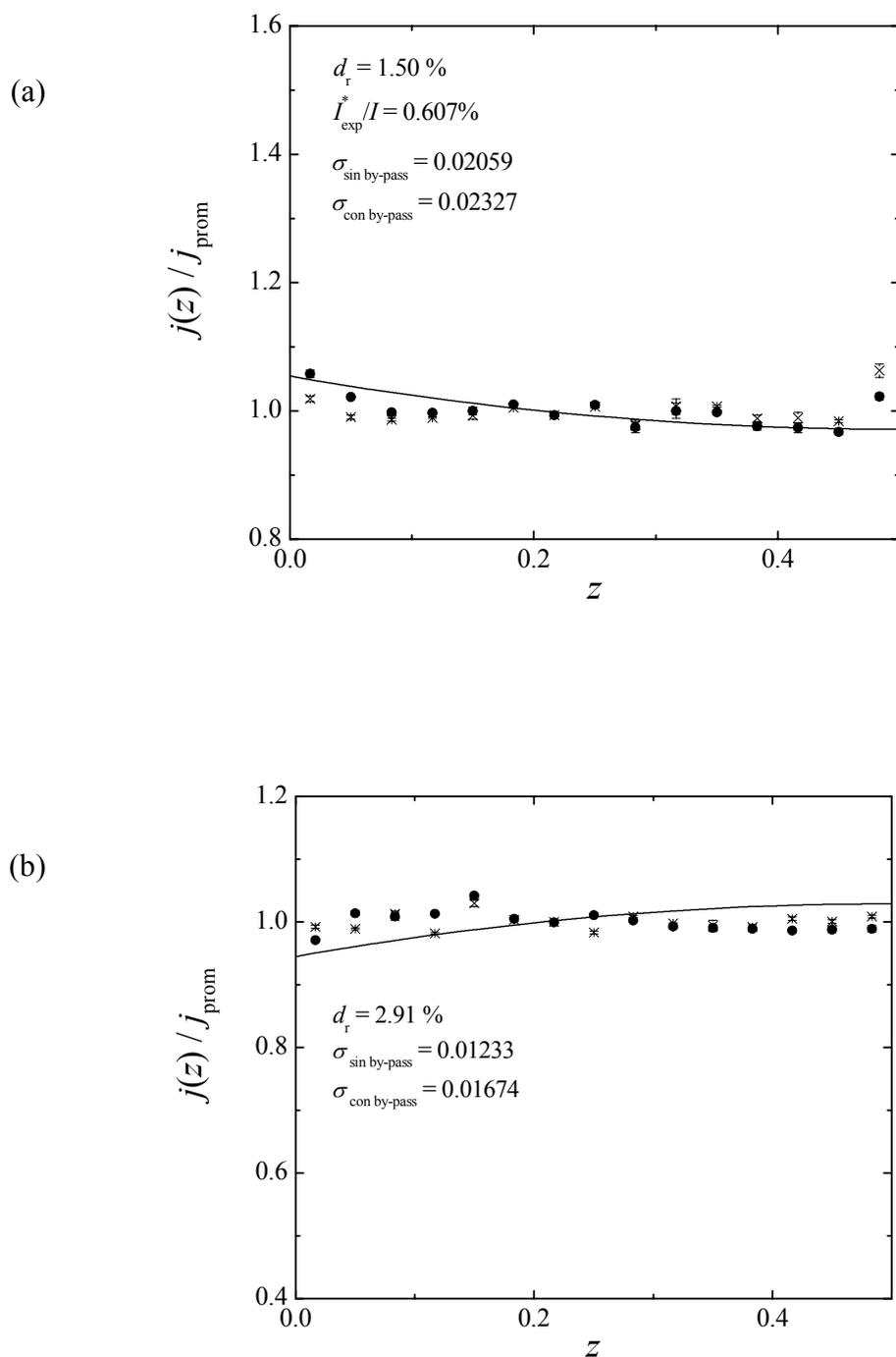


Figura 5-25-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 4.957$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

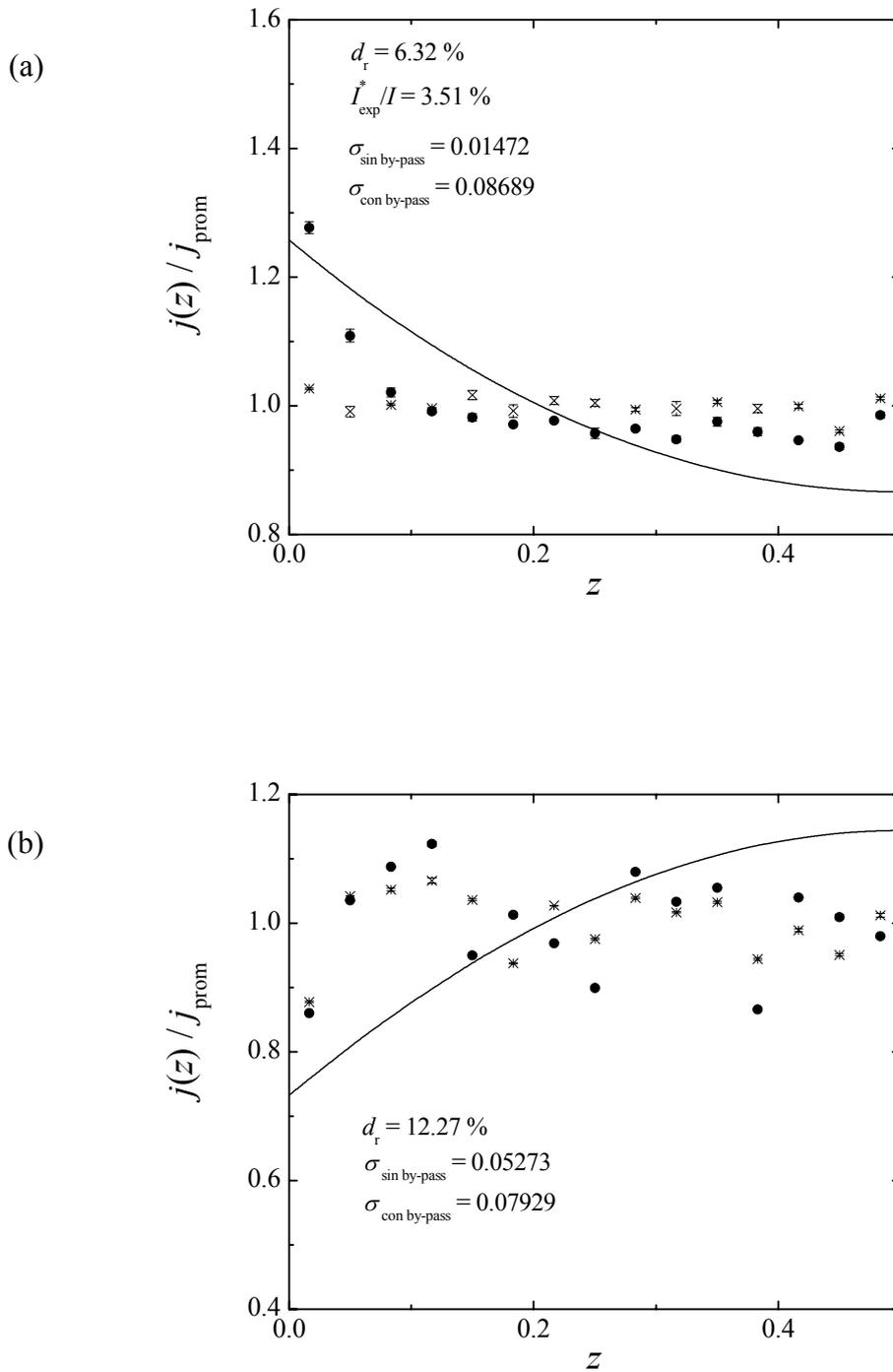


Figura 5-26-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 0.988$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

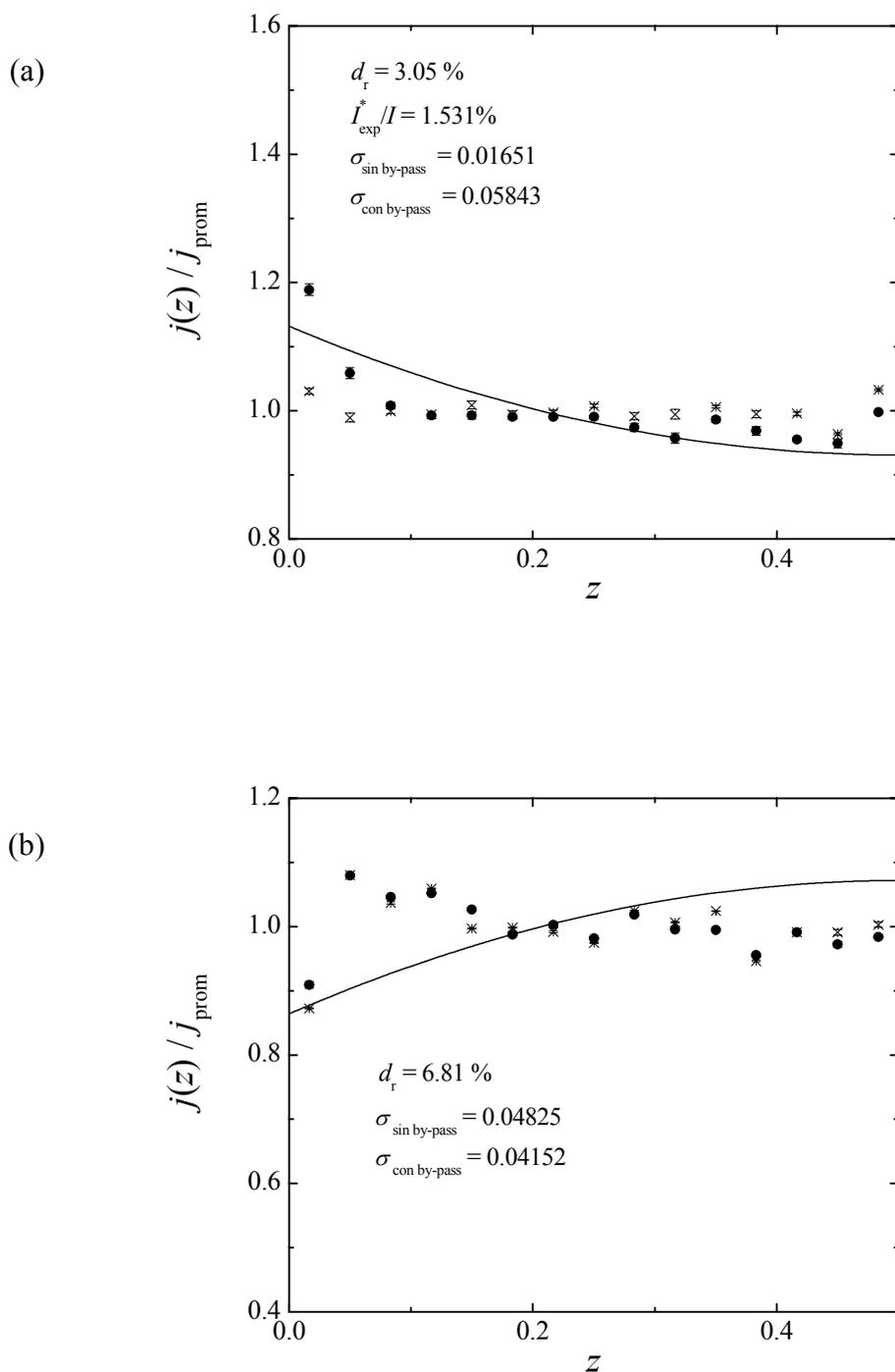


Figura 5-26-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 2.967 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

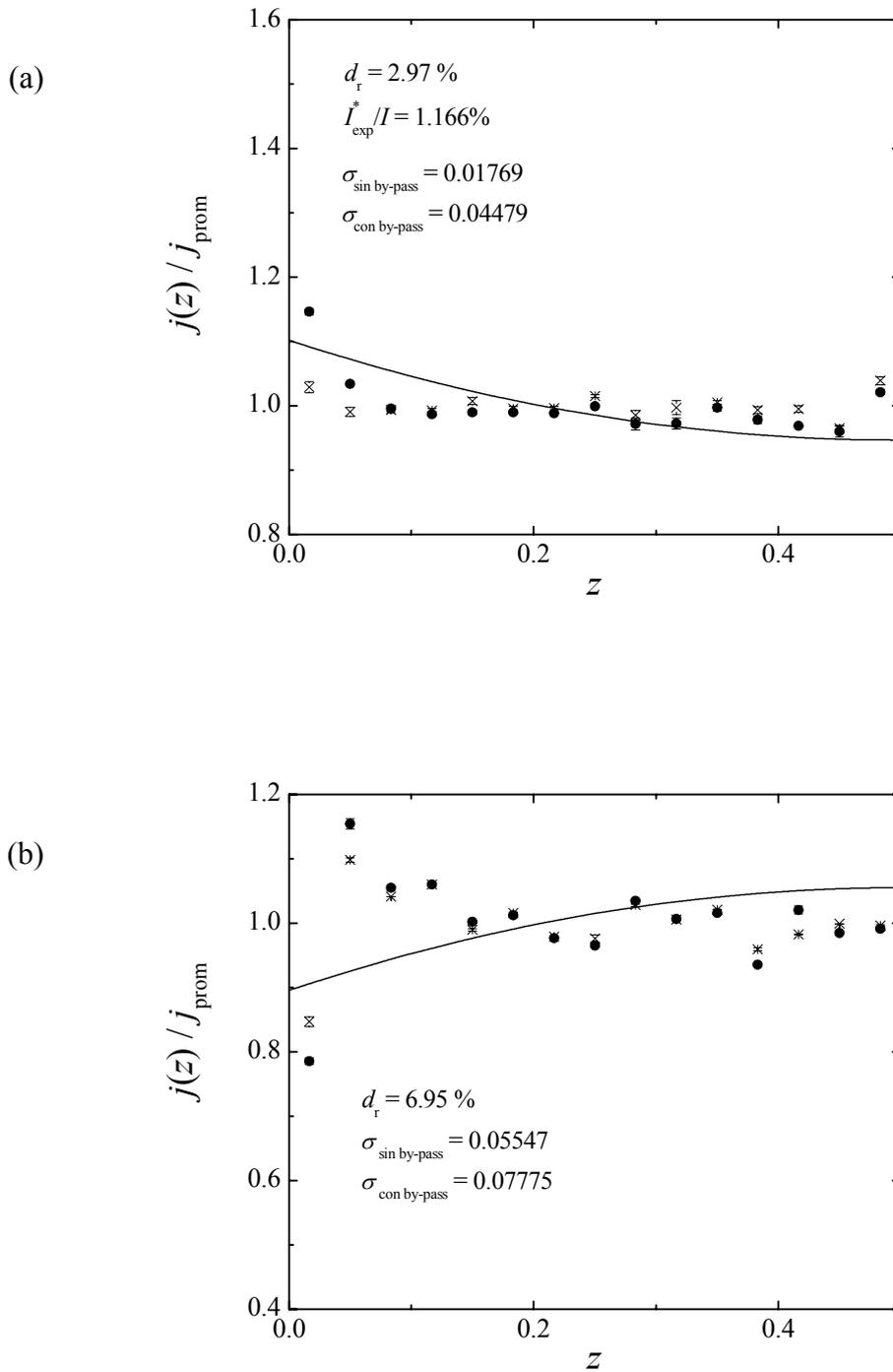


Figura 5-26-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 4.967$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\oplus): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

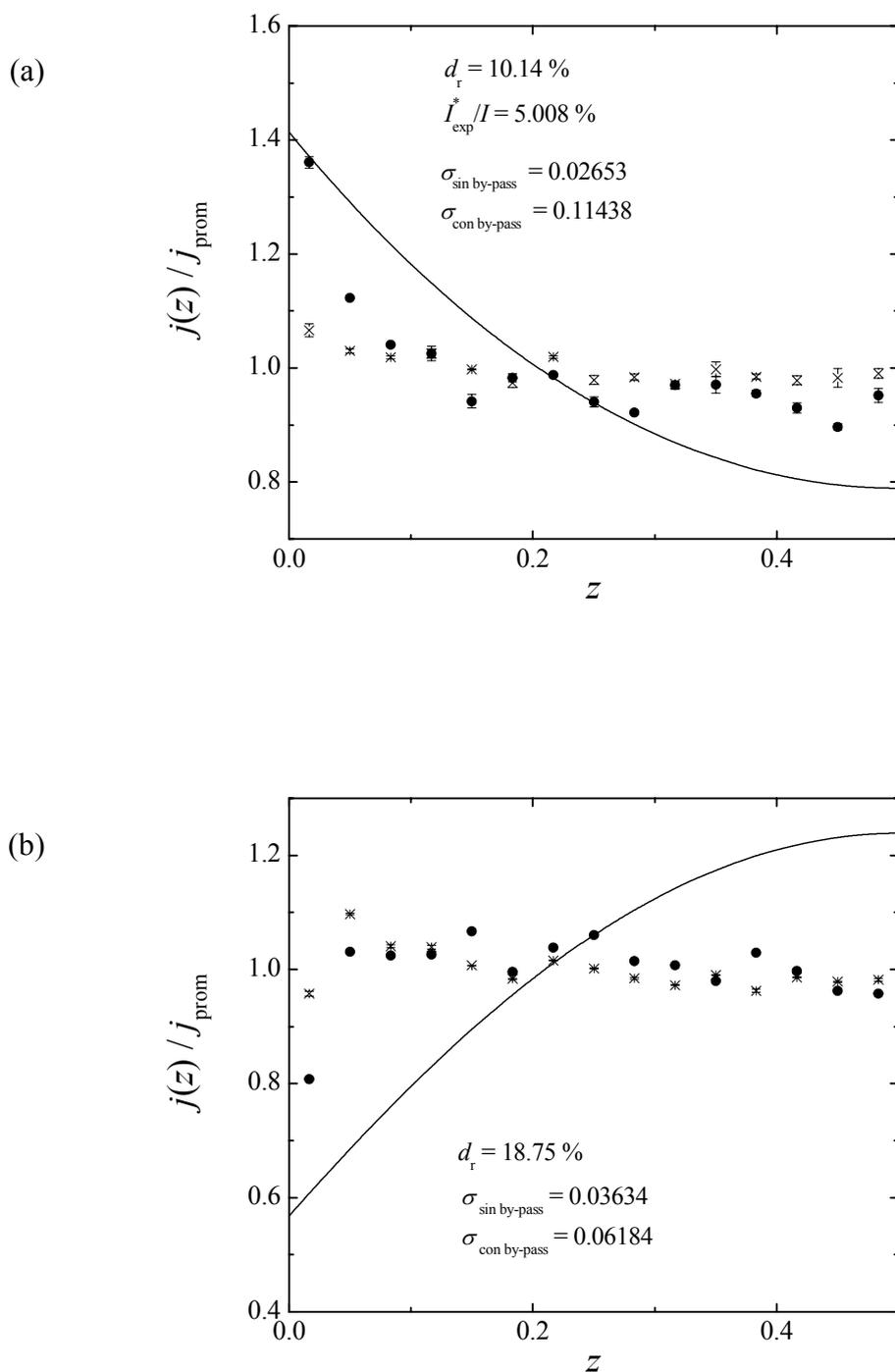


Figura 5-27-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 0.998 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

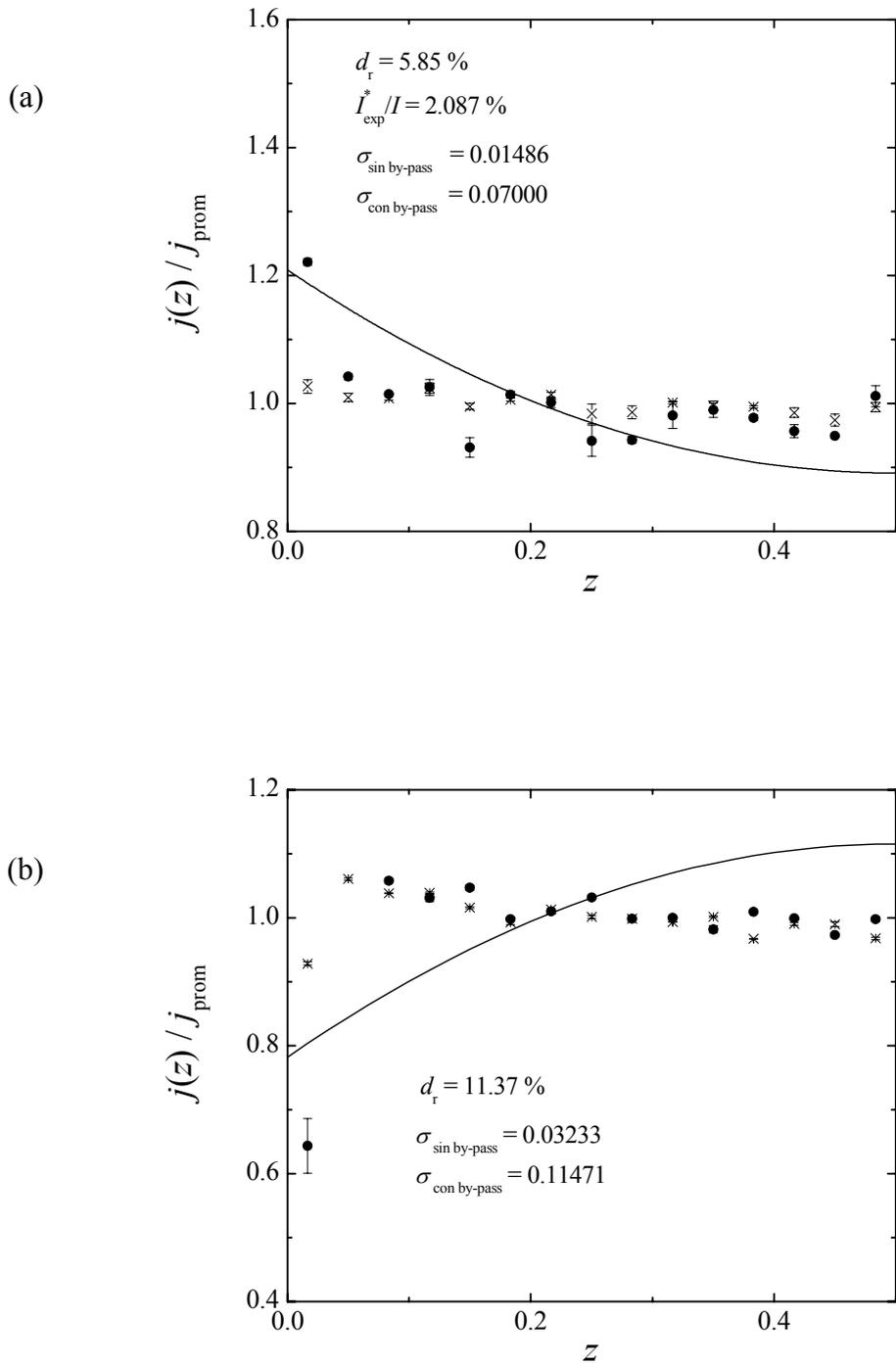


Figura 5-27-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 2.982$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

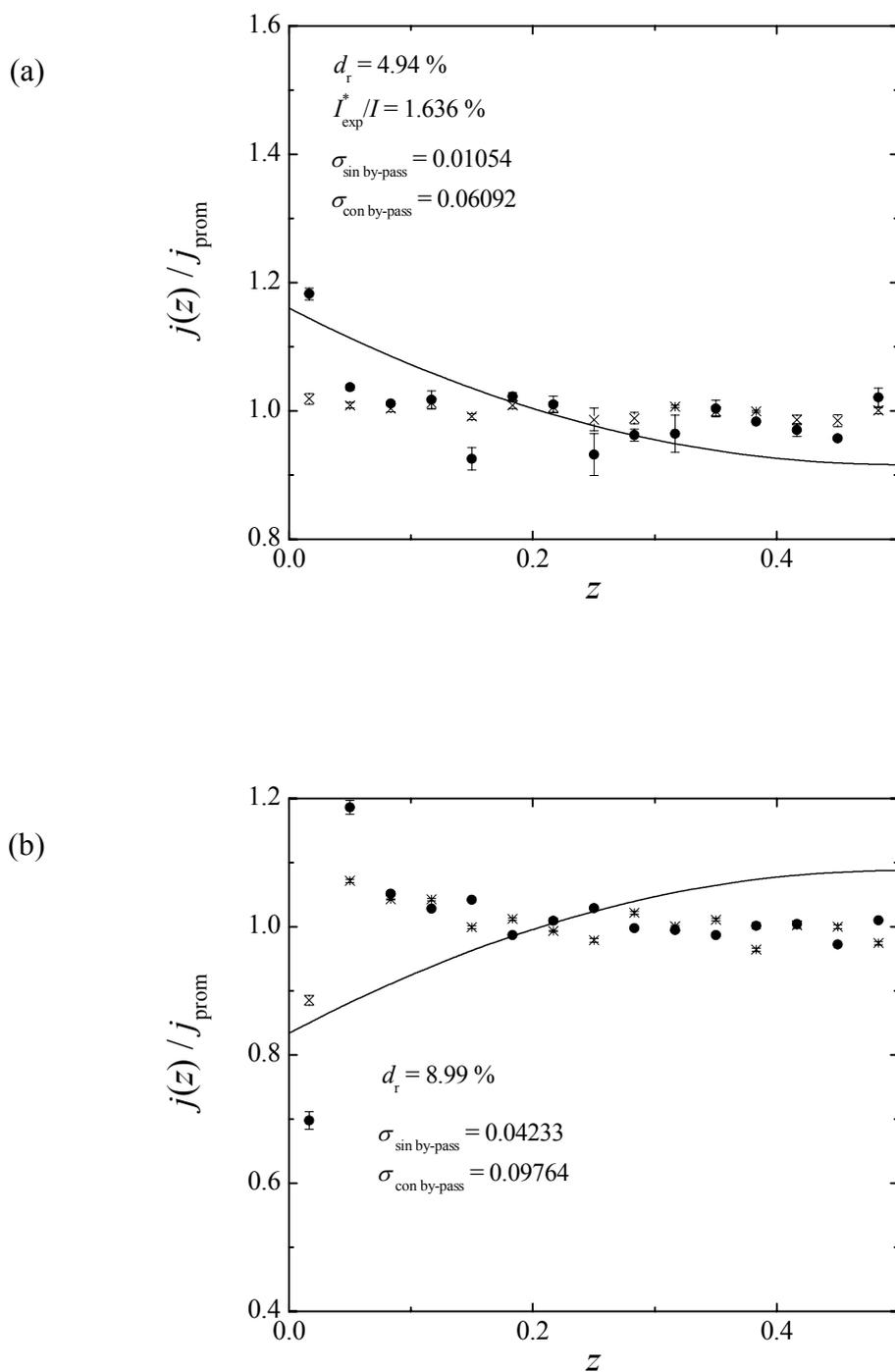


Figura 5-27-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 4.974$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

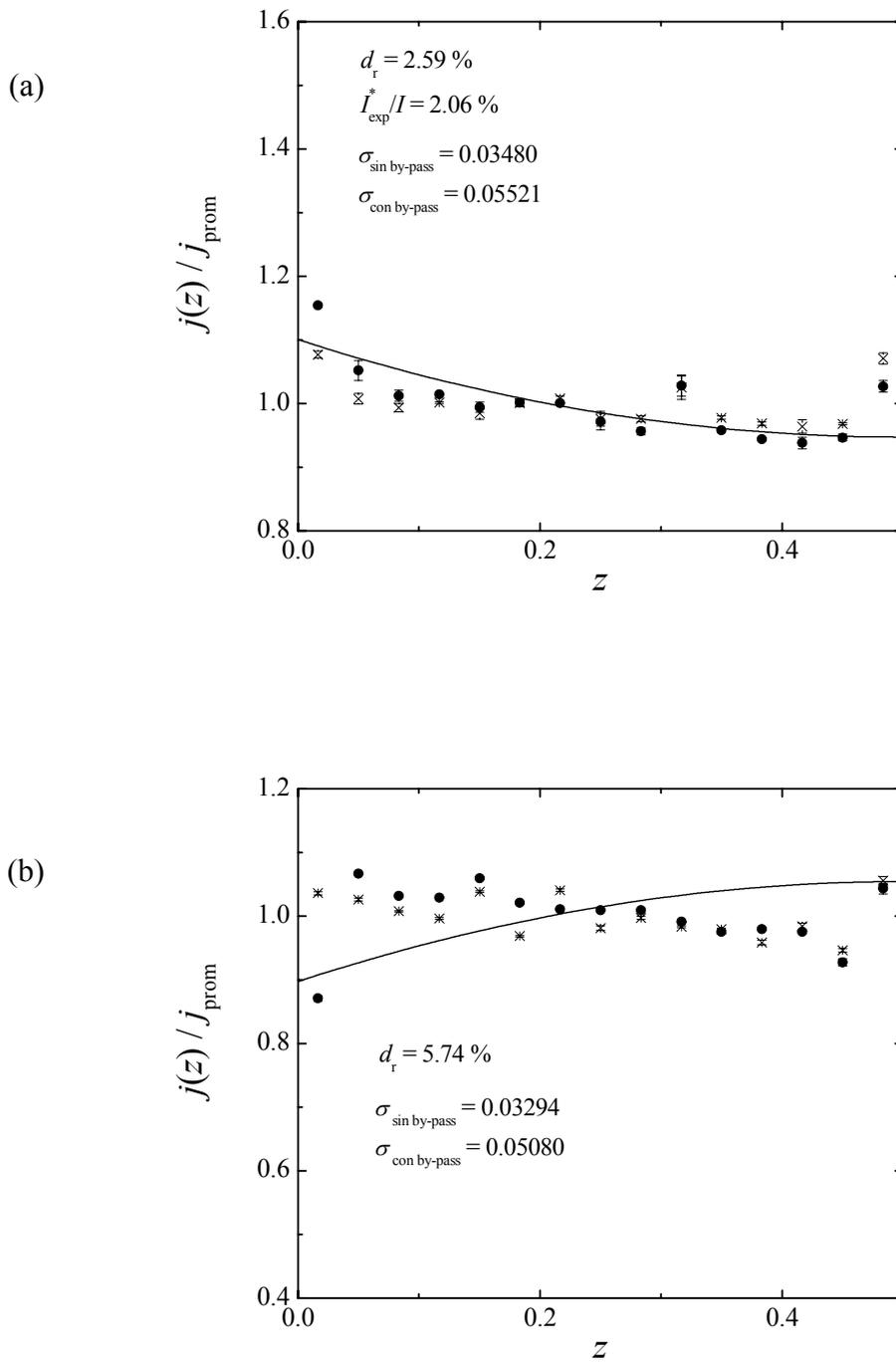


Figura 5-28-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 1.012$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

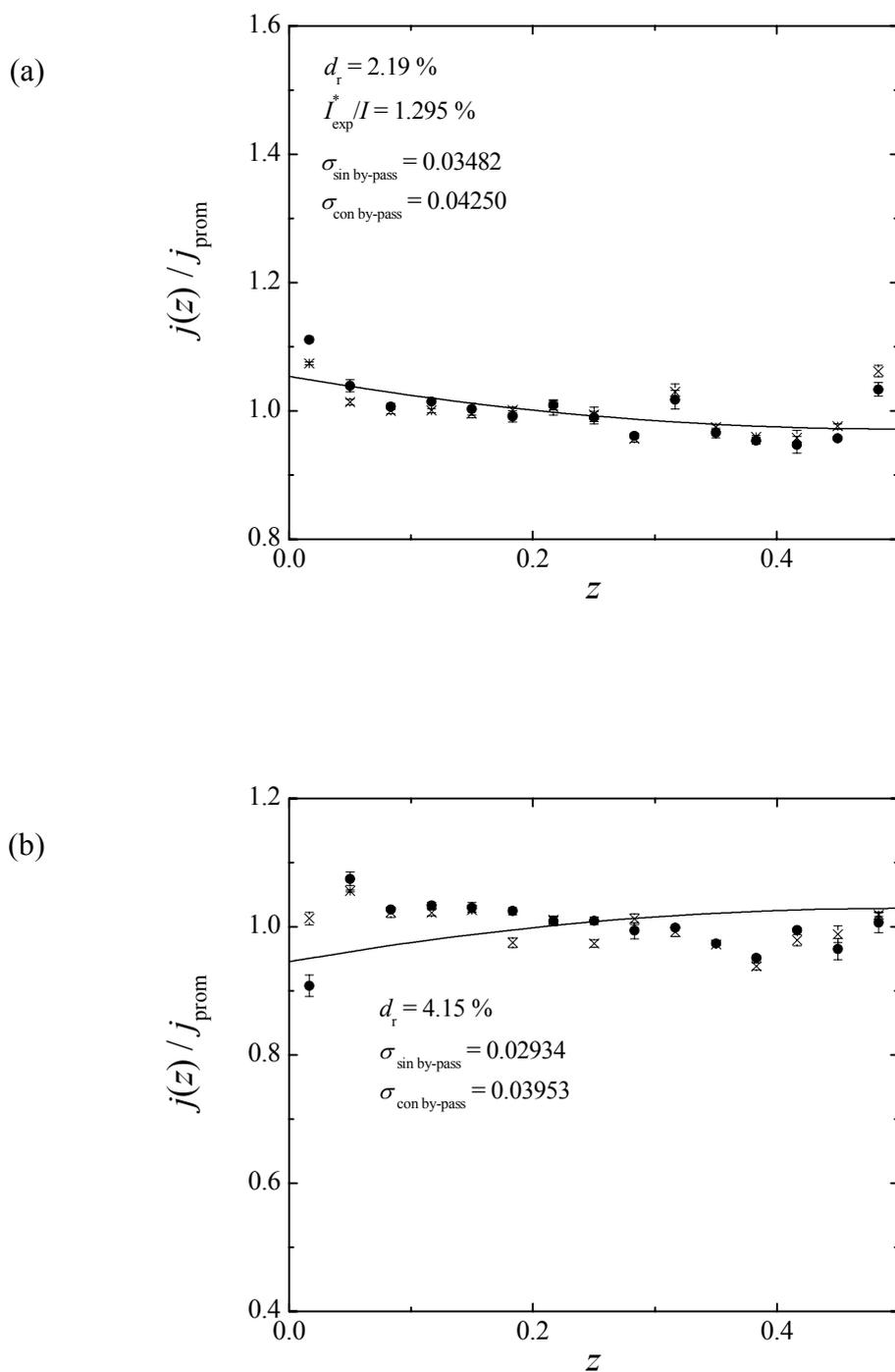


Figura 5-28-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20 \Omega$, $W = 1 \text{ cm}$, $I = 2.968 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

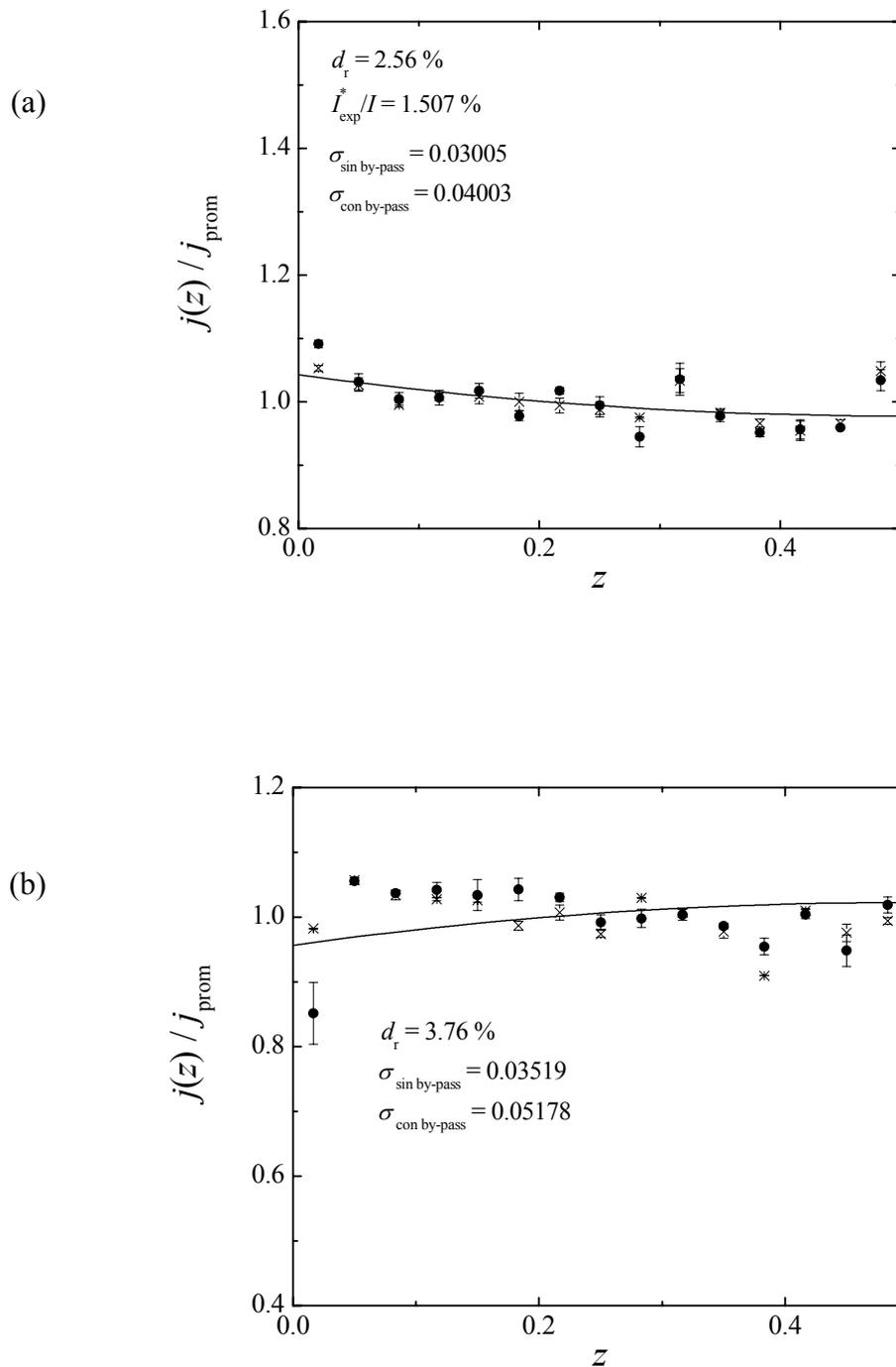


Figura 5-28-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20 \Omega$, $W = 1 \text{ cm}$, $I = 5.085 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

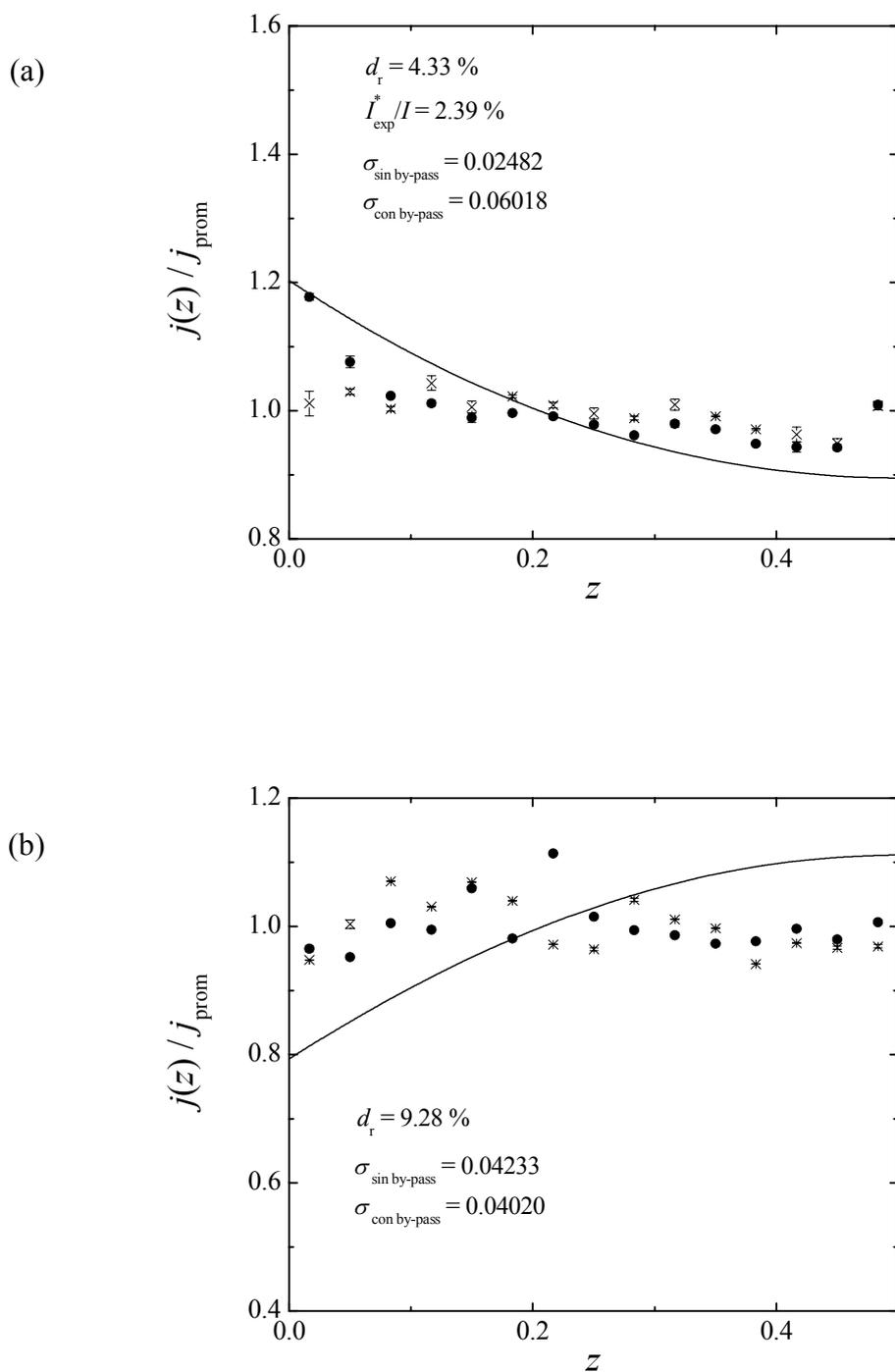


Figura 5-29-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2 \text{ cm}$, $I = 0.976 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

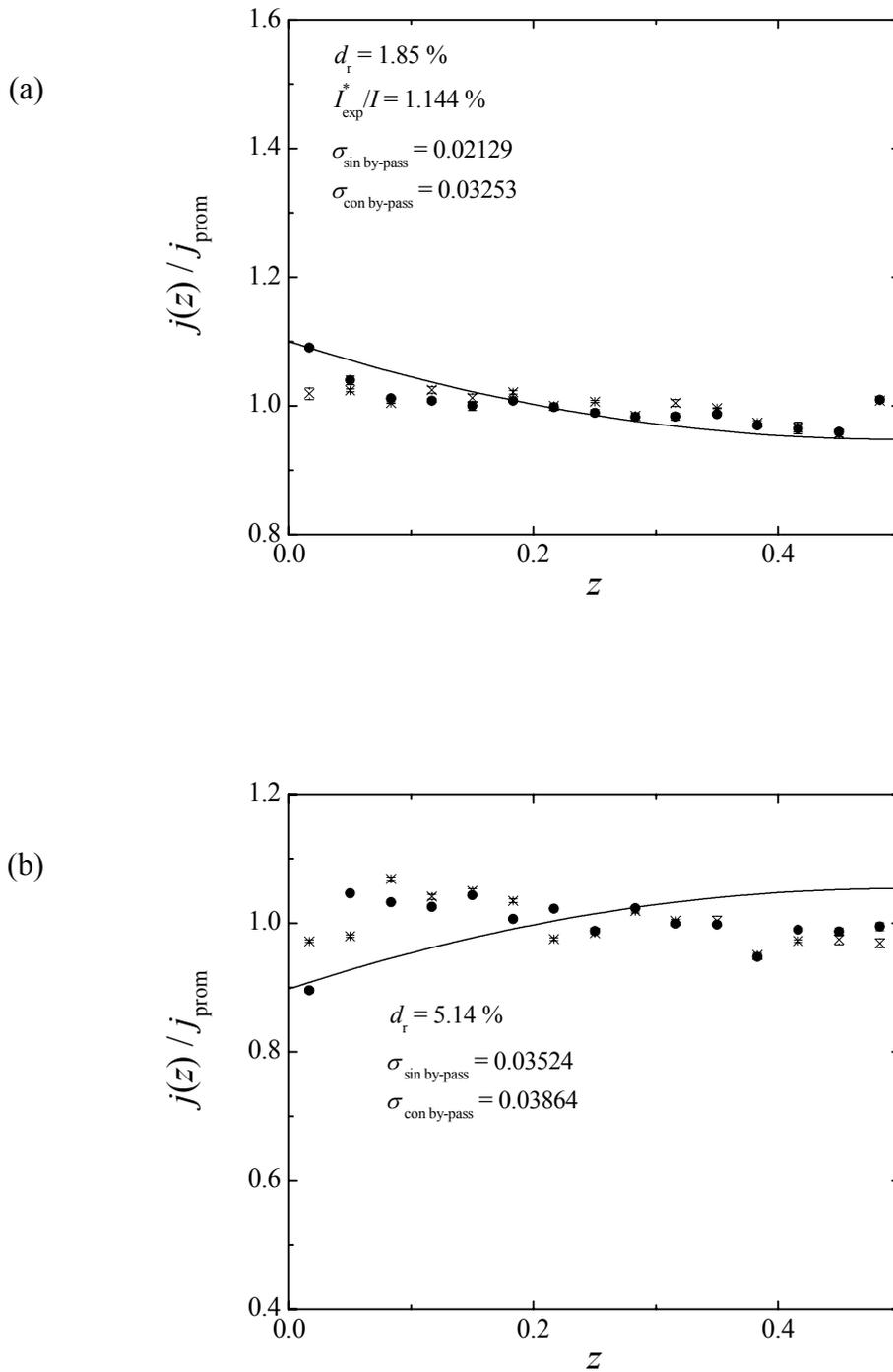


Figura 5-29-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 2.962$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

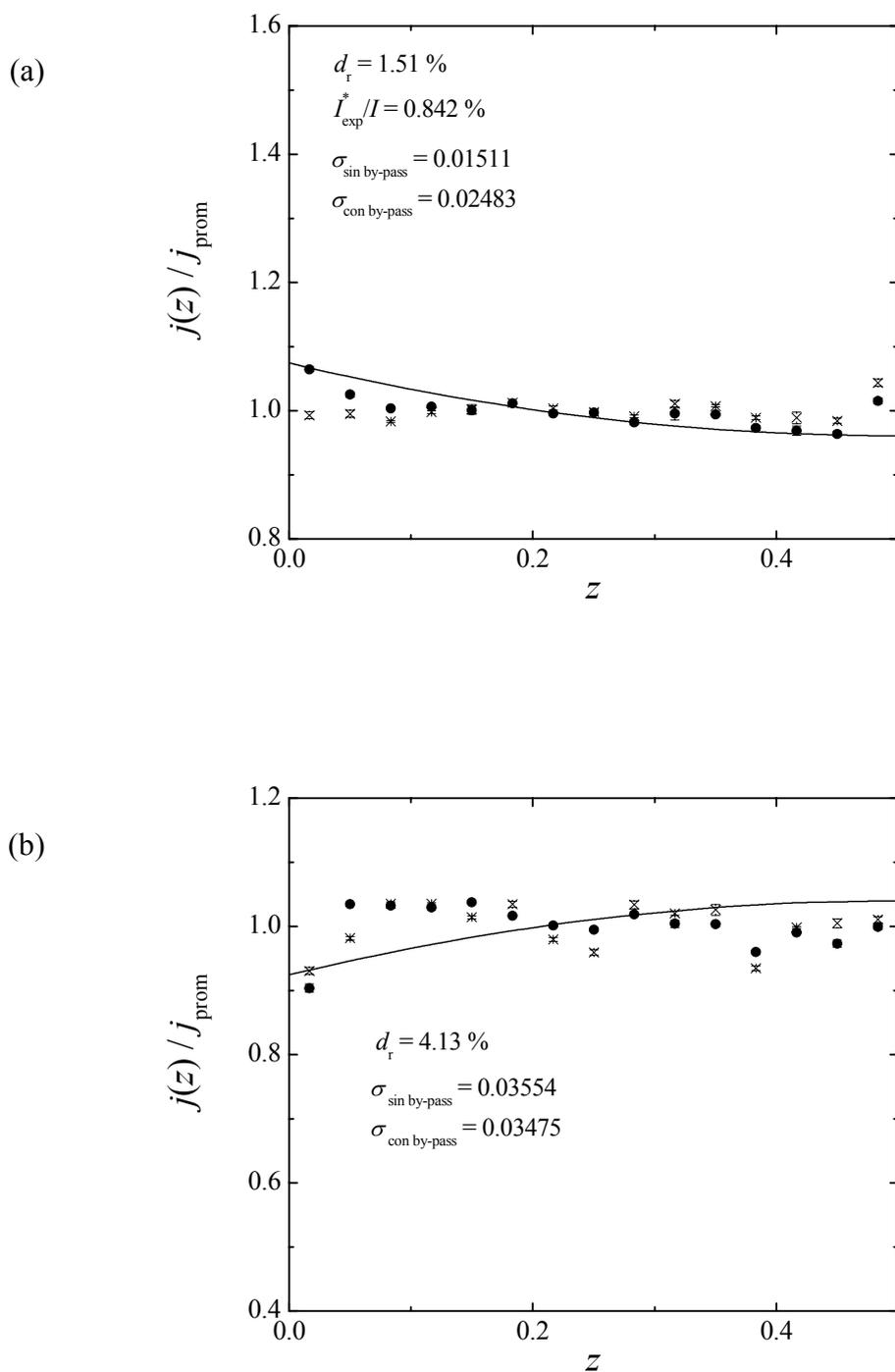


Figura 5-29-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 4.949$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

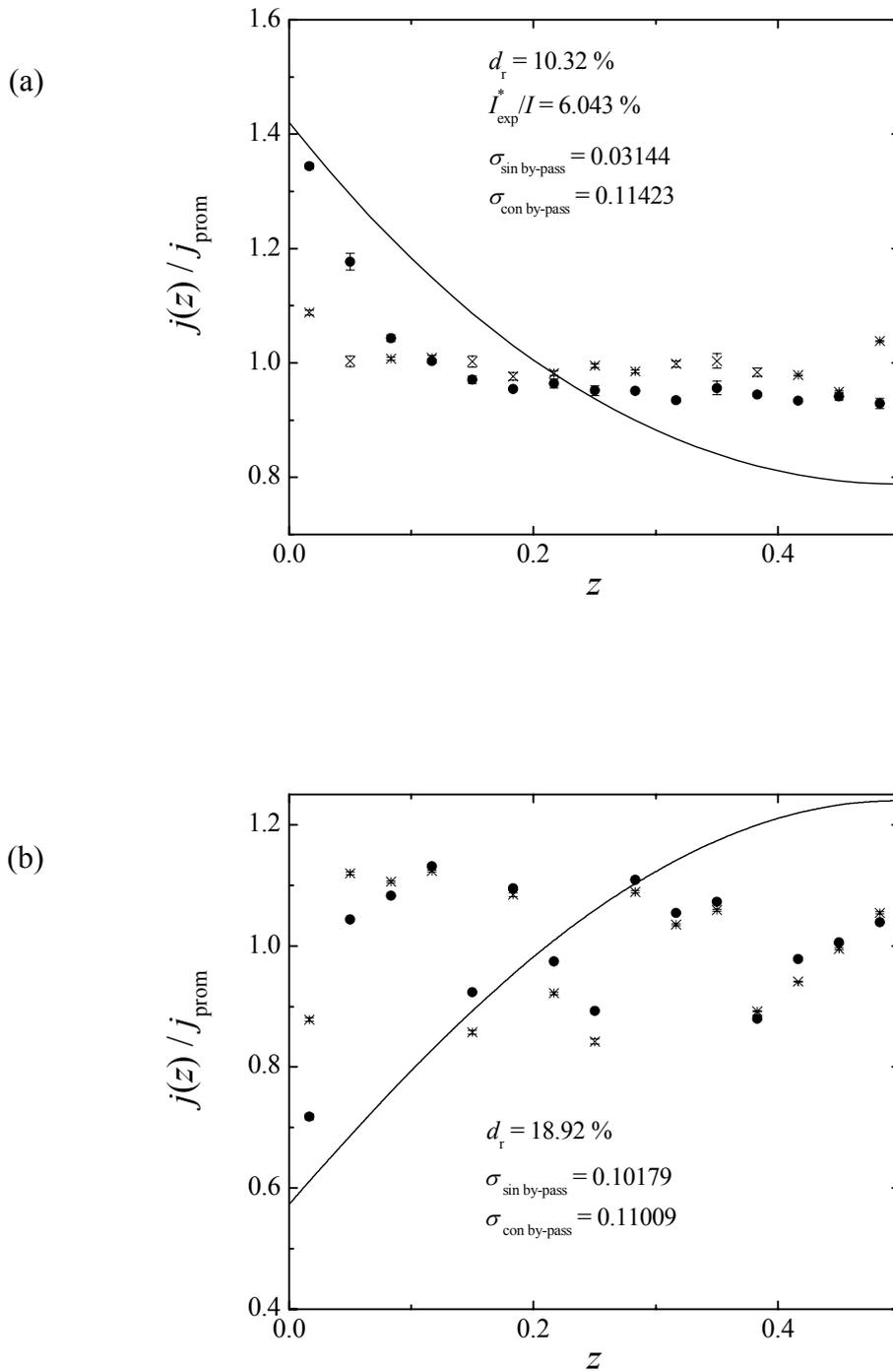


Figura 5-30-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 0.991$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\oplus): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

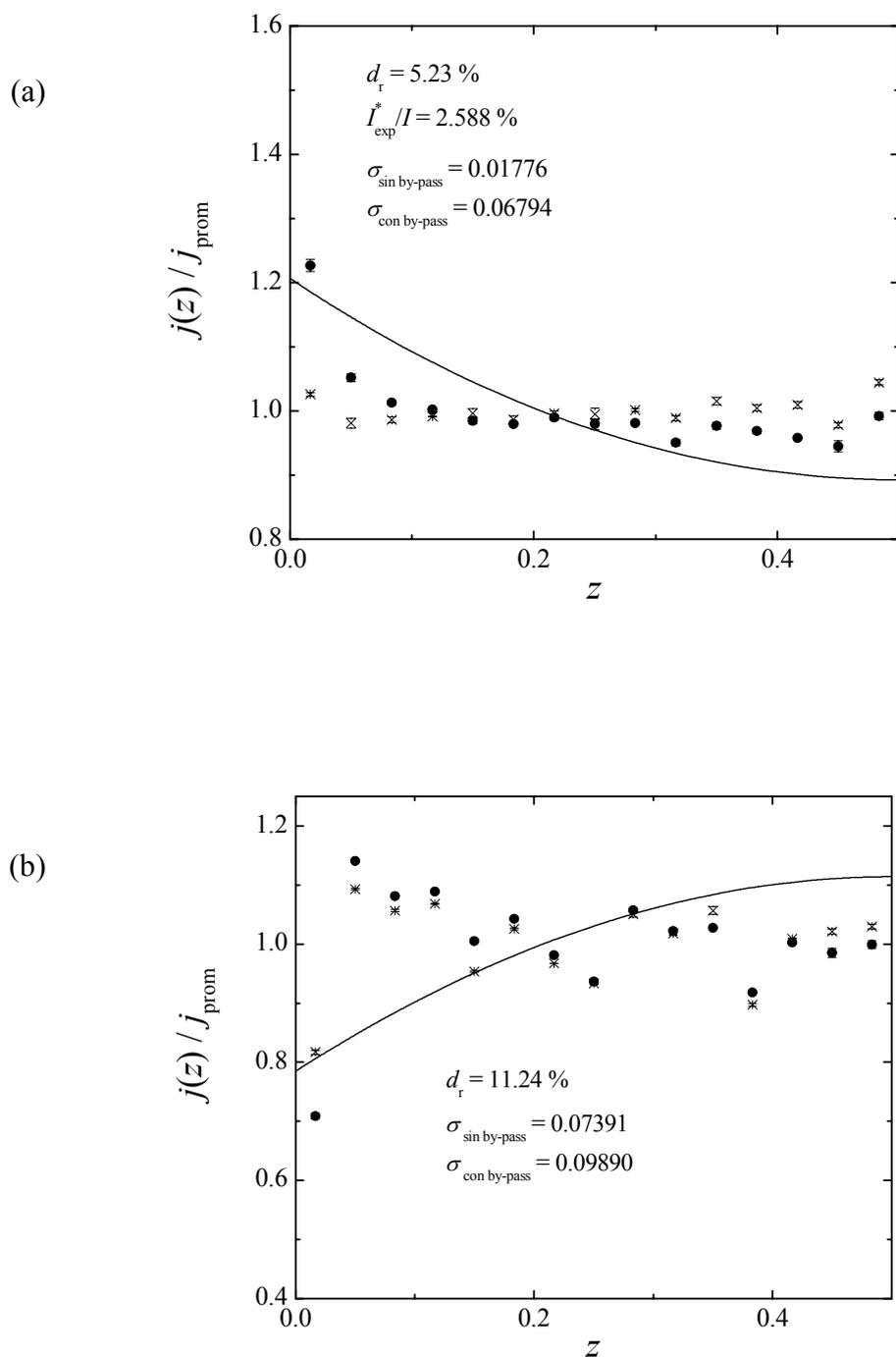


Figura 5-30-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 2.970 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

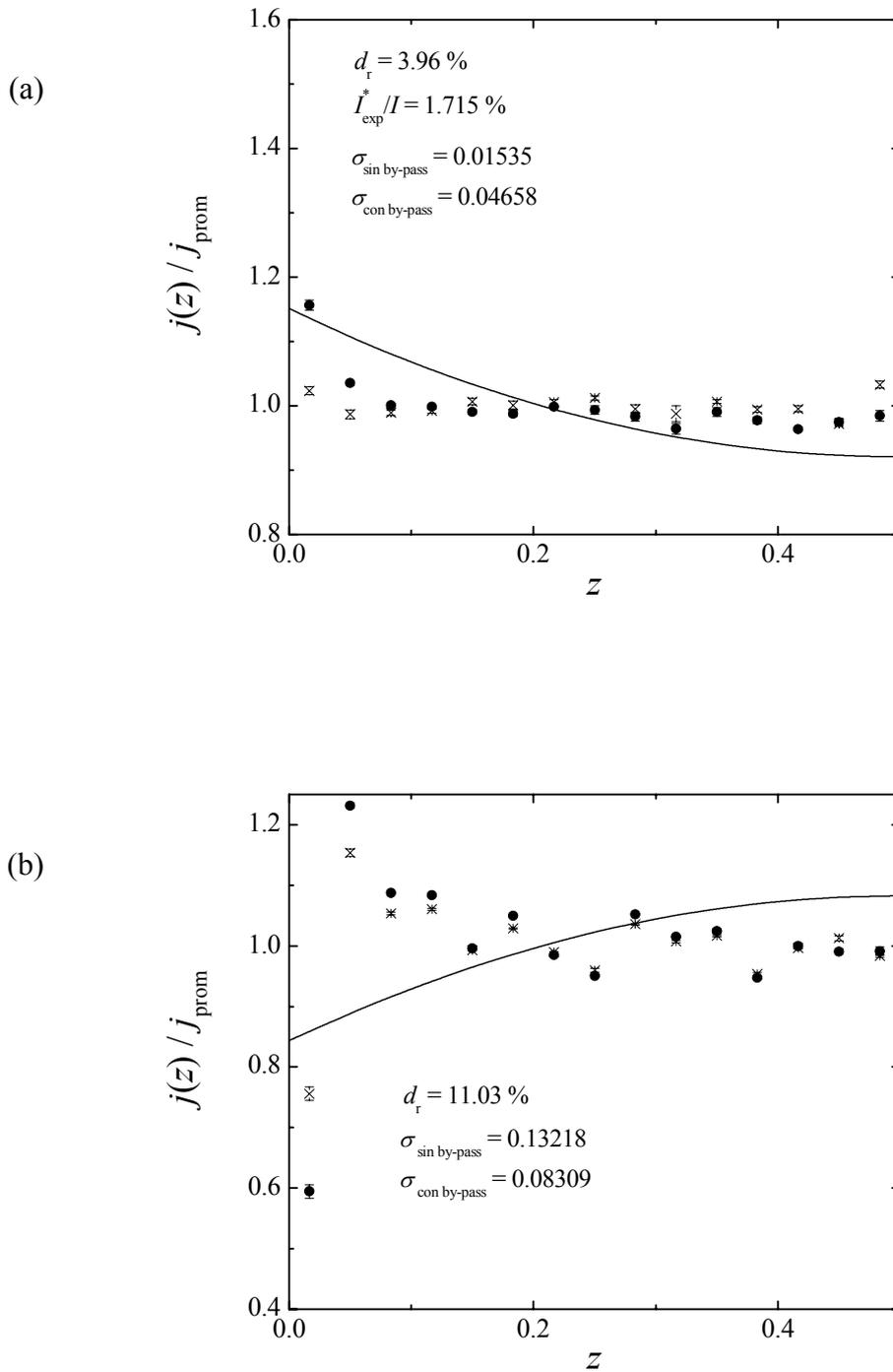


Figura 5-30-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 4.964$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass, (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

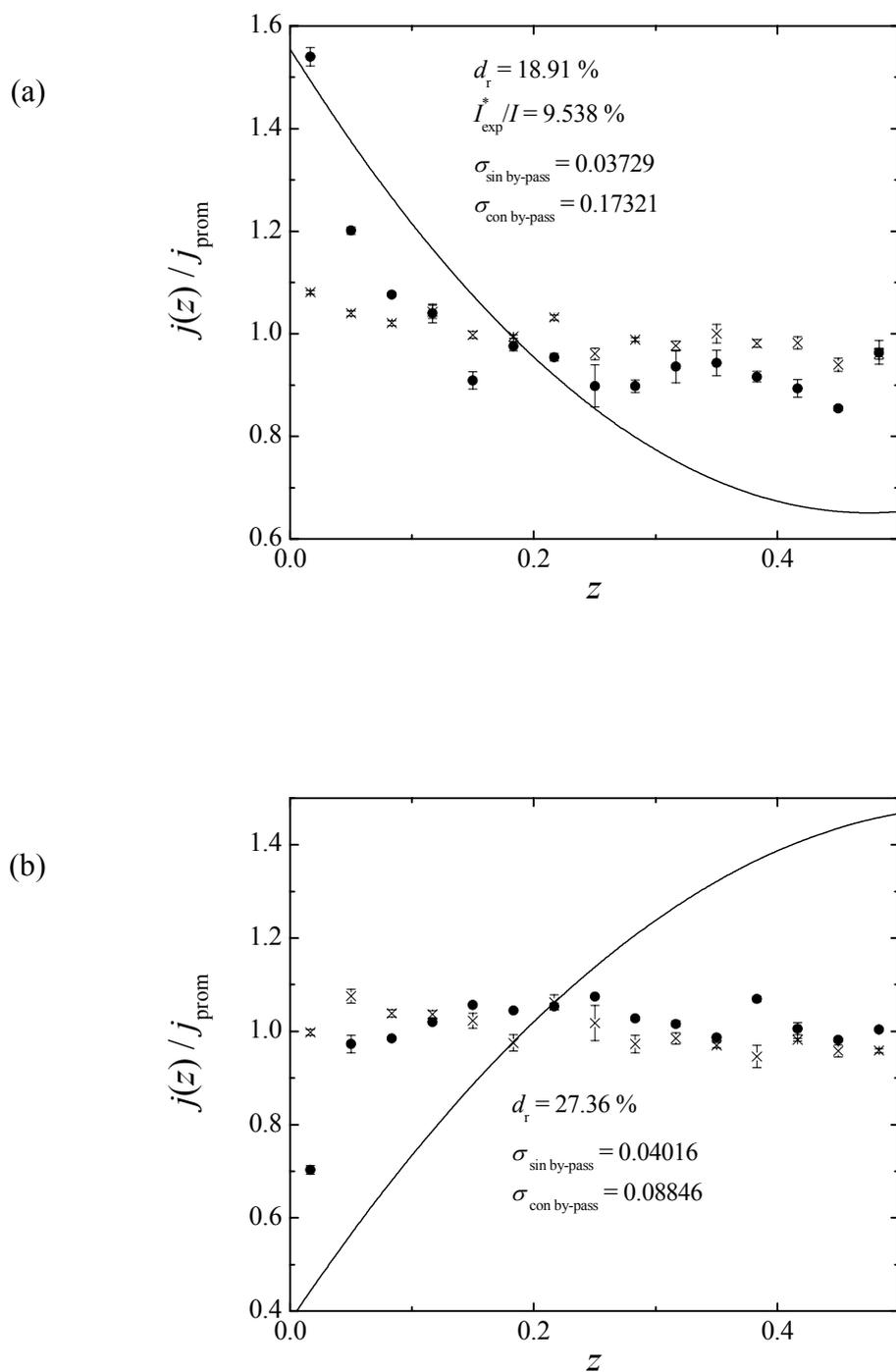


Figura 5-31-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 0.994 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass, (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

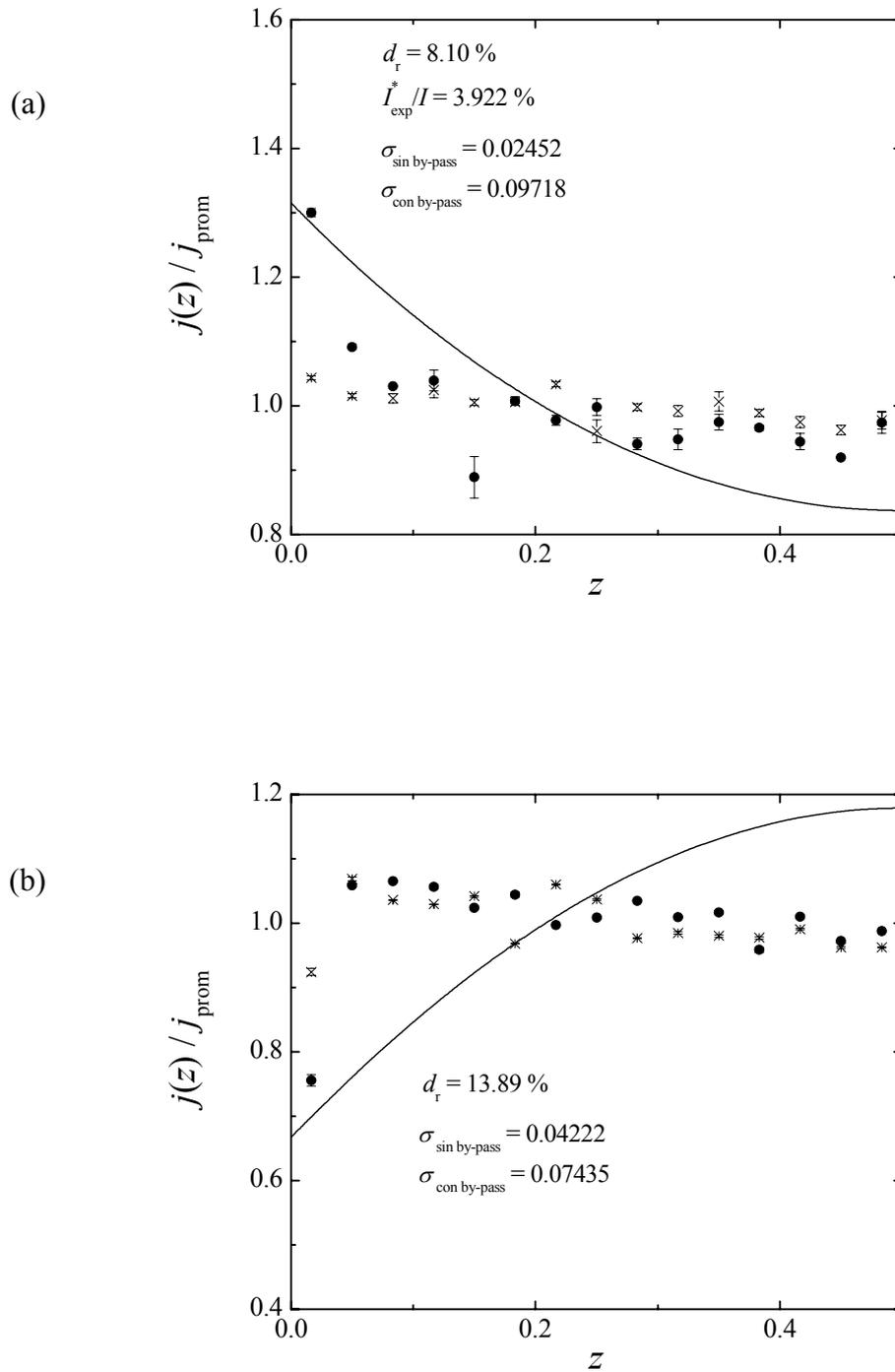


Figura 5-31-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 2.969$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

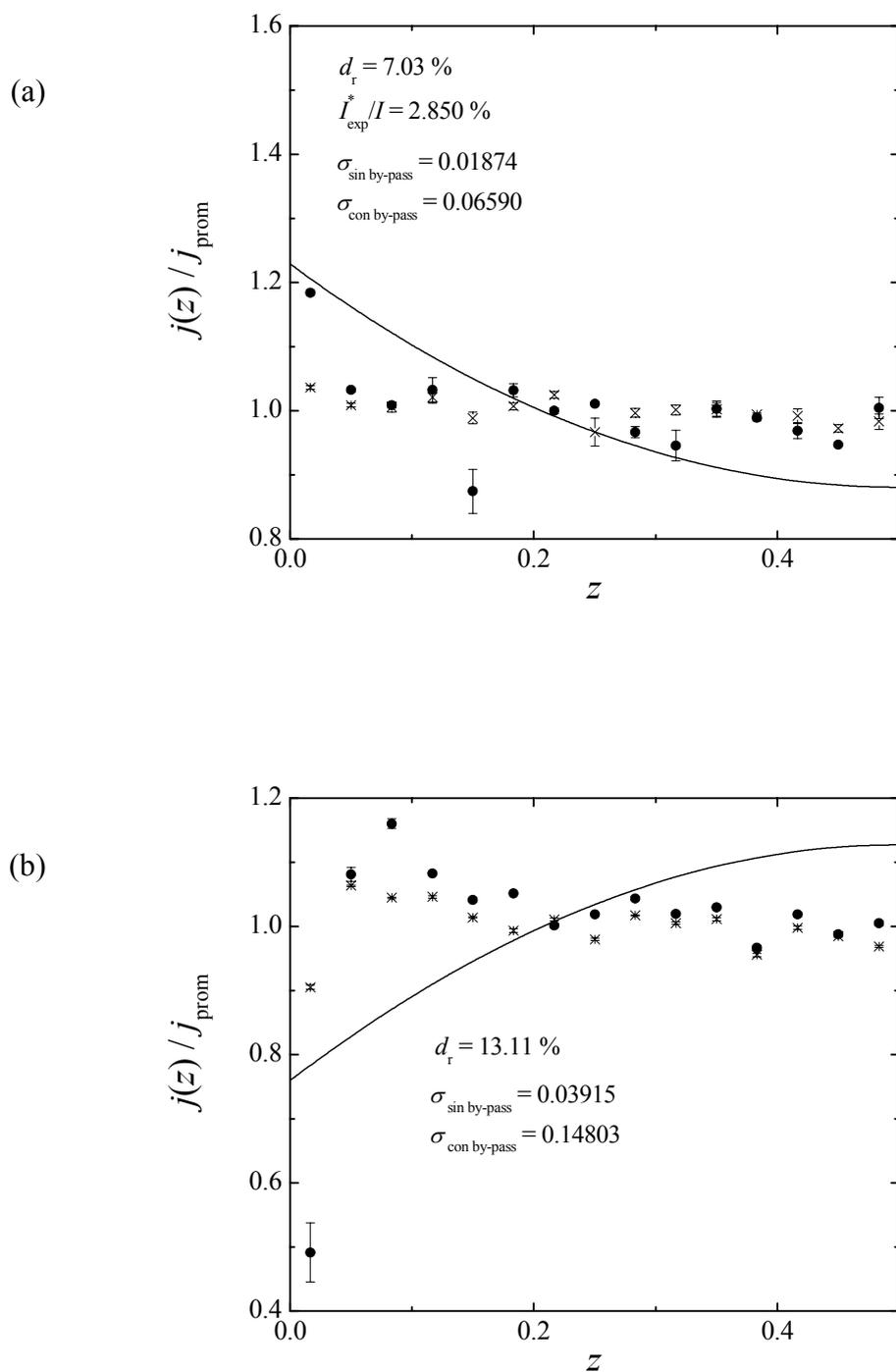


Figura 5-31-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 4.958 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: modelo simplificado.

Las líneas llenas representan la distribución de densidades de corriente secundaria teórica. La Tabla 5-6 resume las propiedades fisicoquímicas y los parámetros cinéticos utilizados en el cálculo.

ρ [NaOH] = 1 M	5.59 (Ω cm)
ρ [NaOH] = 3 M	2.94 (Ω cm)
U_0	1.23 (V)
b_a	22.99 (V^{-1})
$j_{0,a}$	1×10^{-7} ($A\ cm^{-2}$)
b_c	25.58 (V^{-1})
$j_{0,c}$	1×10^{-5} ($A\ cm^{-2}$)

Tabla 5-6: Propiedades fisicoquímicas y parámetros cinéticos usados en las simulaciones realizadas con el modelo simplificado

Estos parámetros cinéticos han sido extraídos de literatura [3] y son sólo aproximados ya que la densidad de corriente de intercambio posee una considerable incertidumbre como consecuencia de la rugosidad del electrodo. De todas maneras, es necesario aclarar que su influencia sobre el voltaje aplicado y la corriente parásita no es importante ya que por cada variación en un orden de magnitud en la densidad de corriente de intercambio anódica, el modelo acusa sólo un cambio de aproximadamente 3.8 % en U y en I^* , pero no afecta la curva de distribución de corriente. En este sentido, se presenta la Figura 5-32 donde se aprecia, para un caso típico, el cambio relativo porcentual en los valores de U y de I^* y desviación relativa media frente a un cambio en j_{0a} .

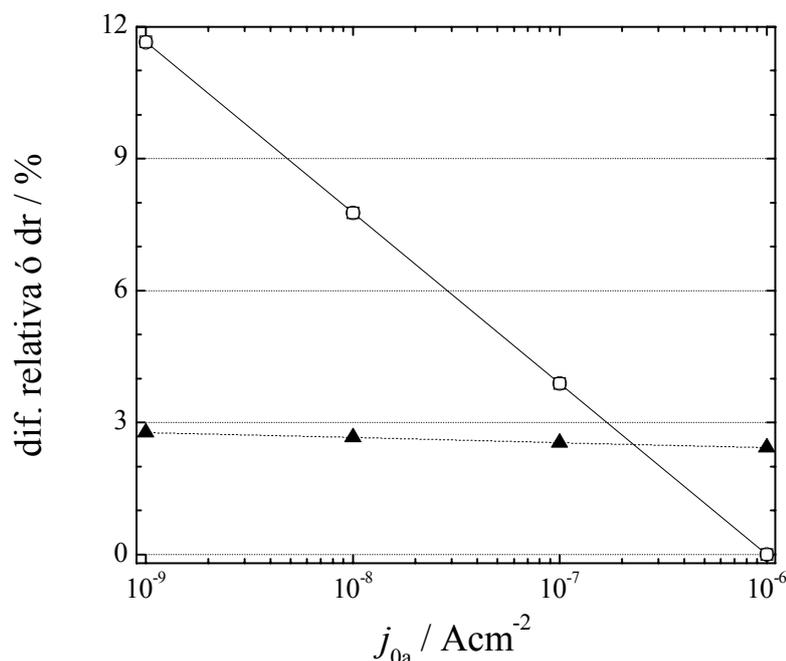


Figura 5-32: Sensibilidad del voltaje de celda, la corriente parásita y la desviación relativa media en función de la corriente de intercambio anódica

[NaOH] = 1 M, $R = 143.32 \Omega$, $W = 2 \text{ cm}$, $I = 0.978 \text{ A}$, $j_{0c} = 1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$.

(□): Diferencia relativa de U . (○): Diferencia relativa de I^* . (▲): Desviación relativa medio.

Considerando en cada grupo de figuras las partes denotadas como I, II y III, puede apreciarse el efecto de la corriente total y se observa que al aumentar, las distribuciones se hacen menos marcadas. Este comportamiento es opuesto a lo observado para reactores monopolares [4,5] siendo detectado sólo para reactores con electrodos bipolares y está asociado con el incremento de la fracción de corriente drenada a través del conducto de by-pass al disminuir la corriente total. Así, cuando la corriente total disminuye la resistencia de polarización aumenta frente a la resistencia de la fase solución y esto ocasiona un alto valor porcentual de la corriente parásita y mayores distribuciones.

Comparando los grupos de Figuras 5-24 con 5-28, 5-25 con 5-29, 5-26 con 5-30 y 5-27 con 5-31 puede verificarse el efecto de la resistividad de la fase solución sobre la distribución de densidades de corriente secundaria. Así, una disminución en la

resistividad, electrolito más concentrado, genera un incremento en la distribución de corriente ocasionado por los menores valores en la resistencia de by-pass que produce un aumento en la corriente parásita. Cabe destacar que esta información está en concordancia con el análisis paramétrico realizado en el Capítulo 2 (Figuras 2-13 y 2-14).

Análogamente, si se comparan los grupos de Figuras 5-24, 5-25, 5-26 y 5-27 por un lado y las 5-28, 5-29, 5-30 y 5-31 por el otro para una misma corriente, se obtiene el efecto directo de las resistencias de by-pass sobre la distribución secundaria. A medida que decrece la resistencia de by-pass se producen, como era de esperar, distribuciones más pronunciadas. A estas mismas conclusiones se ha llegado cuando en el Capítulo 2 se han analizado la influencia de los parámetros que constituyen la resistencia de by-pass (Figuras 2-3 y 2-4).

Asimismo, las partes (b) de las Figuras 5-24 a 5-31 presentan las distribuciones experimentales y las teóricas en el electrodo bipolar. En todos los casos se muestra que la distribución experimental en el electrodo bipolar es mucho menos marcada que las de los terminales, lo que corrobora la tendencia también observada en los capítulos de distribución primaria. Sin embargo, puede apreciarse una importante variación en la densidad de corriente del primer segmento cercano al conducto de by-pass que el modelo teórico no puede predecir, y que puede ser atribuido al cambio de resistividad efectiva del electrolito debido a las burbujas de gas producidas en los electrodos.

De acuerdo a lo analizado previamente, la distribución de corriente secundaria depende de las características geométricas del conducto de by-pass, de la resistividad del electrolito y de la corriente aplicada al reactor. Así, tomando en cuenta ρ_s y $d\eta/dI$ como parámetros electroquímicos, y A/G como parámetro geométrico y realizando un análisis dimensional, resulta el siguiente número adimensional

$$Wa_{Bi} = \frac{d\eta / dI}{\rho_s G / A} \quad (5.8)$$

Asumiendo la ecuación de Tafel para las cinéticas en ambos electrodos es

$$\frac{d\eta}{dI} = \frac{b_a + b_c}{I} \quad (5.9)$$

tomando en cuenta que la resistencia del by-pass está dada por

$$R = \rho_s G / A \quad (5.10)$$

Introduciendo las ecuaciones (5.9) y (5.10) en (5.8), resulta

$$Wa_{Bi} = \frac{b_a + b_c}{I R} \quad (5.11)$$

Así, Wa_{Bi} debe ser reconocido como el número de Wagner bipolar el cual agrupa todos los parámetros que condicionan a la distribución de corriente en los electrodos.

La Tabla 5-7 resume los resultados experimentales y las comparaciones con las predicciones teóricas. Las columnas 4 y 5 muestran las desviaciones relativas media, como parámetro evaluador de la capacidad predictiva del modelo, para los electrodos terminales y bipolar. Los valores correspondientes a los electrodos terminales muestran que la predicción del modelo es satisfactoria. A medida que la corriente aumenta para cada resistencia de by-pass estudiada, se obtienen mejores predicciones y se saca la misma conclusión al observar el aumento de la resistencia de by pass. Por otro lado, la tabla muestra que para el electrodo bipolar la capacidad predictiva del modelo simplificado es reducida y la distribución experimental es mucho menos marcada que los valores teóricos. En las columnas 6 y 7 de la misma tabla se informa la desviación estándar de los resultados experimentales y en la columna 8 los valores del número de Wagner bipolar. Las columnas 10 y 11 comparan los valores de corriente parásita y voltaje de celda.

	R / Ω W / cm	I / A	$d_r / \%$		$\sigma / \%$		Wa_{Bi} $\times 10^5$	U / V I^* / mA	Valores teo	Valores exp	
			Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar					
1 M	363.38	0.996	2.65	4.47	4.871	2.569	22.82	U / V I^* / mA	6.59 8.8	6.47 9.2	
		1	2.970	2.02	3.29	3.578	2.244	7.65	U / V I^* / mA	11.17 14.9	10.34 14.1
			5.107	2.49	2.98	4.545	2.383	4.45	U / V I^* / mA	15.67 21	15.62 47.2
	143.33	0.978	2.54	7.06	4.804	2.862	58.90	U / V I^* / mA	5.33 18	5.23 13.4	
		2	2.967	1.67	3.95	3.175	1.977	19.42	U / V I^* / mA	7.73 26.0	7.74 19.4
			4.957	1.50	2.91	2.327	1.674	11.63	U / V I^* / mA	10.03 33.8	10.09 30.1
	61.50	0.988	6.32	12.27	8.689	7.929	128.37	U / V I^* / mA	5.07 36.6	4.78 34.7	
		2.5	2.967	3.05	6.81	5.843	4.152	42.75	U / V I^* / mA	7.02 50.6	6.83 45.4
			4.967	2.97	6.95	4.479	7.775	25.54	U / V I^* / mA	8.88 64.1	8.67 57.9
	36.72	0.998	10.14	18.75	11.433	6.184	225.41	U / V I^* / mA	4.88 60.6	4.71 50.0	
		3	2.982	5.85	11.37	7.000	11.471	75.42	U / V I^* / mA	6.54 81.2	6.60 62.2
			4.974	4.94	8.99	6.092	9.764	45.21	U / V I^* / mA	8.03 99.9	8.17 81.4
3 M	191.20	1.012	2.59	5.74	5.521	5.08	42.70	U / V I^* / mA	5.55 14.1	5.11 20.9	
		1	2.968	2.19	4.15	4.250	3.953	14.55	U / V I^* / mA	8.03 20.4	7.50 38.4
			5.085	2.56	3.76	4.829	2.763	8.49	U / V I^* / mA	10.43 26.5	9.91 62.4
	75.41	0.976	4.33	9.28	6.018	4.020	112.26	U / V I^* / mA	4.81 30.8	4.52 23.3	
		2	2.962	1.85	5.14%	3.253	3.864	36.97	U / V I^* / mA	6.16 39.4	5.89 33.9
			4.949	1.51	4.13	2.483	3.475	22.13	U / V I^* / mA	7.41 47.4	7.06 41.7
	32.36	0.991	10.32	18.92	11.423	11.009	257.47	U / V I^* / mA	4.65 67.1	4.31 59.9	
		2.5	2.970	5.23	11.24	6.794	9.890	85.93	U / V I^* / mA	5.76 83.3	5.51 76.9
			4.964	3.96	11.03	4.658	13.218	51.41	U / V I^* / mA	6.78 98.1	6.40 85.1
	19.32	0.994	18.91	27.36	17.321	8.846	429.85	U / V I^* / mA	4.52 106.4	4.26 94.8	
		3	2.969	8.10	13.89	9.718	7.435	143.94	U / V I^* / mA	5.48 129.5	5.30 116.4
			4.958	7.03	13.11	6.590	14.803	86.21	U / V I^* / mA	6.34 149.8	6.10 141.3

Tabla 5-7: Resumen de resultados experimentales y de parámetros comparativos. Reactor con un electrodo bipolar. Electrolito estacionario. Modelo simplificado

La Figura 5-33 muestra la fracción de la corriente total experimental perdida como parásita en función del Número de Wagner bipolar, confirmando las conclusiones anteriores. Así, la fracción de corriente perdida aumenta cuando lo hace Wa_{Bi} .

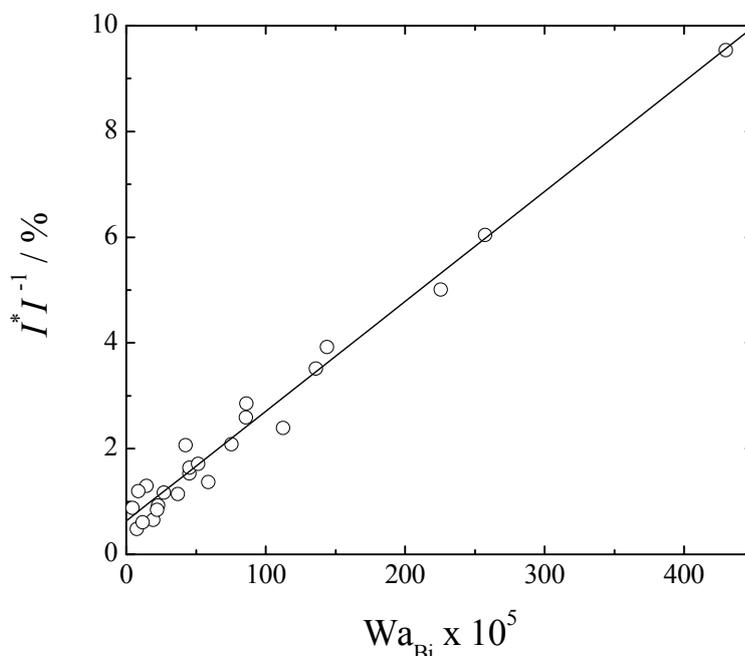


Figura 5-33: Fracción de la corriente total perdida como corriente de by-pass en función del número de Wagner bipolar.

Por otra parte, la Figura 5-34 muestra el aumento de la desviación estándar, parámetro elegido para medir la dispersión de los puntos experimentales frente a su correspondiente valor promedio, al incrementar el número de Wagner bipolar, comportamiento contrario al informado en reactores monopolares [4,5]. Este hecho puede comprenderse atendiendo a que el sistema siempre tiende a ahorrar energía. Si el sistema es monopolar la única alternativa que tiene es aprovechar que la resistencia de polarización decrece al aumentar la corriente, en consecuencia concentra corriente en los bordes y aumenta la distribución. Si el sistema es bipolar, con la configuración analizada en este trabajo, tiene una alternativa adicional que es “by-pasear” a los electrodos bipolares con lo cual evita los sobrepotenciales en estos electrodos y envía

corriente por el circuito alternativo del by-pass. Esta corriente parásita es aportada principalmente, por una cuestión de proximidad, por los extremos de los electrodos terminales próximos a las bocas del by-pass generando mayor distribución de corriente. Si el sistema es primario, no existen sobrepotenciales, en consecuencia ahorra poca energía por este mecanismo. Al aparecer los sobrepotenciales en los electrodos bipolares, distribución secundaria, el sistema envía más corriente por este camino alternativo, por eso la secundaria es mayor que la primaria. O sea, la distribución de corriente para altos valores del Número de Wagner bipolar es más marcada que cuando Wa_{Bi} es cero, que representa al caso primario.

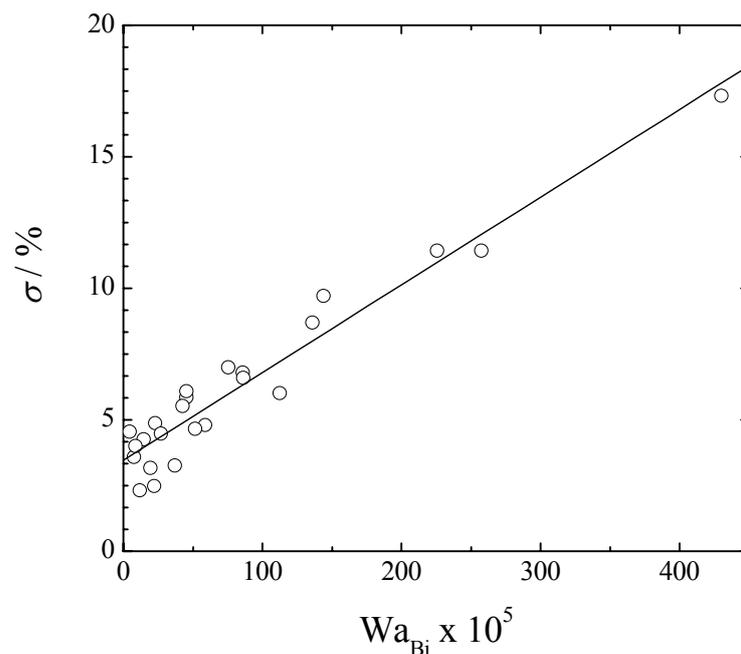


Figura 5-34: Desviación estándar de los resultados experimentales para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar.

El efecto del número de Wagner bipolar sobre la desviación relativa media es mostrado en la Figura 5-35, donde se aprecia que el modelo matemático simplificado representa mejor a la realidad cuando el número adimensional es bajo.

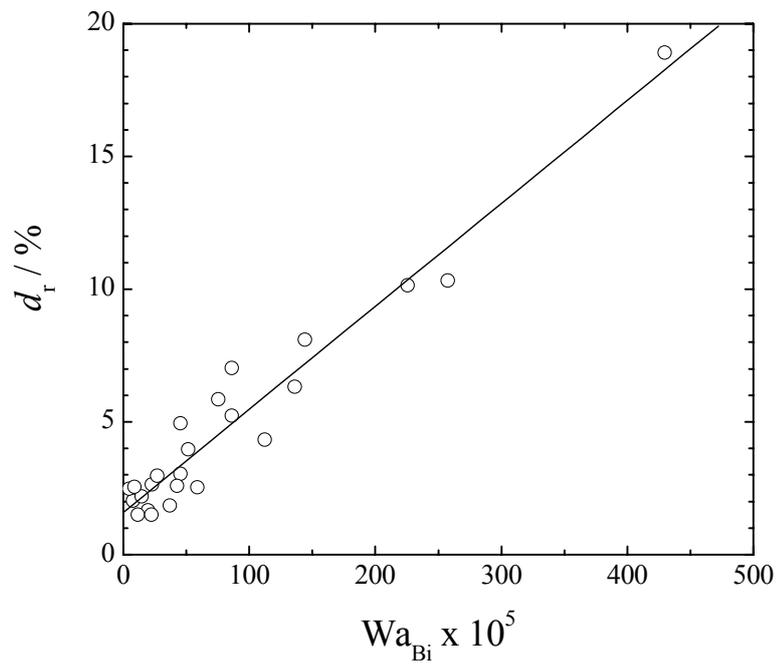


Figura 5-35: Desviación relativa media entre los valores experimentales y los teóricos para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar.

5.5) Comparación entre las predicciones teóricas de las distribuciones secundarias obtenidas de acuerdo con la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales utilizando electrolito estacionario.

A continuación, Figuras 5-36 a 5-43, se muestran las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolar, obtenidas en forma experimental con el equipo descrito en el inciso 4.2 y las correspondientes curvas teóricas que responden al modelo matemático presentado en el ítem 3.2. Los símbolos ● corresponden al valor medio de tres determinaciones independientes realizadas en cada electrodo. Asimismo, los símbolos × representan los valores medios de la distribución de corriente cuando el reactor fue operado sin un by-pass de electrolito. En ambos el error estándar es dado por los segmentos verticales. Además, y como en los otros casos analizados, los resultados correspondientes a los terminales son el promedio de las medidas hechas en el ánodo y el cátodo. Las líneas llenas representan el modelo teórico y fueron calculadas usando los parámetros fisicoquímicos y cinéticos informados en la Tabla 5-6. Para ello, se requirió aproximadamente de seis horas de cálculo para cada grupo de experimentos, en una PC con microprocesador AMD Semprom 3000⁺ con 256 MB de memoria RAM. Como en el caso previo, para señalar el grado de uniformidad de las distribuciones y de la capacidad predictiva del tratamiento matemático se incluye en cada figura la desviación estándar de las distribuciones experimentales con y sin by-pass al igual que la desviación relativa media, respectivamente.

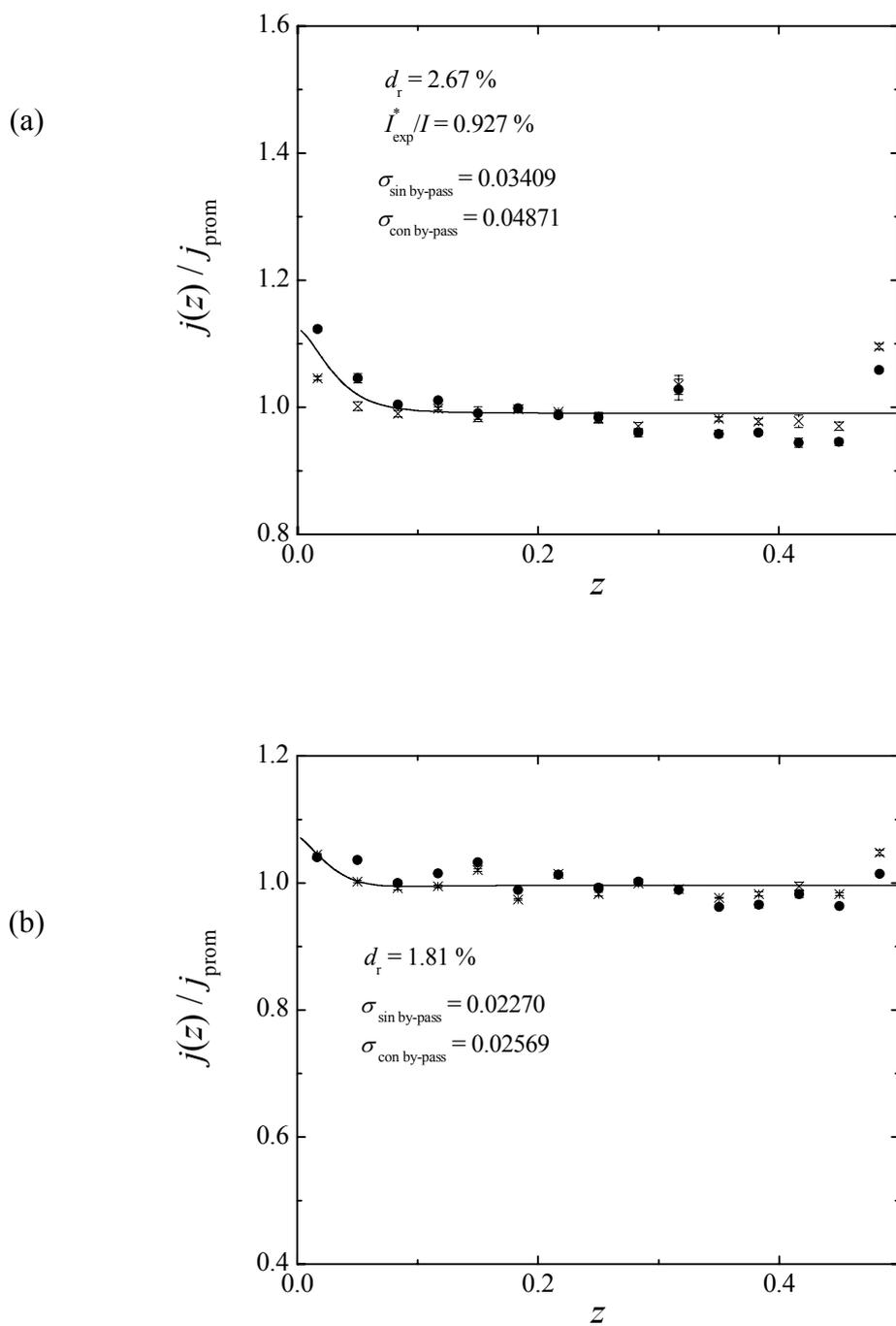


Figura 5-36-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1 \text{ cm}$, $I = 0.996 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

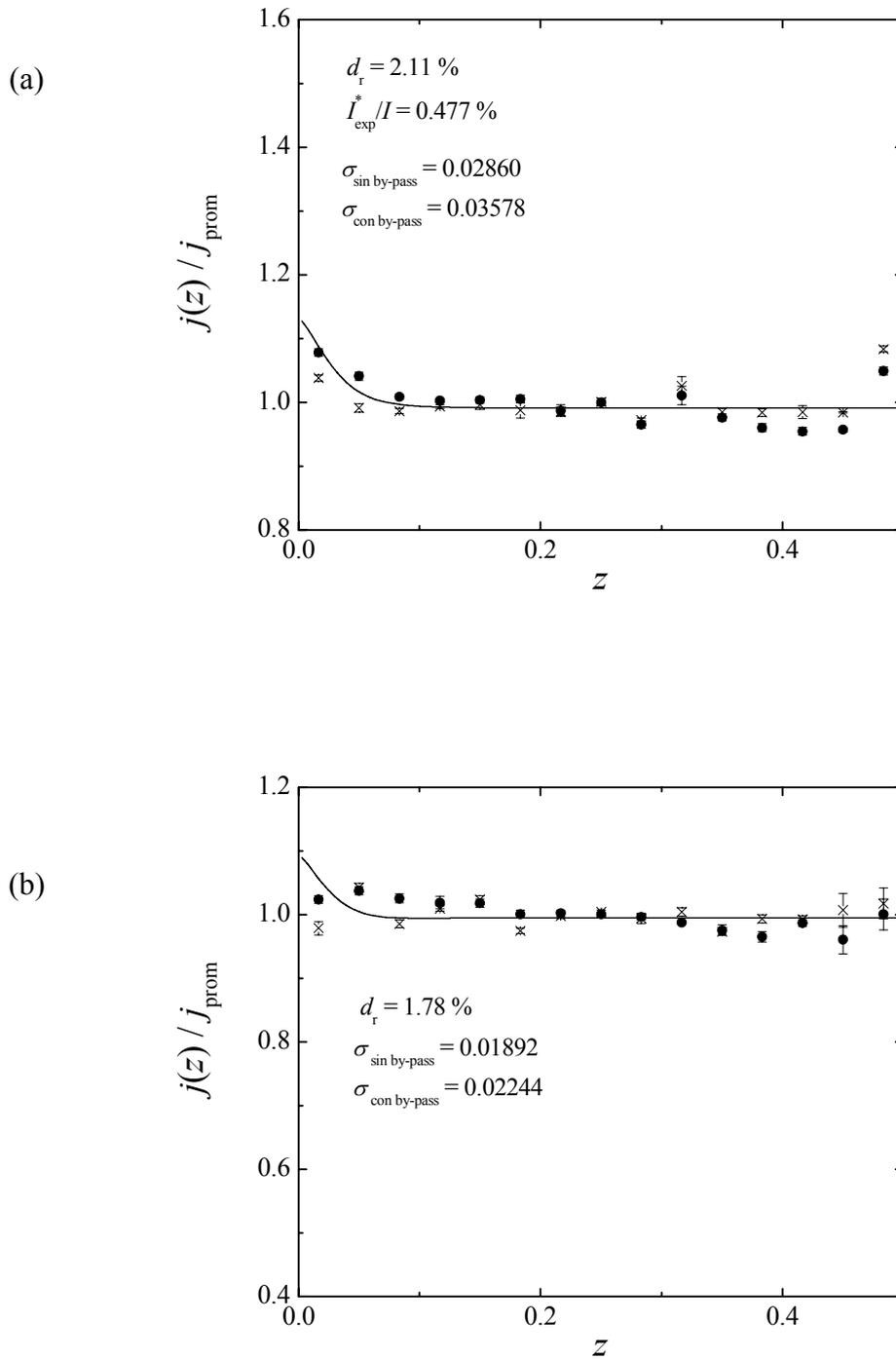


Figura 5-36-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1 \text{ cm}$, $I = 2.970 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

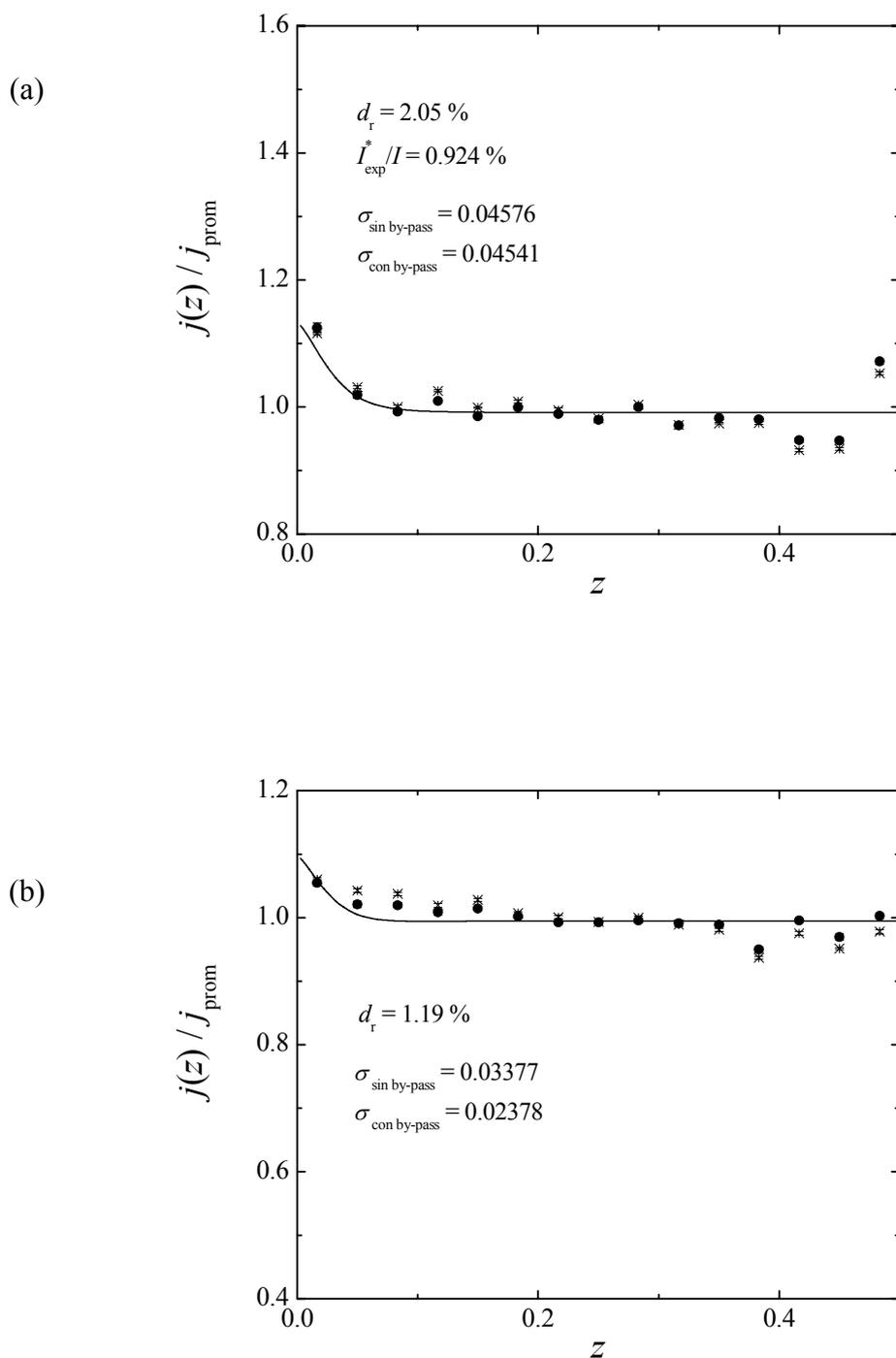


Figura 5-36-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 363.38 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 5.107$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

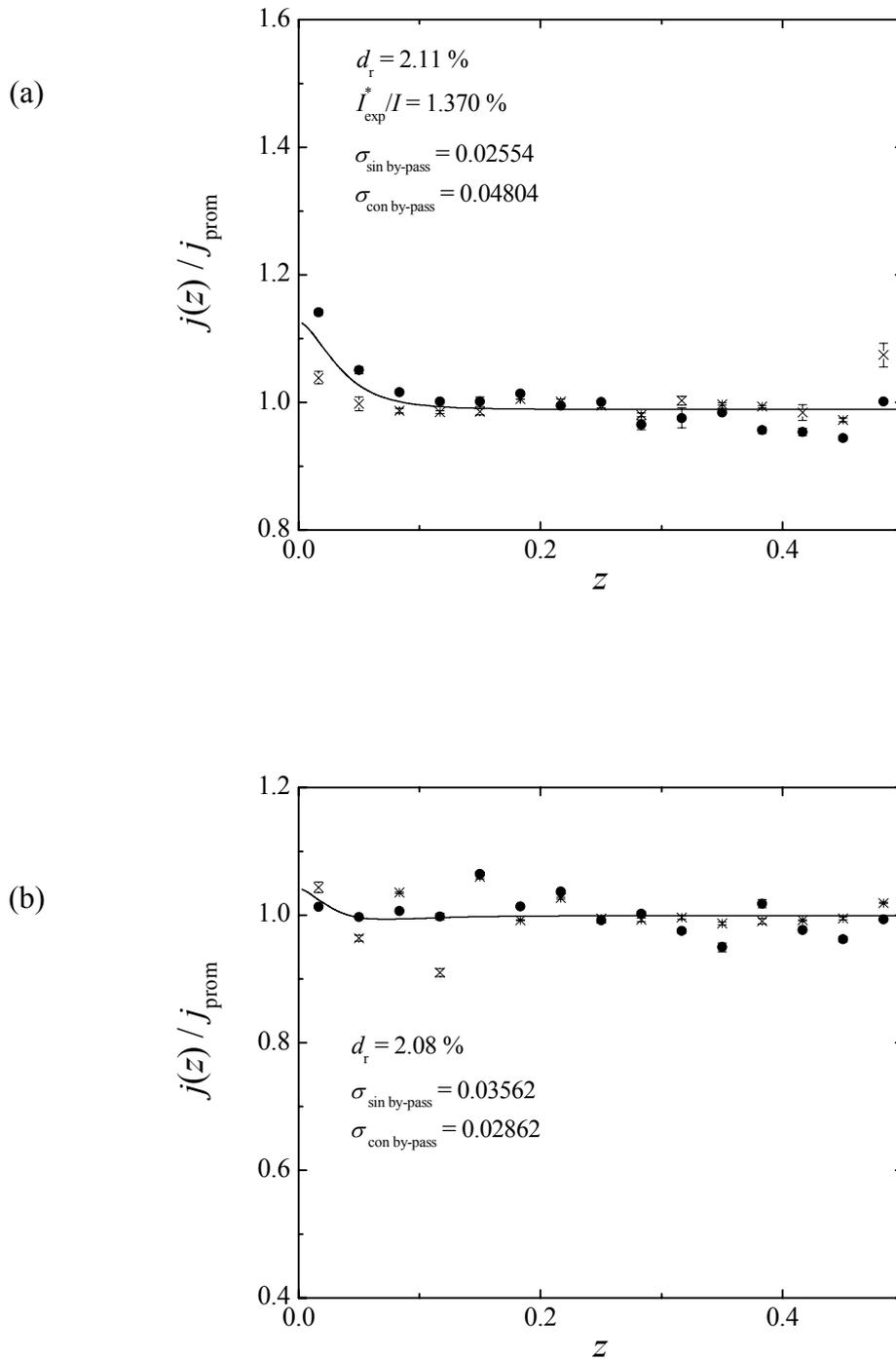


Figura 5-37-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 0.978$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(‡): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

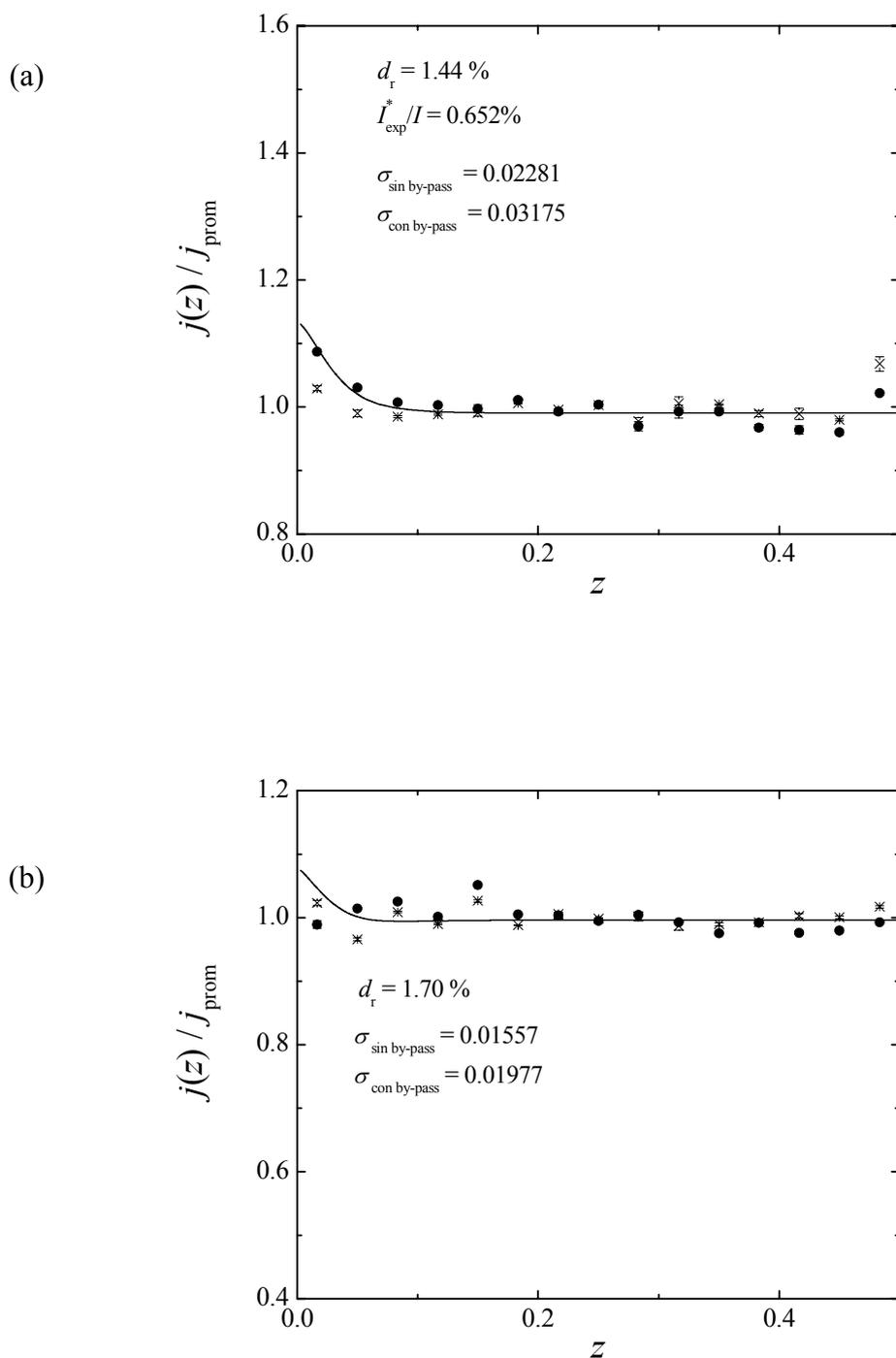


Figura 5-37-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2 \text{ cm}$, $I = 2.967 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

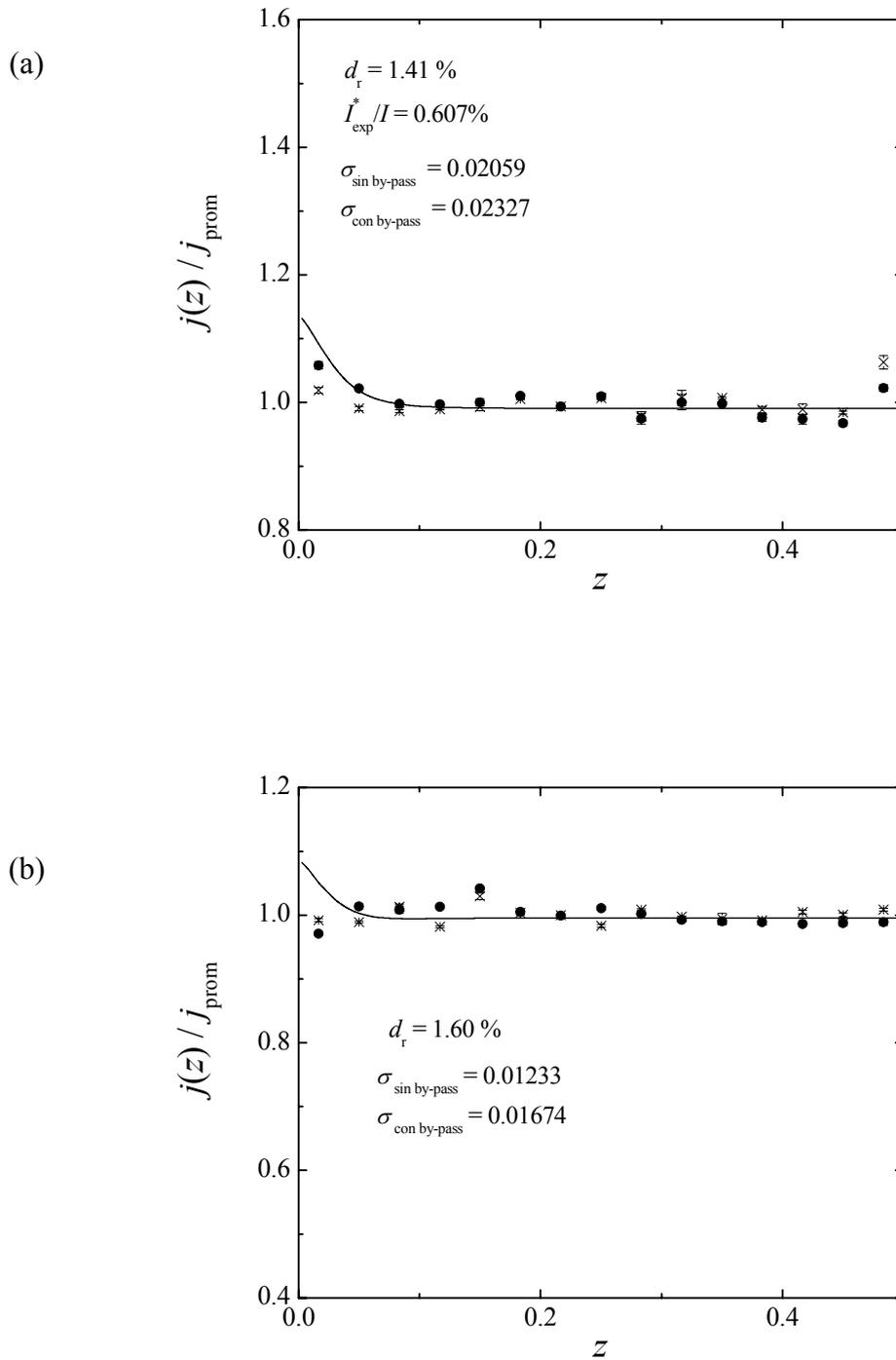


Figura 5-37-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 143.33 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 4.957$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

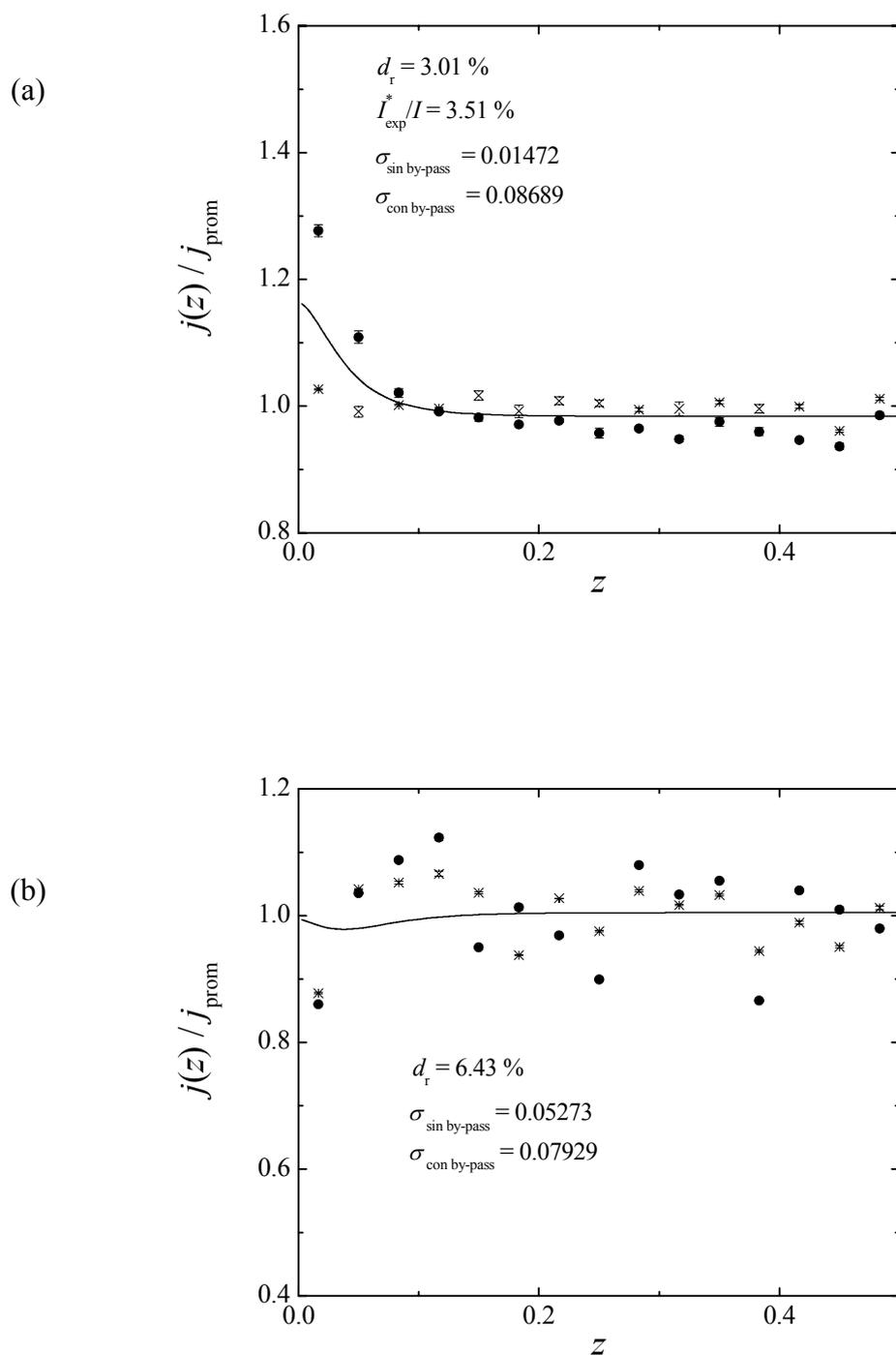


Figura 5-38-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 0.988 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

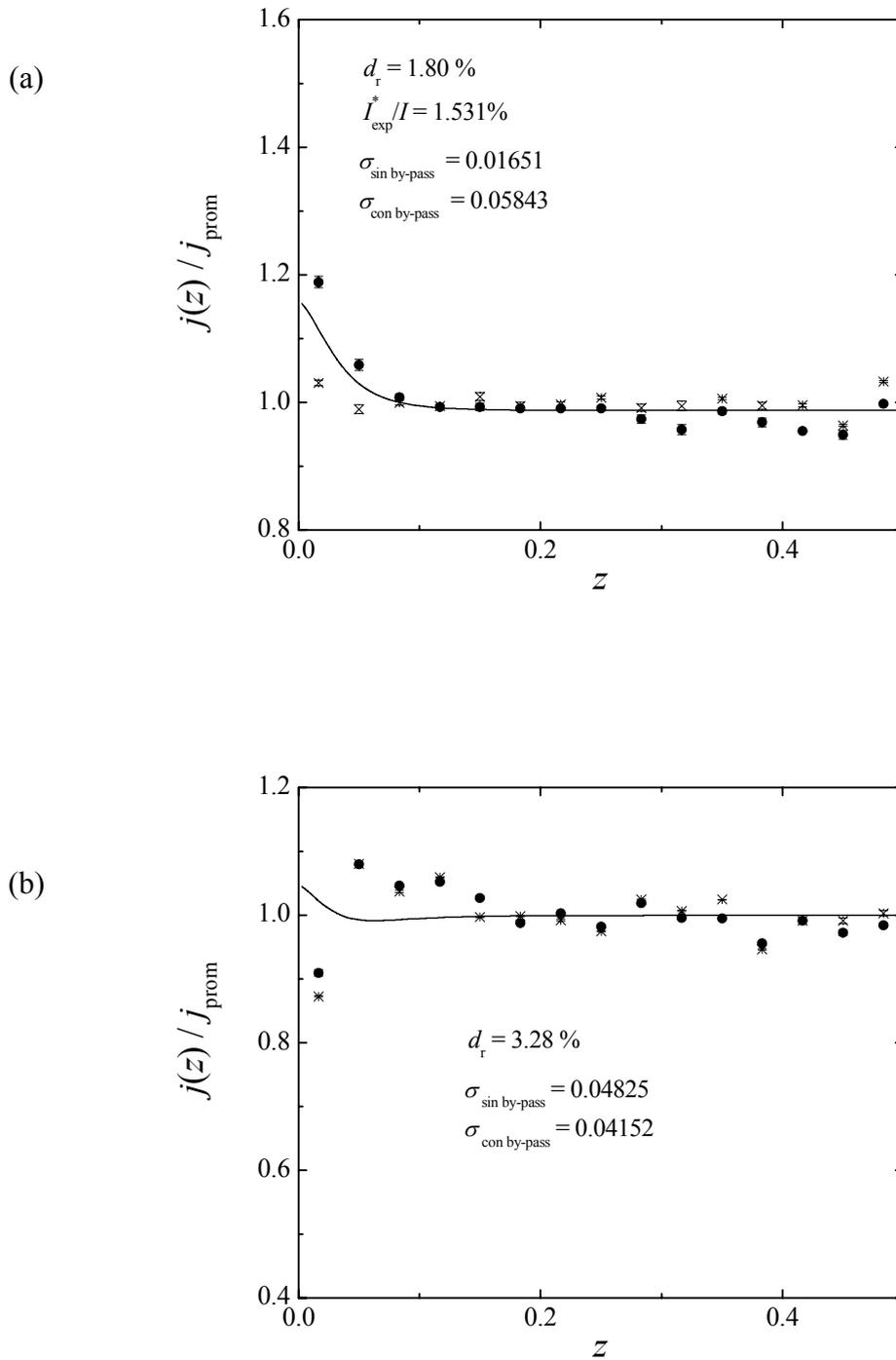


Figura 5-38-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 2.967$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

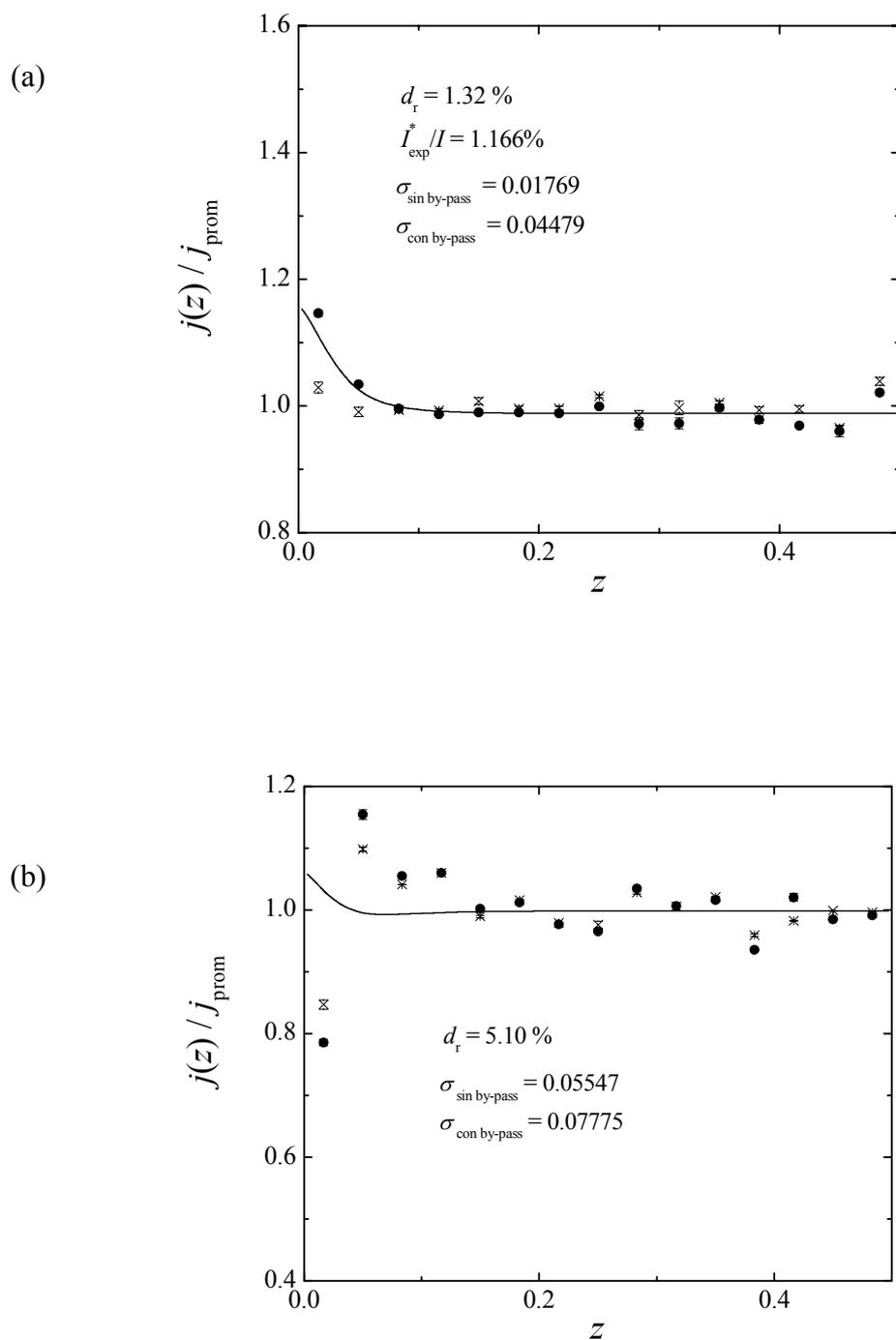


Figura 5-38-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 61.51 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 4.967 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

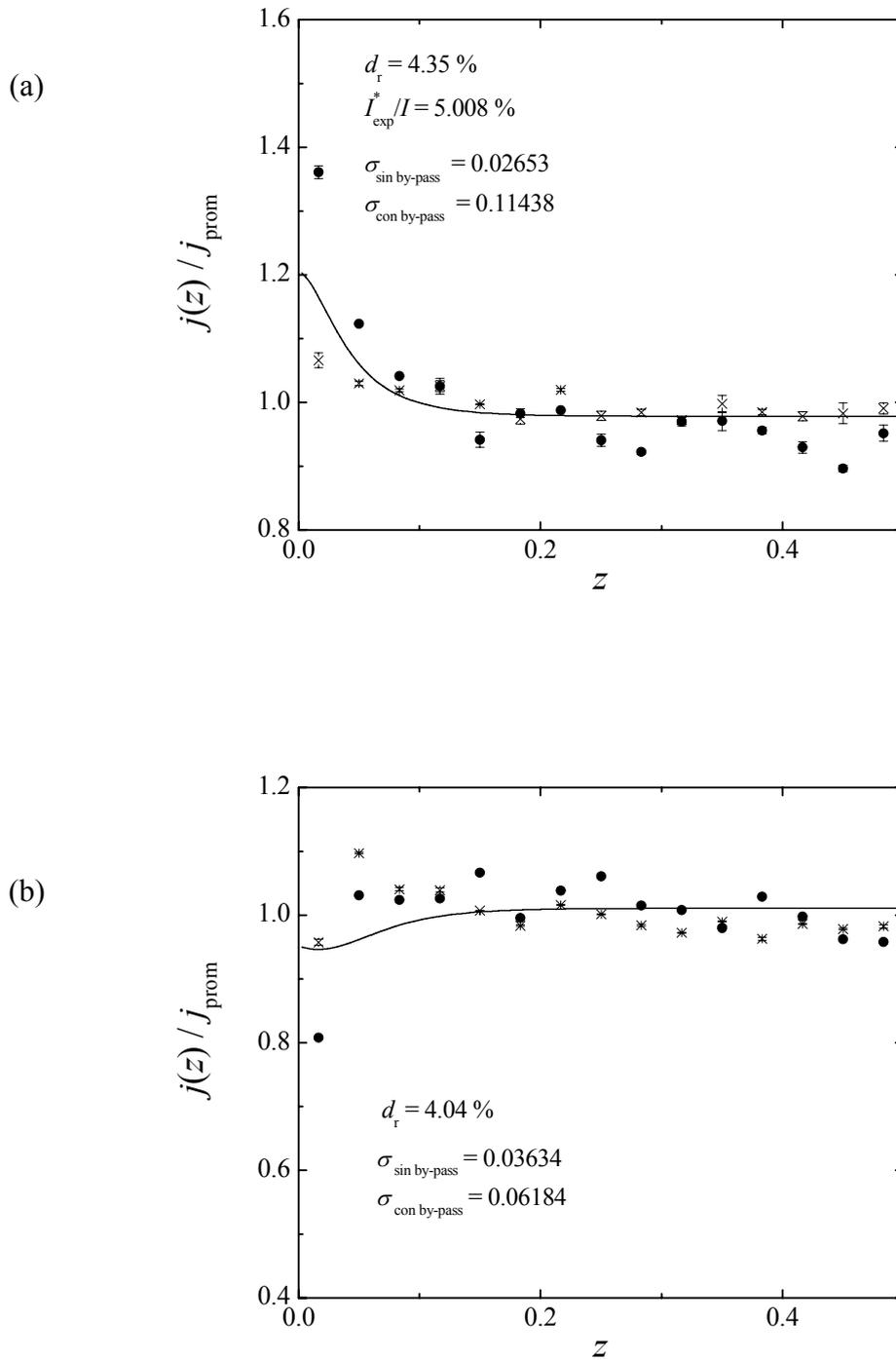


Figura 5-39-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 0.998$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

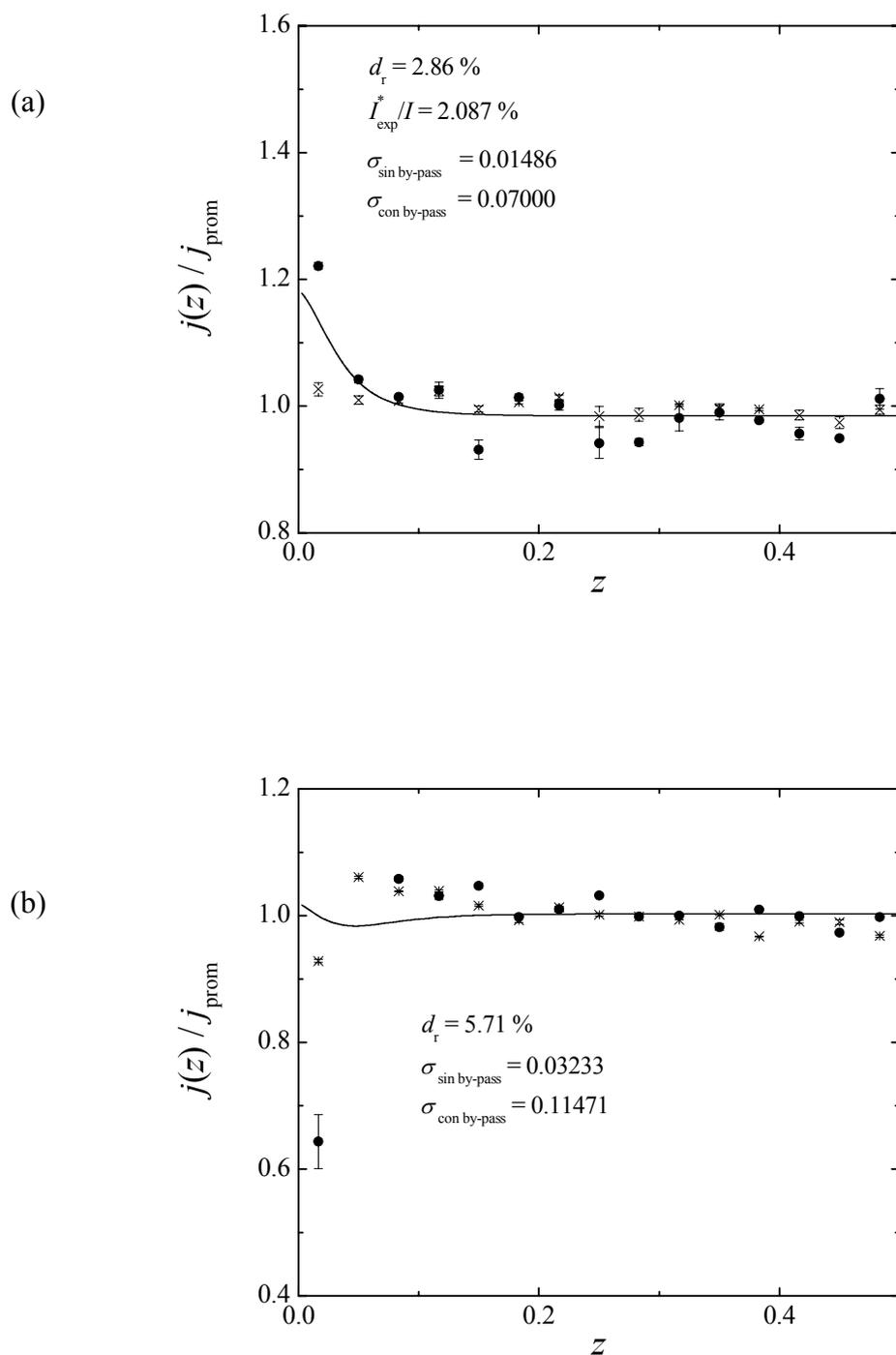


Figura 5-39-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 2.982 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

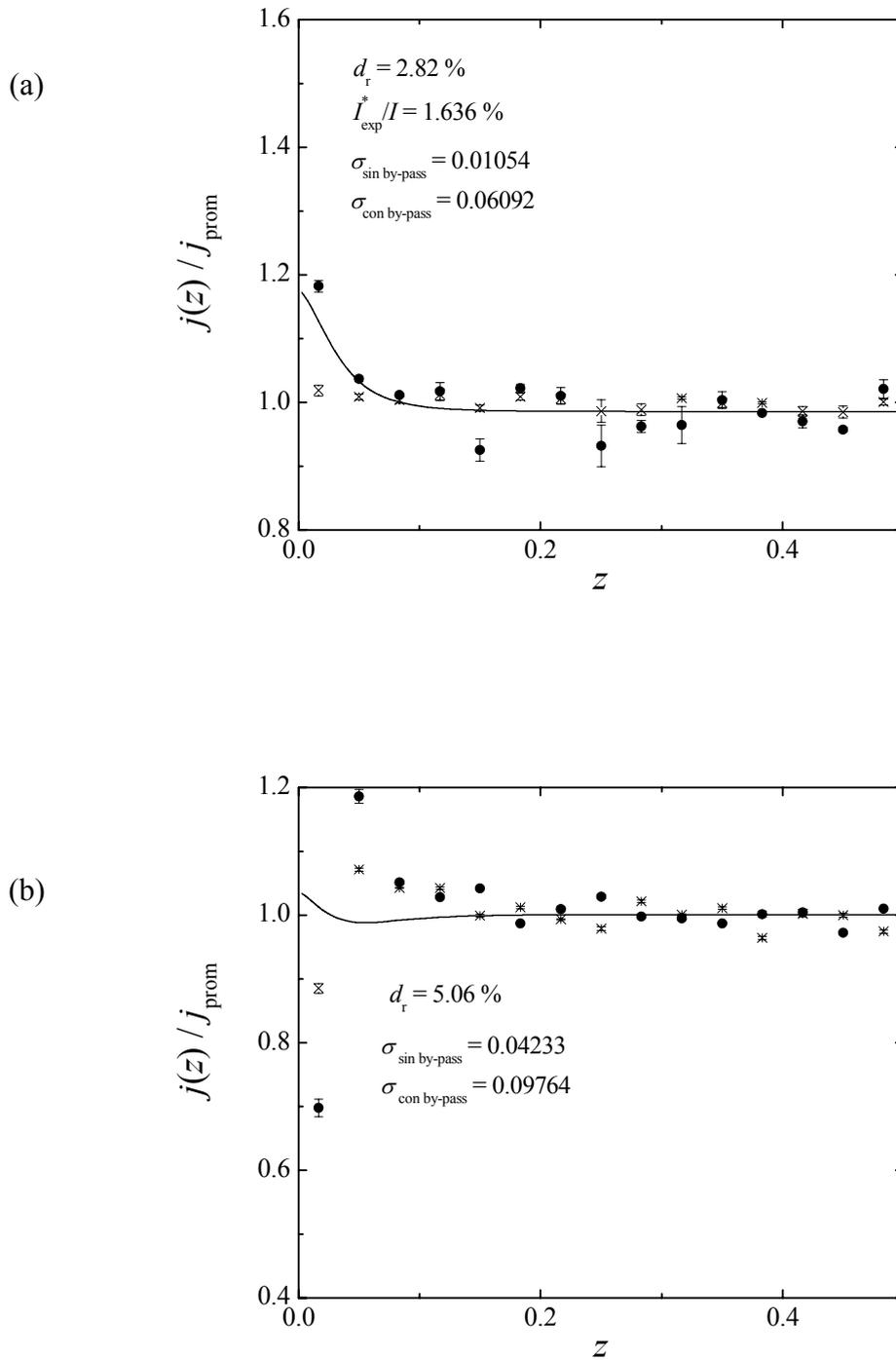


Figura 5-39-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 1 M, $R = 36.72 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 4.974$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

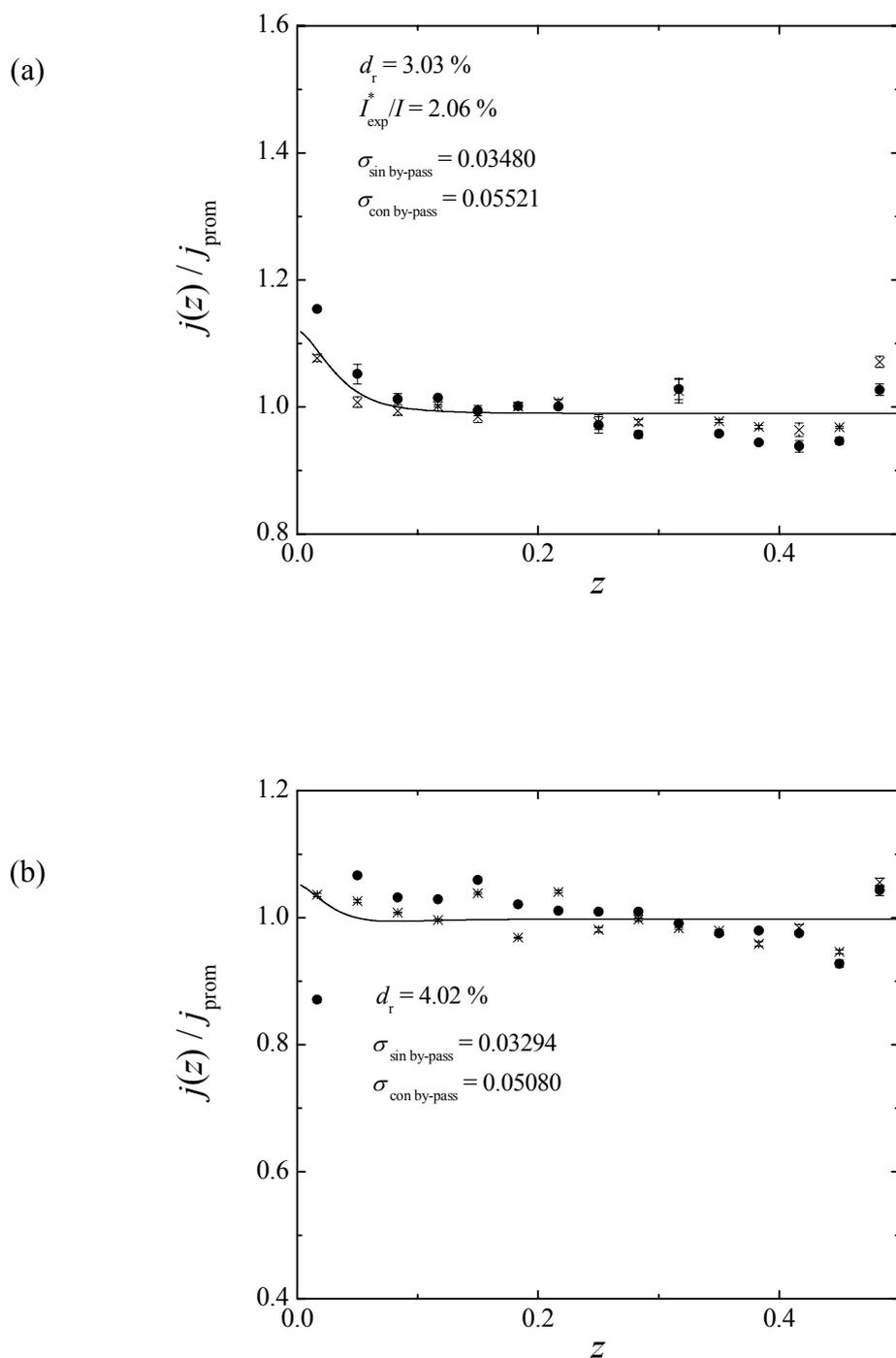


Figura 5-40-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 1.012$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

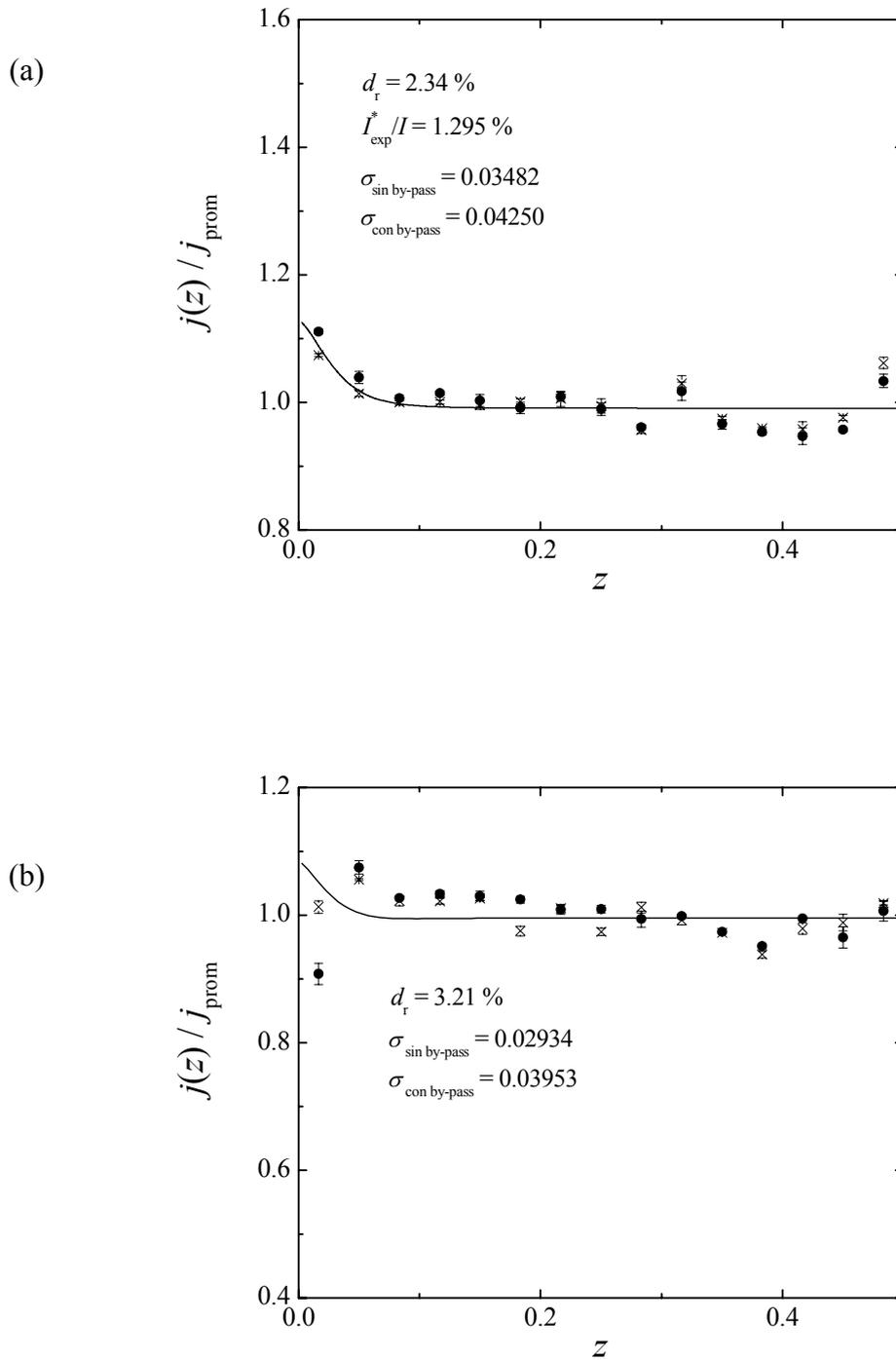


Figura 5-40-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20 \Omega$, $W = 1$ cm, $I = 2.968$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

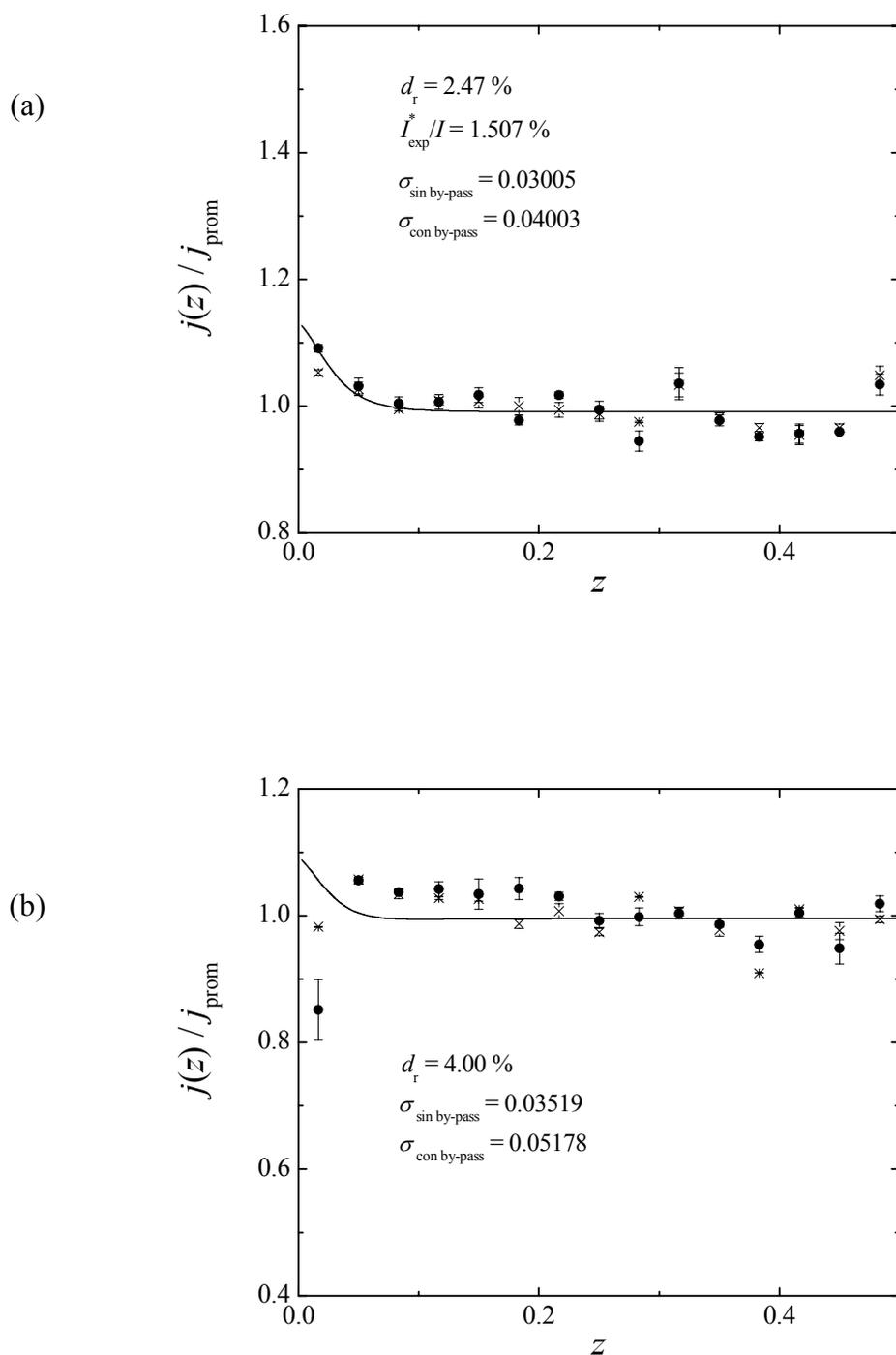


Figura 5-40-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 191.20\ \Omega$, $W = 1\ \text{cm}$, $I = 4.948\ \text{A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

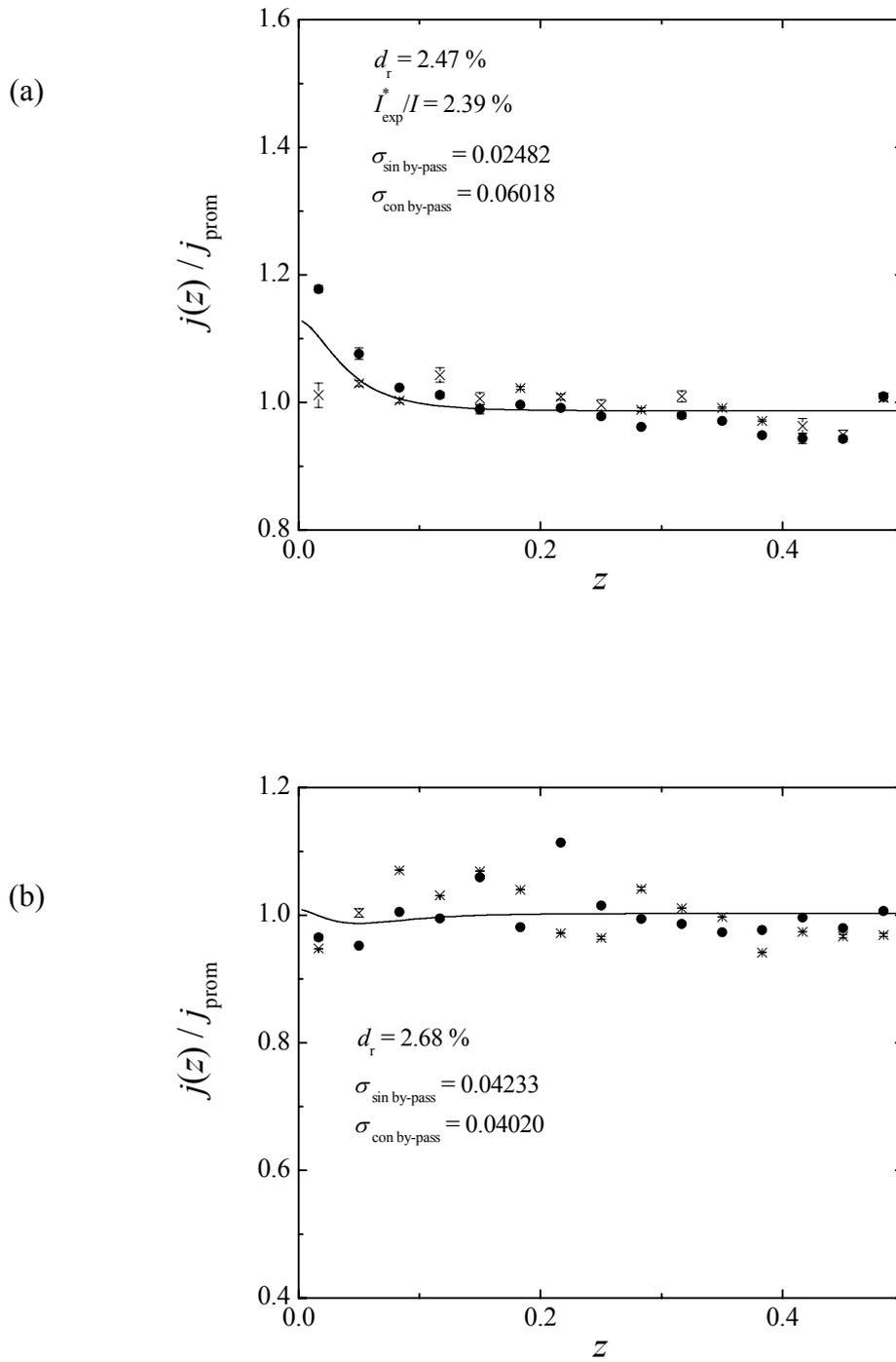


Figura 5-41-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 0.976$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

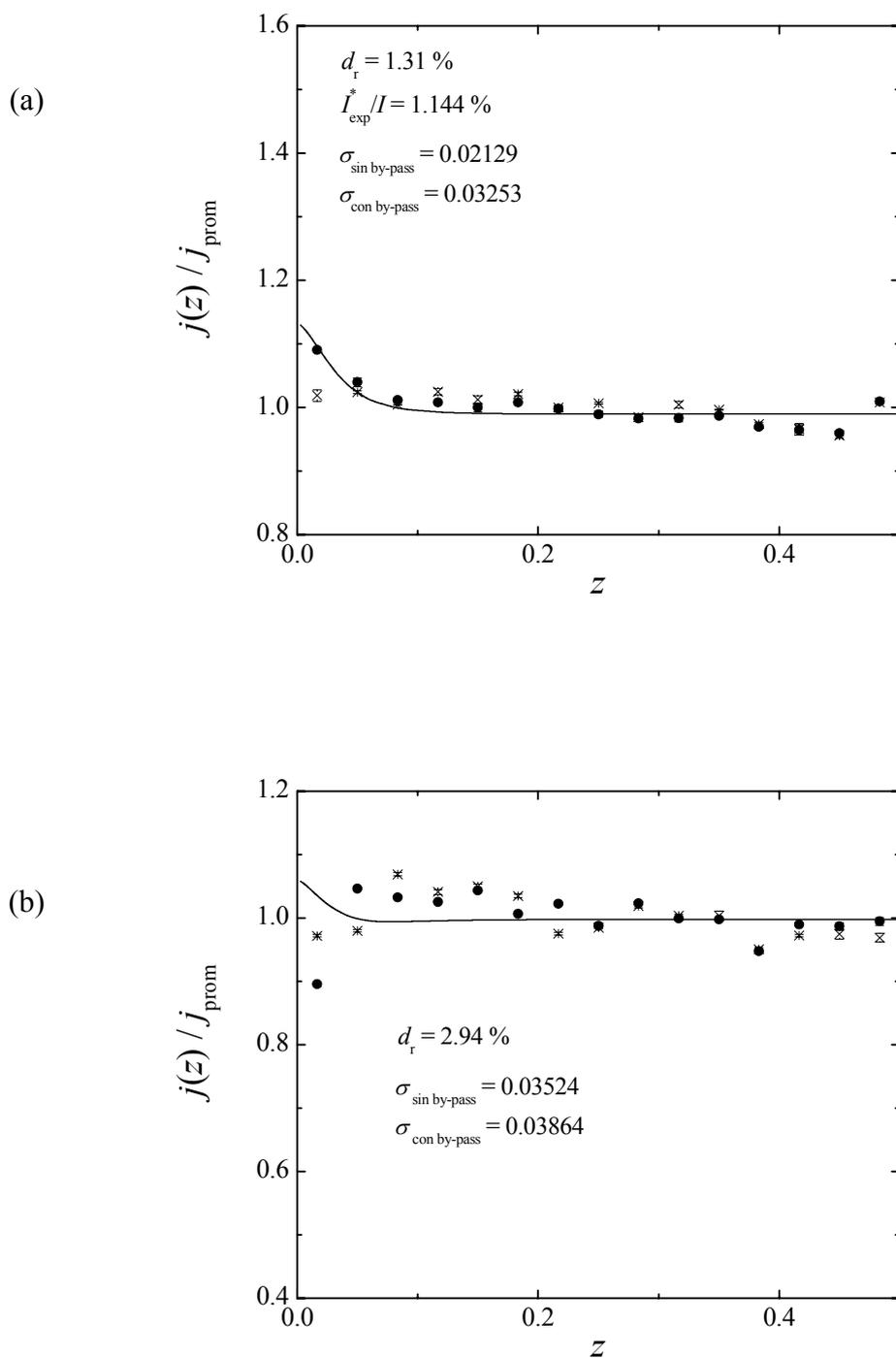


Figura 5-41-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 2.962$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\oplus): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

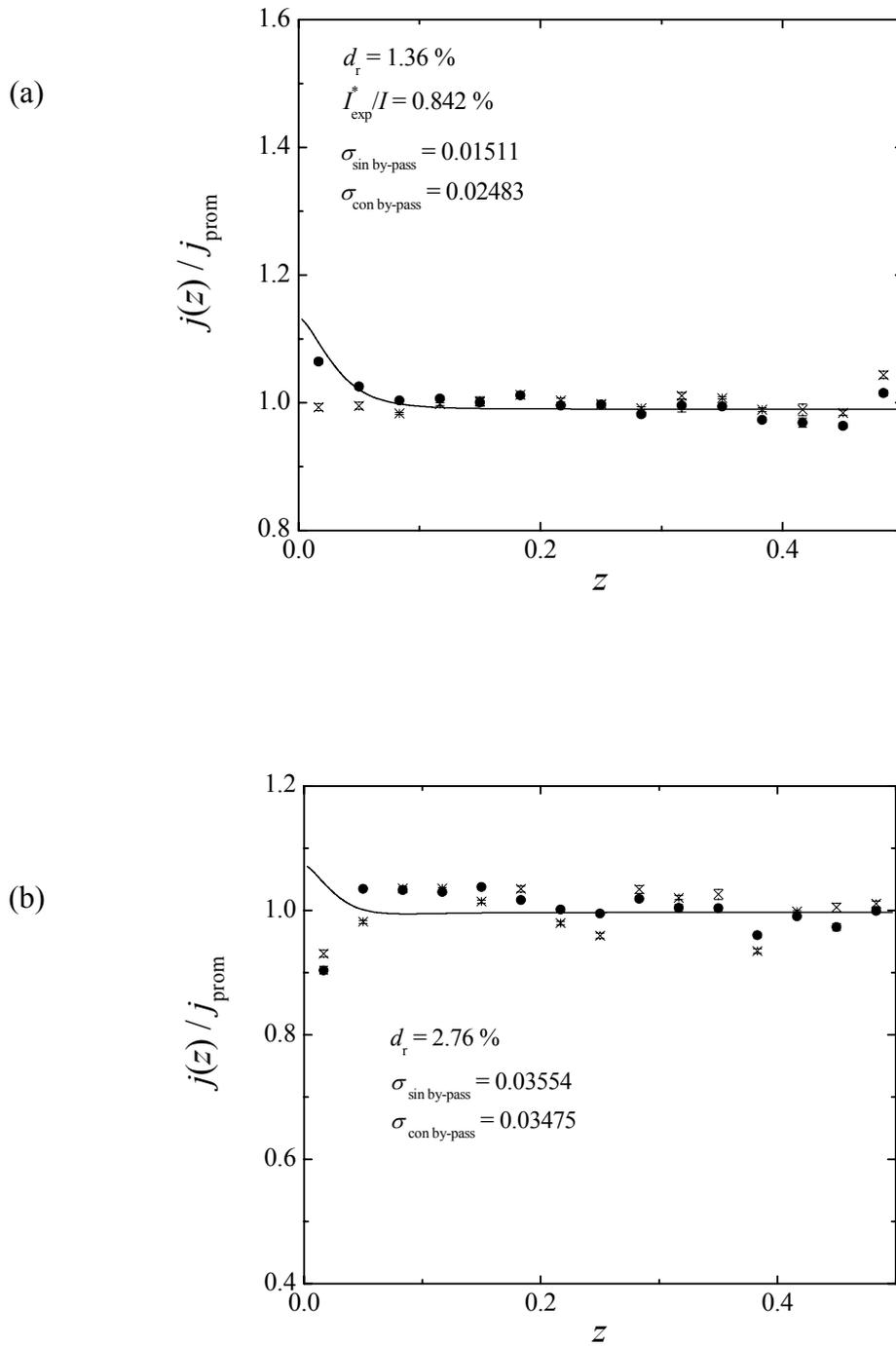


Figura 5-41-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 75.41 \Omega$, $W = 2$ cm, $I = 4.949$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

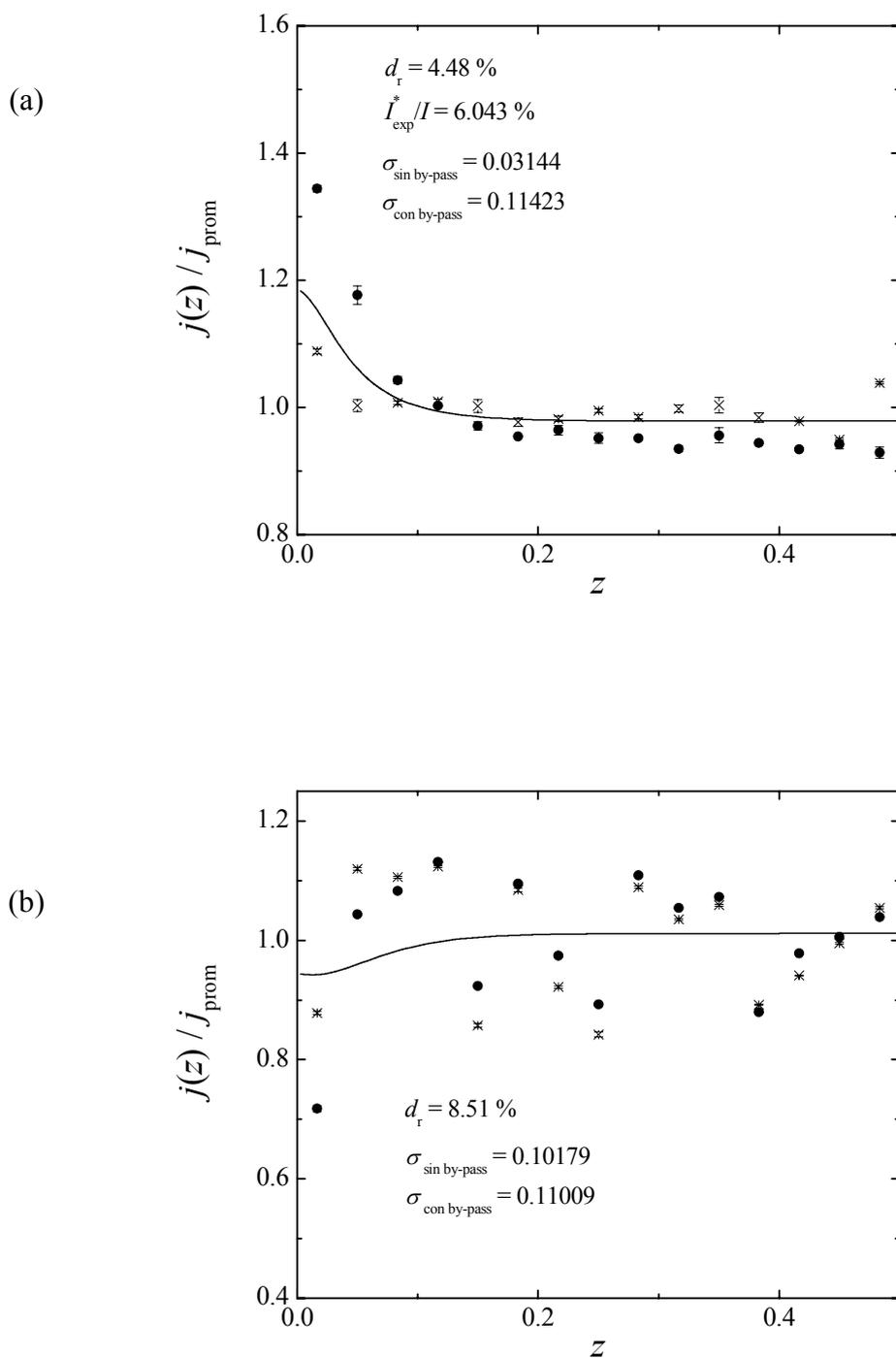


Figura 5-42-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 0.991 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

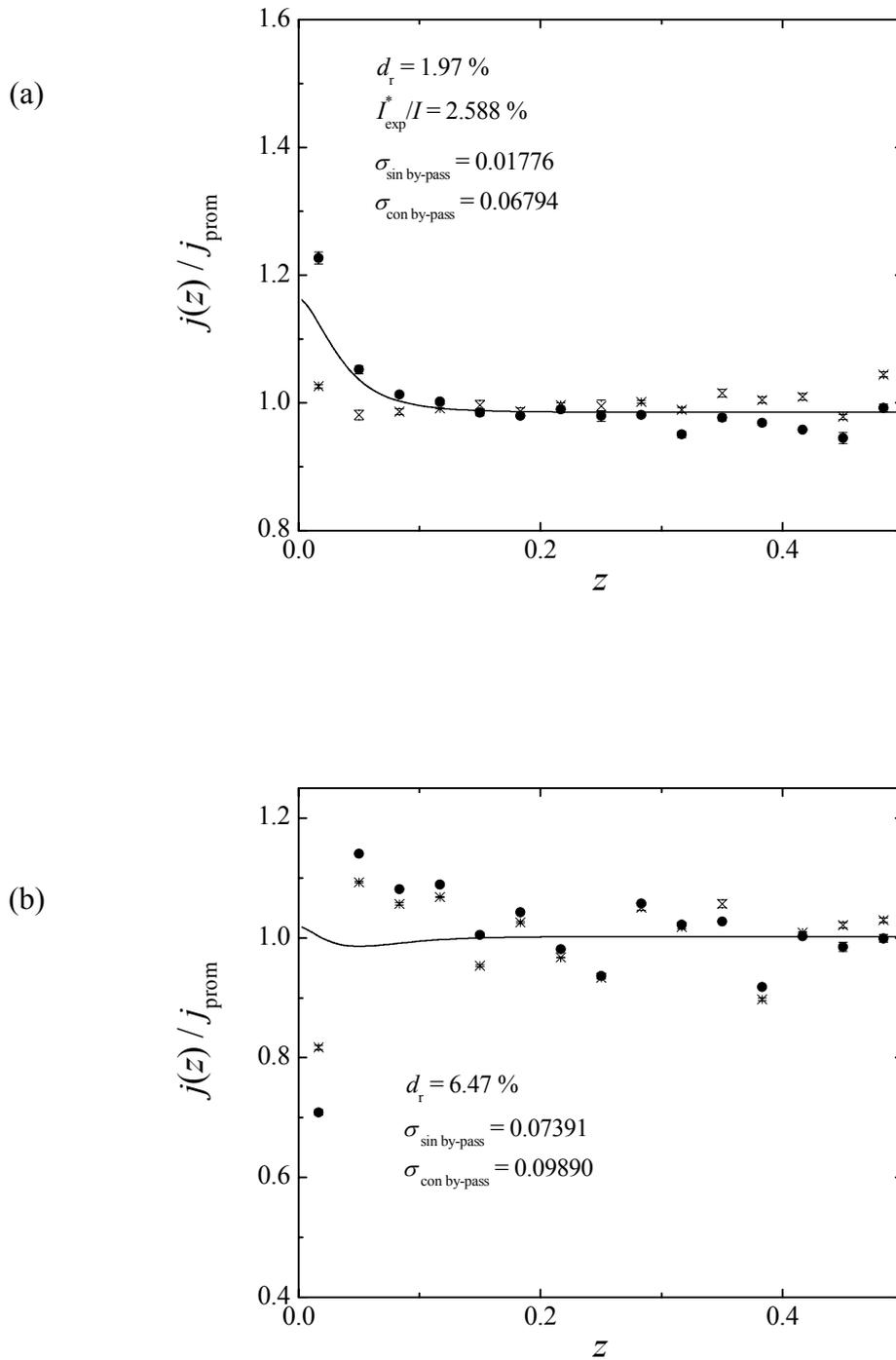


Figura 5-42-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5$ cm, $I = 2.970$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

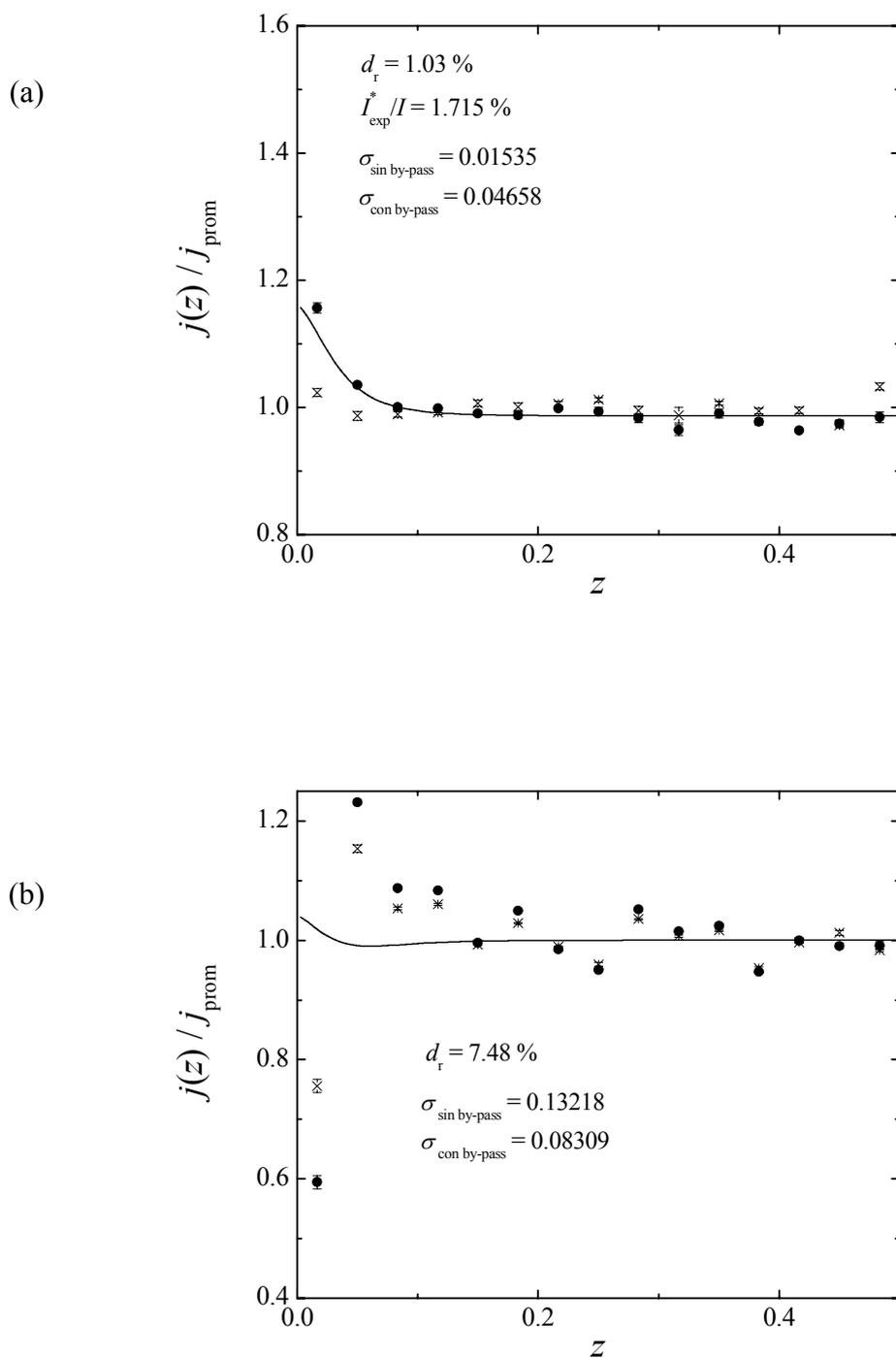


Figura 5-42-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 32.36 \Omega$, $W = 2.5 \text{ cm}$, $I = 4.964 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

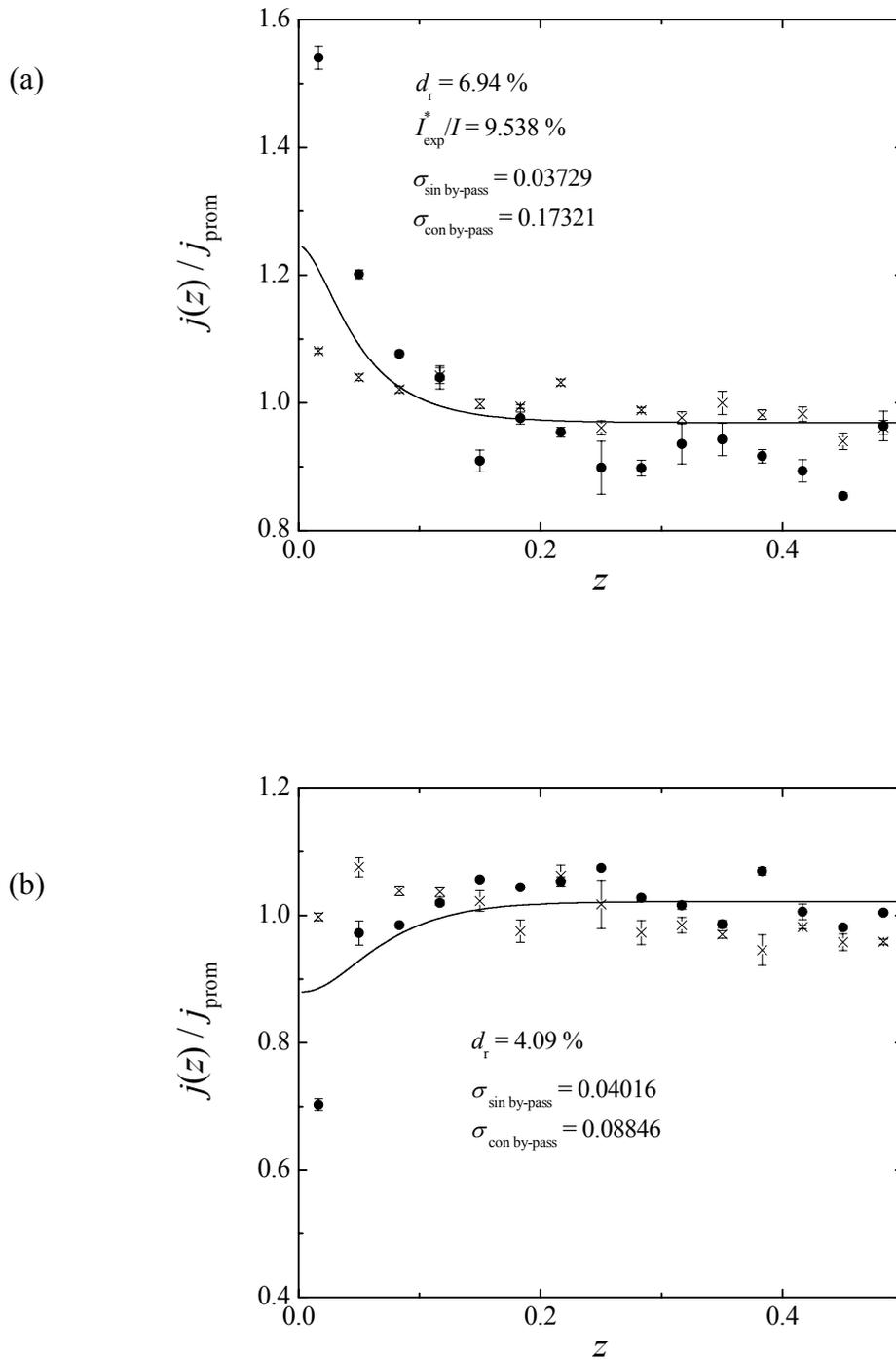


Figura 5-43-I: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3$ cm, $I = 0.994$ A.

(a): Electrodo terminal. (b): electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

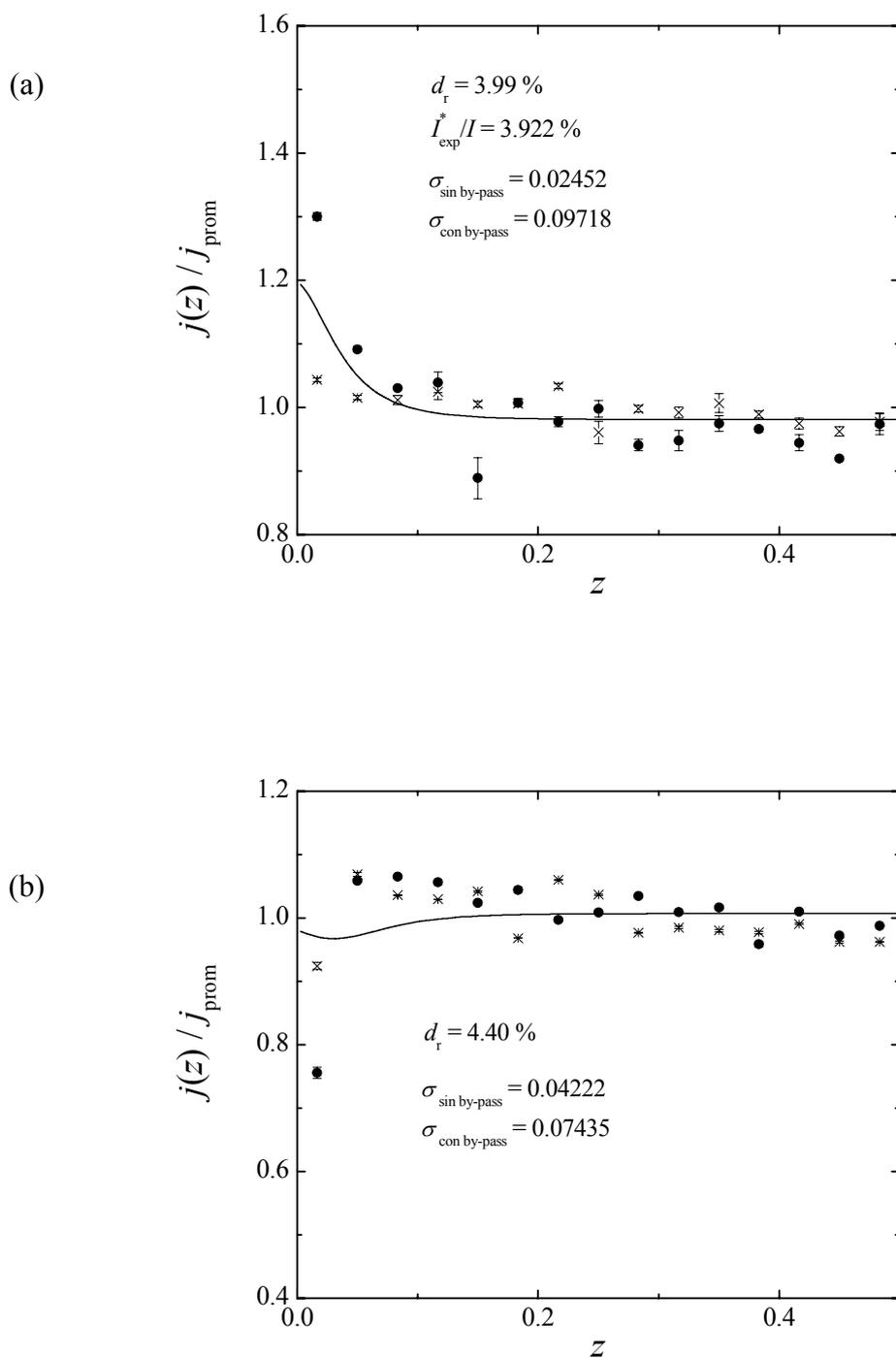


Figura 5-43-II: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 2.969 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\bullet): Distribución de corriente con by-pass.

(\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

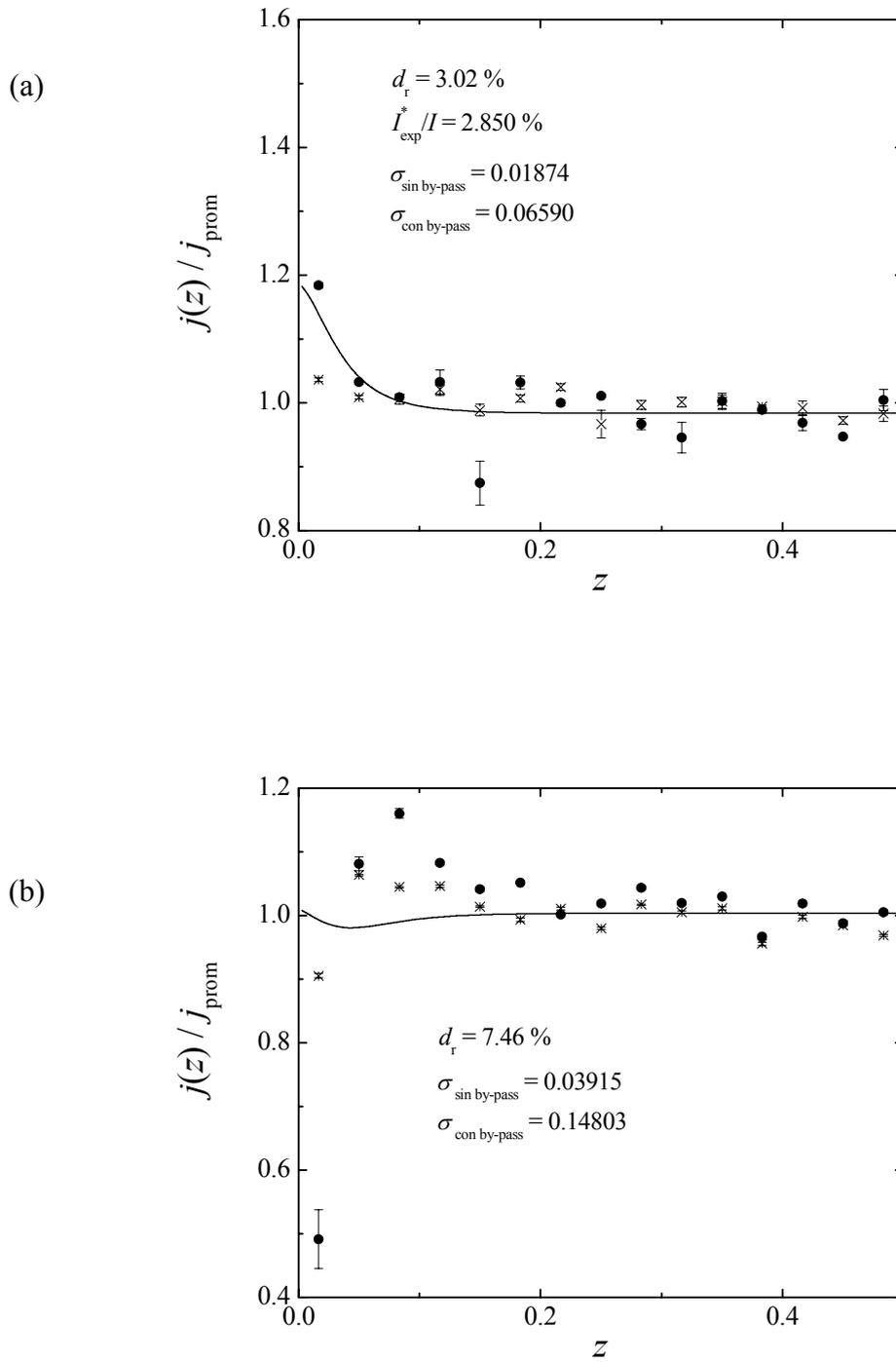


Figura 5-43-III: Distribución de densidades de corriente para un reactor electroquímico con un electrodo bipolar.

[NaOH] = 3 M, $R = 19.32 \Omega$, $W = 3 \text{ cm}$, $I = 4.958 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(×): Distribución de corriente sin by-pass. (●): Distribución de corriente con by-pass.

(±): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

Las figuras precedentes muestran que operando sin by-pass las densidades de corriente en los segmentos se posicionan en forma alternada en torno al valor medio. No obstante, en presencia del by-pass se observa una tendencia definida que es corroborada por la predicción del tratamiento teórico.

El mismo tipo de cuidado en cuanto a la elección de los parámetros cinéticos mencionados en la sección 5.4, ha sido tomado aquí para la obtención de las curvas teóricas. Es decir, pese a que como consecuencia de la rugosidad de los electrodos la densidad de corriente de intercambio es aproximada, se comprobó que su influencia no afecta los resultados arrojados por el modelo. En este caso, una variación en un orden de magnitud en la densidad de corriente de intercambio anódica causa sólo un cambio de aproximadamente 2.4% en U y en I^* , pero no afecta la distribución de corriente.

Asimismo, el conjunto de figuras presentadas permite realizar un análisis similar al hecho en el ítem previo, ya que las tendencias de las curvas teóricas son idénticas. El efecto de la corriente total puede ser analizado teniendo en cuenta cada grupo independiente de Figuras (desde I hasta III). La influencia de la resistividad de la fase solución puede hacerse comparando los grupos de Figuras 5-36 con 5-40, 5-37 con 5-41, 5-38 con 5-42 y 5-39 con 5-43, y las resistencias de by-pass mediante 5-36, 5-37, 5-38 y 5-39 por un lado y 5-40, 5-41, 5-42 con 5-43 por el otro.

La Tabla 5-8 muestra idéntica información que la presentada oportunamente para el modelo simplificado y, una vez, más las mismas conclusiones expresadas anteriormente pueden ser aplicadas en este caso ya que las tendencias que siguen las curvas teóricas son las mismas. La principal diferencia, producto del modelo matemático aplicado, es la correspondiente a las columnas 4 y 5 donde el parámetro que mide la capacidad predictiva del modelo (desviación relativa media) en todos los casos se ve notablemente mejorado, exponiendo las bondades de este nuevo modelo.

TESIS: Estudio teórico y experimental de reactores electroquímicos bipolares, determinación de las corrientes parásitas y análisis de su efecto sobre la distribución de corriente.

	R / Ω W / cm	I / A	$d_r / \%$		$\sigma / \%$		W_{aBi} $\times 10^5$		Valores teo	Valores exp
			Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar				
1 M	363.38 1	0.996	2.67	1.80	4.871	2.569	22.82	U / V I^* / mA	6.62 5.7	6.47 9.2
		2.970	2.10	1.78	3.578	2.244	7.65	U / V I^* / mA	11.44 12.1	10.30 14.2
		5.107	2.05	1.19	4.545	2.383	4.45	U / V I^* / mA	16.13 18.6	15.62 47.2
	143.33 2	0.978	2.12	2.07	4.804	2.862	58.90	U / V I^* / mA	5.35 9.9	5.23 13.4
		2.967	1.44	1.70	3.175	1.977	19.42	U / V I^* / mA	7.88 18.6	7.74 19.4
		4.957	1.40	1.60	2.327	1.674	11.63	U / V I^* / mA	10.26 26.5	10.08 30.1
	61.51 2.5	0.988	3.01	6.42	8.689	7.929	135.88	U / V I^* / mA	5.09 20.4	4.78 34.7
		2.967	1.80	3.27	5.843	4.152	45.25	U / V I^* / mA	7.15 36.7	6.83 45.4
		4.967	1.32	5.09	4.479	7.775	27.03	U / V I^* / mA	9.08 51.7	8.67 57.9
	36.72 3	0.998	4.38	4.02	11.433	6.184	225.41	U / V I^* / mA	4.95 31.9	4.71 50.0
		2.982	2.86	5.69	7.000	11.471	75.42	U / V I^* / mA	6.66 54.4	6.60 62.2
		4.974	2.81	5.05	6.092	9.764	45.21	U / V I^* / mA	8.28 75.5	8.17 81.4
3 M	191.20 1	1.012	3.03	4.01	5.521	5.080	42.70	U / V I^* / mA	5.57 8.0	5.11 20.9
		2.968	2.33	3.20	4.250	3.953	14.55	U / V I^* / mA	8.18 14.6	7.50 38.4
		5.085	2.48	1.80	4.829	2.763	8.49	U / V I^* / mA	10.67 21.2	9.91 62.4
	75.41 2	0.976	2.48	2.68	6.018	4.020	112.26	U / V I^* / mA	4.83 15.4	4.52 23.3
		2.962	1.30	2.93	3.253	3.864	36.97	U / V I^* / mA	6.25 24.5	5.89 33.9
		4.949	1.35	2.75	2.483	3.475	22.13	U / V I^* / mA	7.54 33.1	7.06 41.7
	32.36 2.5	0.991	4.50	8.49	11.423	11.009	257.47	U / V I^* / mA	4.69 32.6	4.31 59.9
		2.970	1.97	6.45	6.794	9.890	85.93	U / V I^* / mA	5.85 50.2	5.51 76.9
		4.964	1.02	7.47	4.658	13.218	51.41	U / V I^* / mA	6.90 65.9	6.40 85.1
	19.32 3	0.994	6.98	4.05	17.321	8.846	429.85	U / V I^* / mA	4.59 51.9	4.26 94.8
		2.969	4.00	4.38	9.718	7.435	143.94	U / V I^* / mA	5.57 76.1	5.30 116.4
		4.958	3.06	7.44	6.590	14.803	86.21	U / V I^* / mA	6.46 98.3	6.10 141.3

Tabla 5-8: Resumen de resultados experimentales y de parámetros comparativos. Reactor con un electrodo bipolar. Modelo de acuerdo con la ecuación de Laplace.

La funcionalidad de este parámetro frente al número de Wagner bipolar, puede ser analizada en la Figura 5-44 donde nuevamente se advierte la misma tendencia, ya que las curvas teóricas con mayor capacidad predictiva se dan a menores Wa_{Bi} . A diferencia del caso anterior, los máximos se ubican alrededor del 7 %, confirmando un muy buen ajuste en todo el rango. Las discrepancias más altas se observan para los valores más pequeños de corriente total, en las que las determinaciones experimentales de la distribución de corriente son más dificultosas debido a la pequeña caída óhmica en las resistencias de medida.

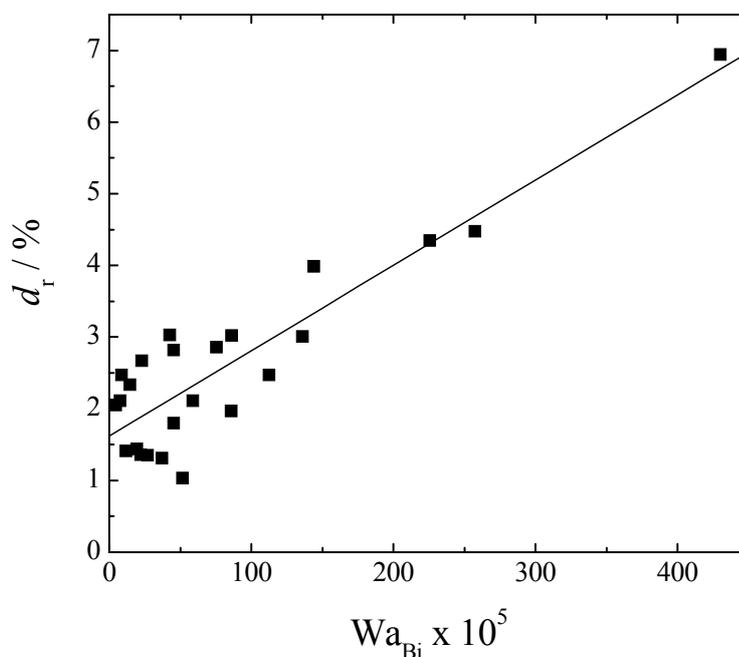


Figura 5-44: Desviación relativa media entre los valores experimentales y los teóricos para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar.

Finalmente, para contrastar el comportamiento predictivo de ambos modelos estudiados se muestra la Figura 5-45, donde claramente puede apreciarse que para Wa_{Bi} menores que 100×10^{-5} , la capacidad predictiva de ambos modelos es similar, tomando una gran ventaja el modelo simplificado pues su resolución implica menor cantidad de recursos informáticos. Para Wa_{Bi} mayores que 100×10^{-5} el modelo simplificado se ve

opacado por el poder de aproximación a los puntos experimentales del modelo que incluye la resolución de la ecuación de Laplace, produciendo una mejora aproximada del 200 % en la capacidad predictiva para los puntos con Wa_{Bi} mayores.

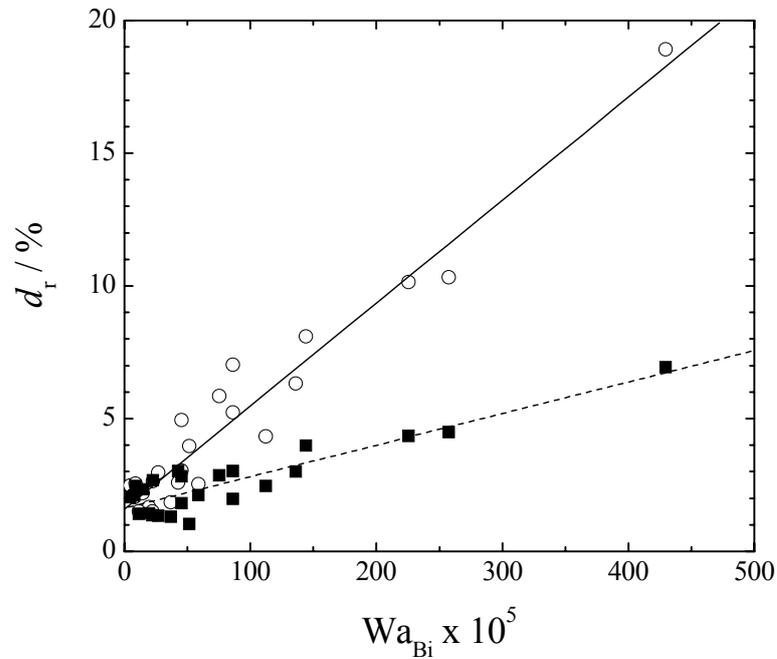


Figura 5-45: Comparación de la desviación relativa promedio de ambos modelos usados frente al número de Wagner bipolar.

(○): Puntos obtenidos mediante el empleo del modelo simplificado.

(■): Puntos obtenidos de la resolución de Laplace para el caso de distribución secundaria.

Lo informado en este ítem ha sido publicado en una revista de la especialidad [6].

5.6) Comparación entre las predicciones teóricas de las distribuciones secundarias obtenidas de acuerdo con la ecuación de Laplace y las mediciones experimentales utilizando el reactor con flujo de electrolito.

Experimentos preliminares realizados con el reactor con flujo de electrolito empleando como separador una membrana de intercambio catiónico mostraron una alta dispersión en los datos experimentales, lo cual enmascaraba las distribuciones de corriente producidas por la presencia de los by-pass. Este comportamiento puede ser adjudicado al cambio de posición de la membrana como consecuencia del flujo de la dispersión gas-electrolito. Para evitar este problema y aislar los factores que condicionan a la distribución de corriente, privilegiando el estudio experimental de la influencia del by-pass, se optó por reemplazar a la membrana de intercambio catiónico por un marco adicional conteniendo al electrolito. El espesor de este marco fue 17 mm, de modo que la resistencia de la solución electrolítica en él fue similar a la de la membrana. Fue posible incorporar este marco adicional, entre los electrodos de distinto signo, debido a la construcción modular del reactor detallado en el ítem 4.2.2. Por otra parte, la ausencia de un separador anódico-catódico no comprometió la seguridad del trabajo debido a que: (i) los segmentos inclinados desvían mayoritariamente los gases generados fuera del espacio interelectrodo, (ii) la separación entre electrodos es suficiente como para impedir la mezcla de los gases no desviados y (iii) las corrientes de trabajo no son excesivas.

Con el objetivo de mejorar la comprensión del comportamiento de estas unidades, se realizaron experimentos variando la resistencia de polarización en los

electrodos, además de los parámetros estudiados anteriormente tales como la concentración de la solución o la corriente total. De esta manera, se experimentó con dos diferentes grupos de electrodos

- a) Ánodos de Níquel y Cátodos de Níquel
- b) Ánodos de Níquel y Cátodos de Acero Inoxidable

En la Tabla 5-9 se muestran los parámetros fisicoquímicos y cinéticos [3] utilizados para las simulaciones teóricas del modelo presentado en la sección 3.2.

Parámetros fisicoquímicos	ρ [NaOH] = 1 M	5.85 (Ω cm)
	ρ [NaOH] = 3 M	3.27 (Ω cm)
	U_0	1.23 (V)
Ánodo Níquel	b_a	22.99 (V^{-1})
	$j_{0,a}$	1×10^{-7} ($A\ cm^{-2}$)
Cátodo Níquel	b_c	25.58 (V^{-1})
	$j_{0,c}$	1×10^{-5} ($A\ cm^{-2}$)
Cátodo Acero Inoxidable	b_c	18.1338 (V^{-1})
	$j_{0,c}$	$1 \times 10^{-5.115}$ ($A\ cm^{-2}$)

Tabla 5-9: Propiedades fisicoquímicas y parámetros cinéticos usados en las simulaciones realizadas con el modelo incluyendo a la ecuación de Laplace.

Considerando que en los reactores que se estudian en este capítulo el electrolito se mantiene en un circuito de recirculación evitando la acumulación de burbujas de gases en el espacio interelectrodo y el incremento de temperatura de la solución, y que los datos experimentales se adquieren en forma digital, cada experimento fue repetido un número suficientemente grande de veces de tal manera de justificar un análisis estadístico de repetición de resultados.

Para adquirir los datos experimentales trabajando con ánodos y cátodos de níquel, se varió la disposición de los electrodos haciéndolos funcionar alternativamente

como bipolar y como terminal, y además se alternó el funcionamiento de cada electrodo invirtiendo la polaridad de la corriente aplicada. Como consecuencia, al tomar 15 lecturas con cada configuración se adquirieron 60 grupos de datos independientes para cada corriente estudiada.

En cambio para los experimentos usando ánodos de níquel y cátodos de acero inoxidable se cambió la posición de las celdas que componen al reactor bipolar permitiendo que el electrodo que era bipolar pase a ser terminal y viceversa. No se invirtió la polaridad para evitar la corrosión del electrodo de acero inoxidable. Con cada configuración se hicieron 15 determinaciones resultando un total de 30 grupos de datos.

Las Figuras 5-46 y 5-47 informan los histogramas típicos de voltaje total y fracción de corriente parásita, pudiendo apreciarse el efecto de la variación del material del cátodo. Los resultados muestran una reproducibilidad aceptable para este tipo de experimentos y, como era de esperar, se detecta un aumento en el voltaje de celda al usar cátodos de acero inoxidable.

Las distribuciones de corriente en los electrodos terminales y bipolar para la configuración usando ánodos y cátodos de níquel, son mostradas en las Figuras 5-48 a 5-53. Para aquellos experimentos usando ánodos de níquel y cátodos de acero inoxidable pueden apreciarse distribuciones típicas en las Figuras 5-58 y 5-59. En cada una se detallan los valores de la desviación relativa media, parámetro usado para medir la capacidad predictiva del modelo, la desviación estándar de los resultados experimentales y la fracción de corriente perdida como corriente parásita.

Las Tablas 5-10 y 5-11 resumen los resultados para los casos a y b respectivamente mientras que en las Figuras 5-54 a 5-56 y 5-59 a 5-61 sintetizan las tendencias de las figuras de mérito que caracterizan al reactor con cada configuración de electrodos.

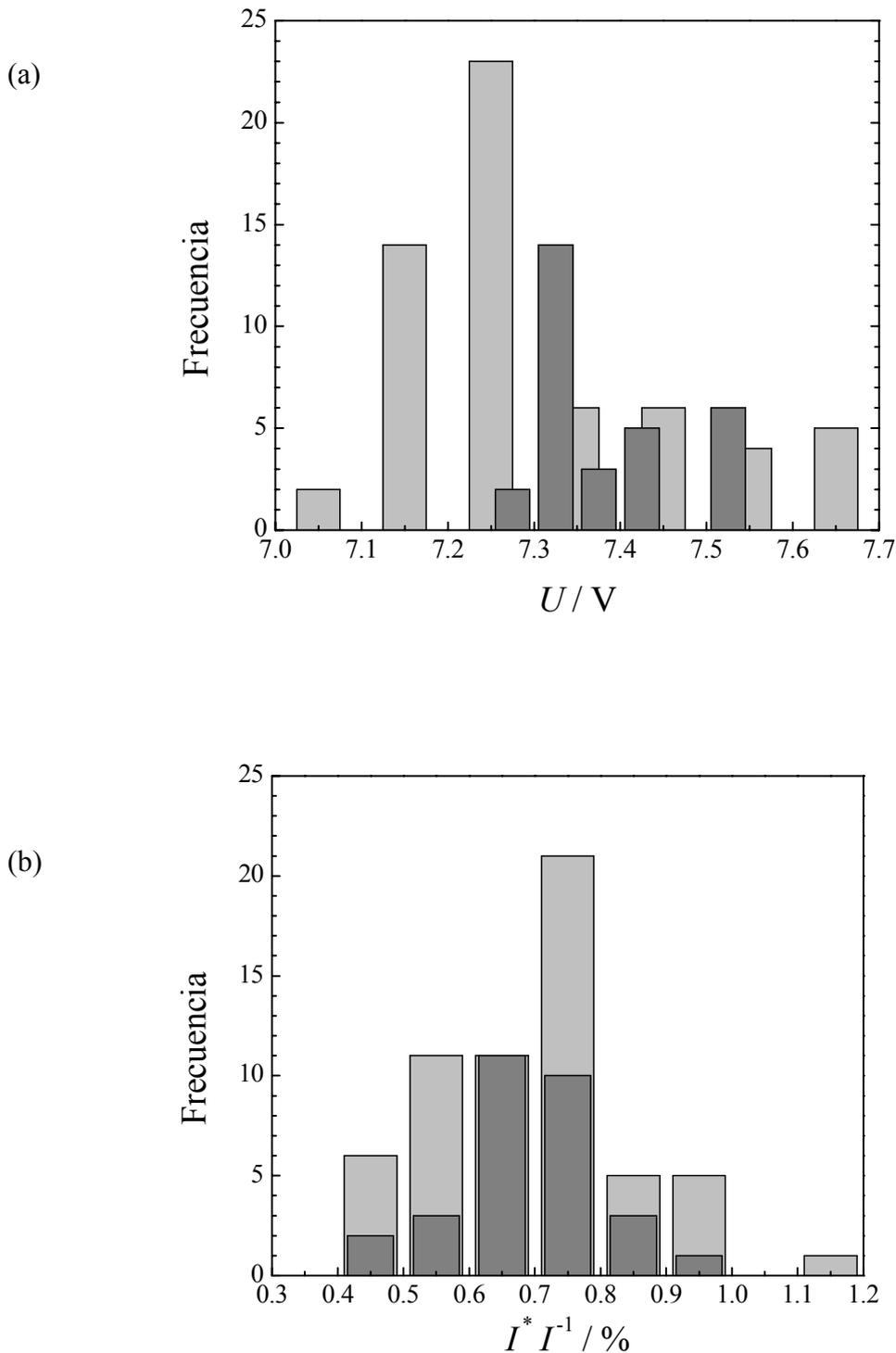


Figura 5-46: Distribución de datos experimentales.

$I = 5 \text{ A}$. $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$. $R = 97.37 \Omega$.

(a): Potencial aplicado. (b): Fracción de la corriente total perdida como corriente parásita.

(□): Ánodo Níquel- Cátodo Níquel. $U_{\text{prom}} = 7.29 \text{ V}$. $I^* / I_{\text{prom}} = 0.69 \%$.

(■): Ánodo Níquel- Cátodo Acero Inoxidable. $U_{\text{prom}} = 7.38 \text{ V}$. $I^* / I_{\text{prom}} = 0.69 \%$.

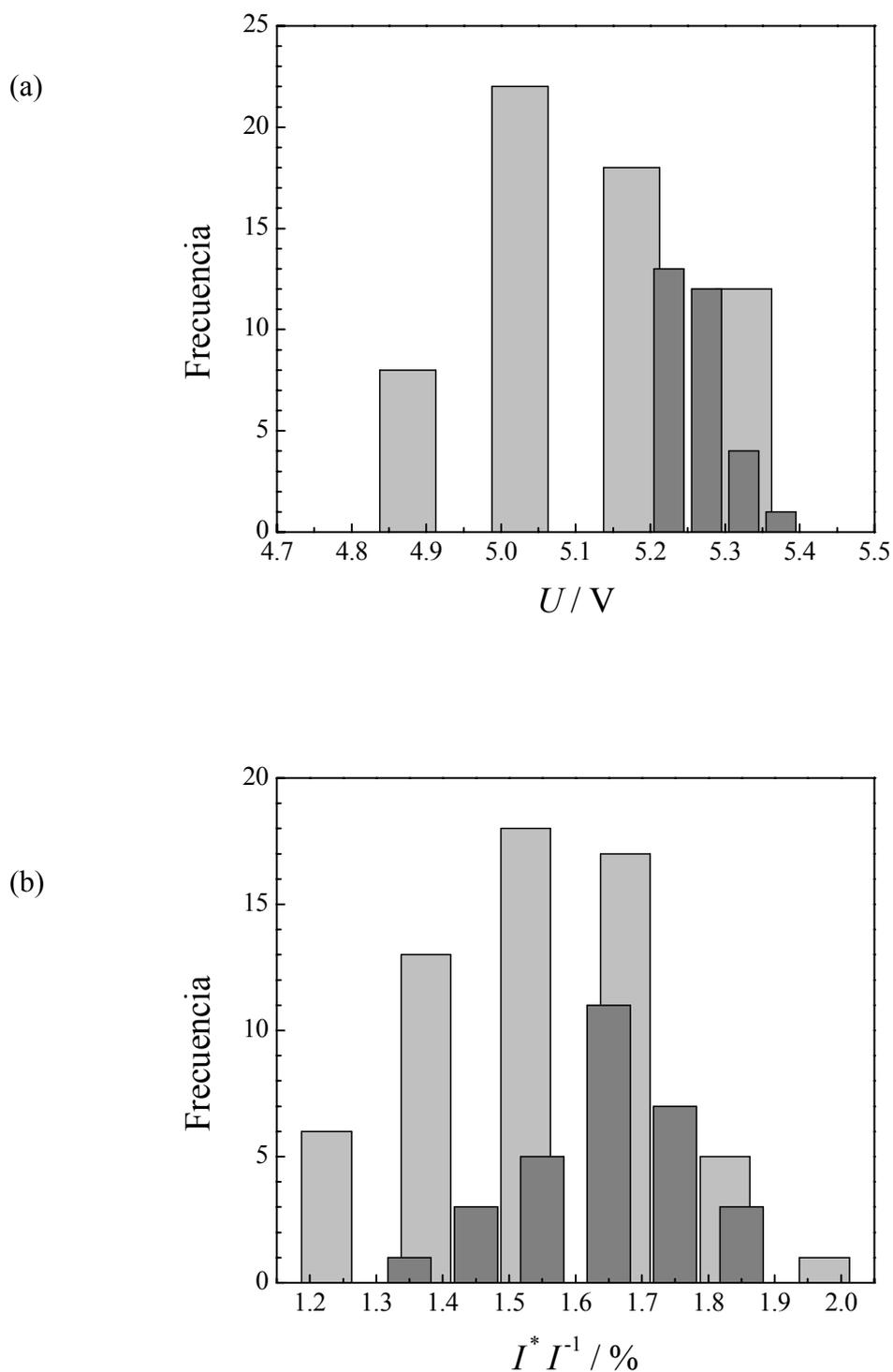


Figura 5-47: Distribución de datos experimentales.

$I = 3 \text{ A}$. $[\text{NaOH}] = 3\text{M}$. $R = 54.35 \ \Omega$.

(a): Potencial aplicado. (b): Fracción de la corriente total perdida como corriente parásita.

(□): Ánodo Níquel- Cátodo Níquel. $U_{\text{prom}} = 5.09 \text{ V}$. $I^* / I_{\text{prom}} = 1.54 \%$.

(■): Ánodo Níquel- Cátodo Acero Inoxidable. $U_{\text{prom}} = 5.27 \text{ V}$. $I^* / I_{\text{prom}} = 1.65 \%$.

5.6.a) Ánodo de Níquel y Cátodo de Níquel.

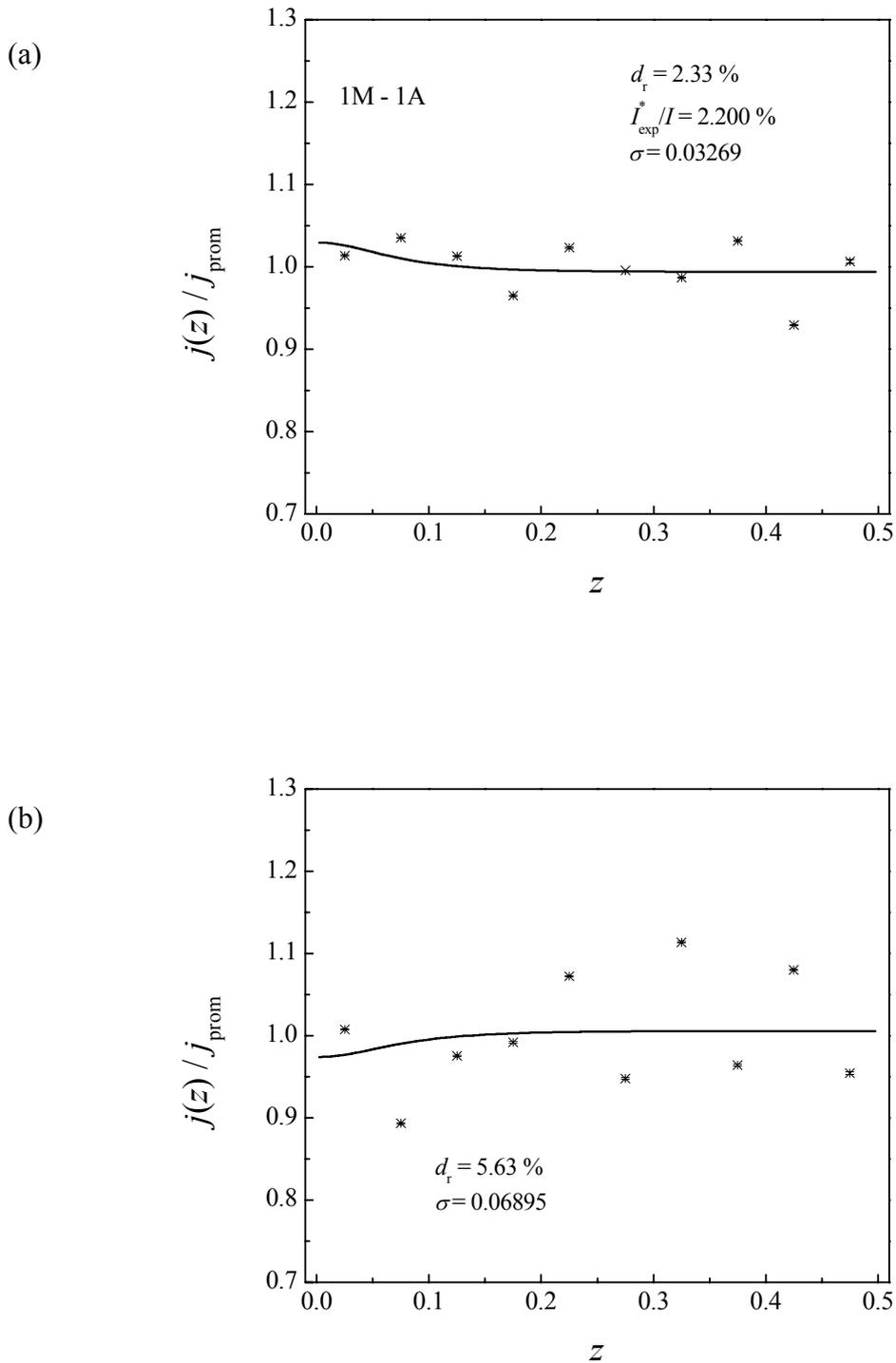


Figura 5-48: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 1 M, $R = 97.37 \Omega$, $I = 0.996 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\dagger): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

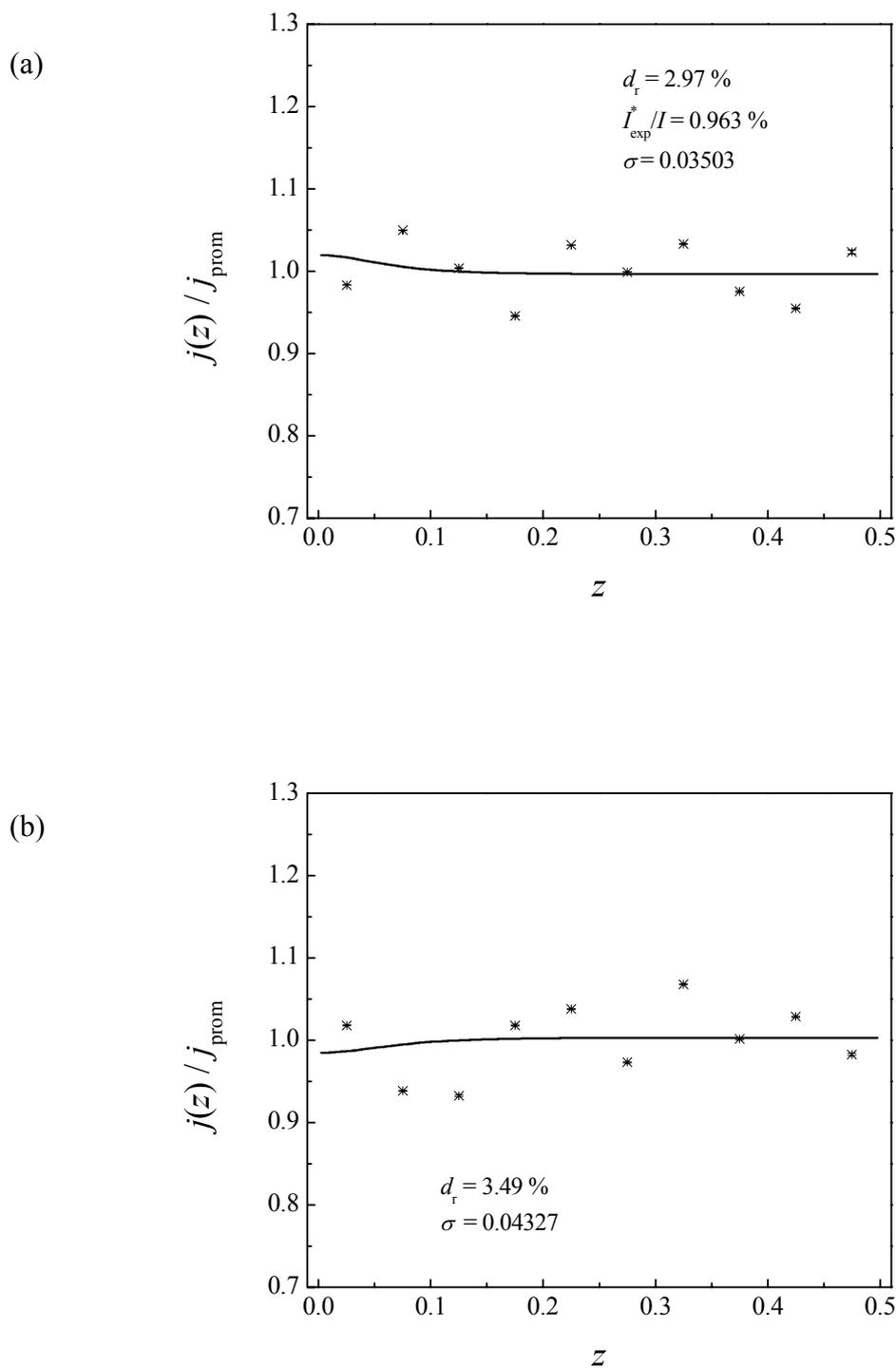


Figura 5-49: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 1 M, $R = 97.37 \Omega$, $I = 2.998 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\oplus): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

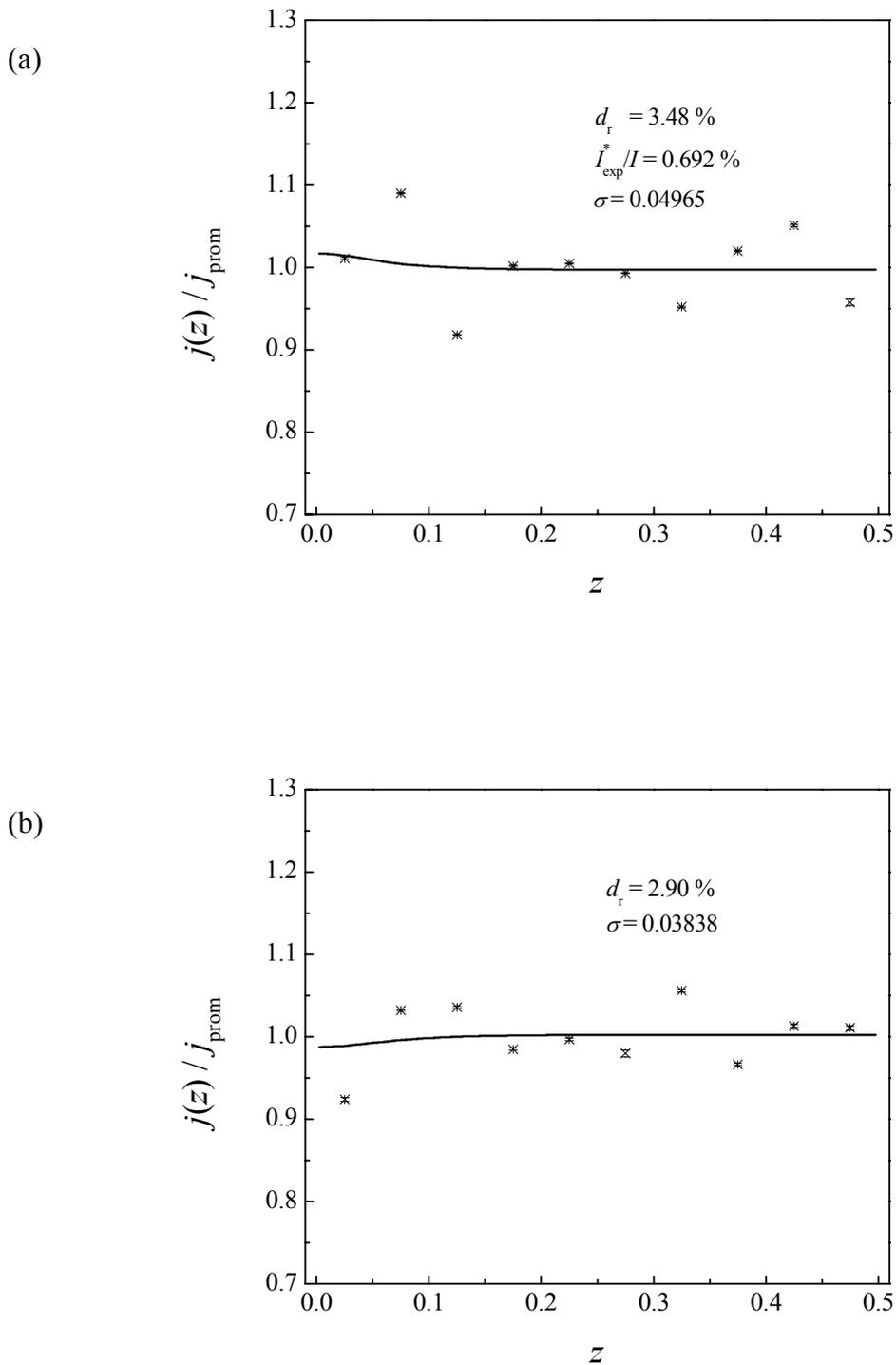


Figura 5-50: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 1 M, $R = 97.37 \Omega$, $I = 5.007 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\dagger): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

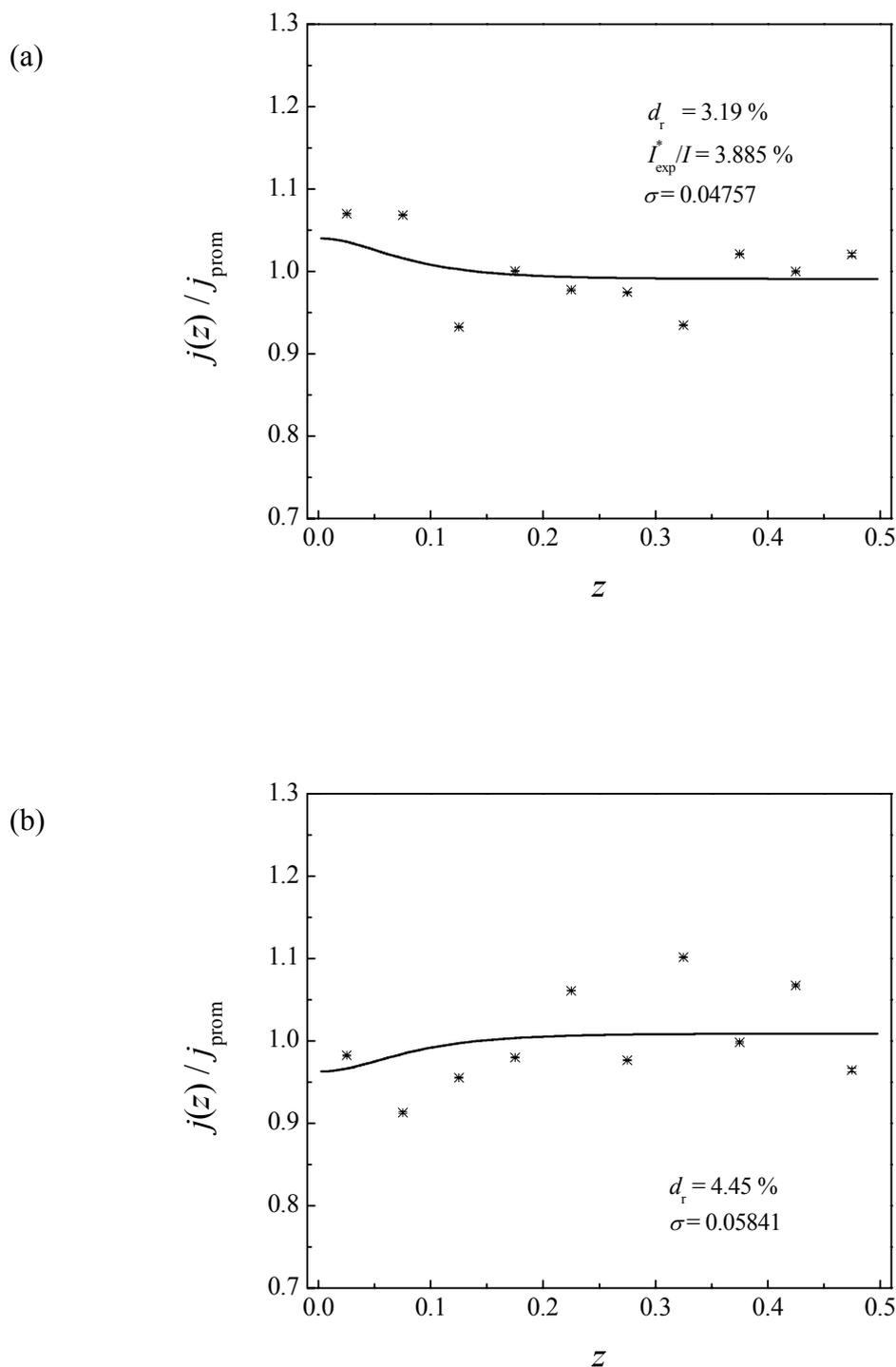


Figura 5-51: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 3 M, $R = 54.35 \Omega$, $I = 1.008 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

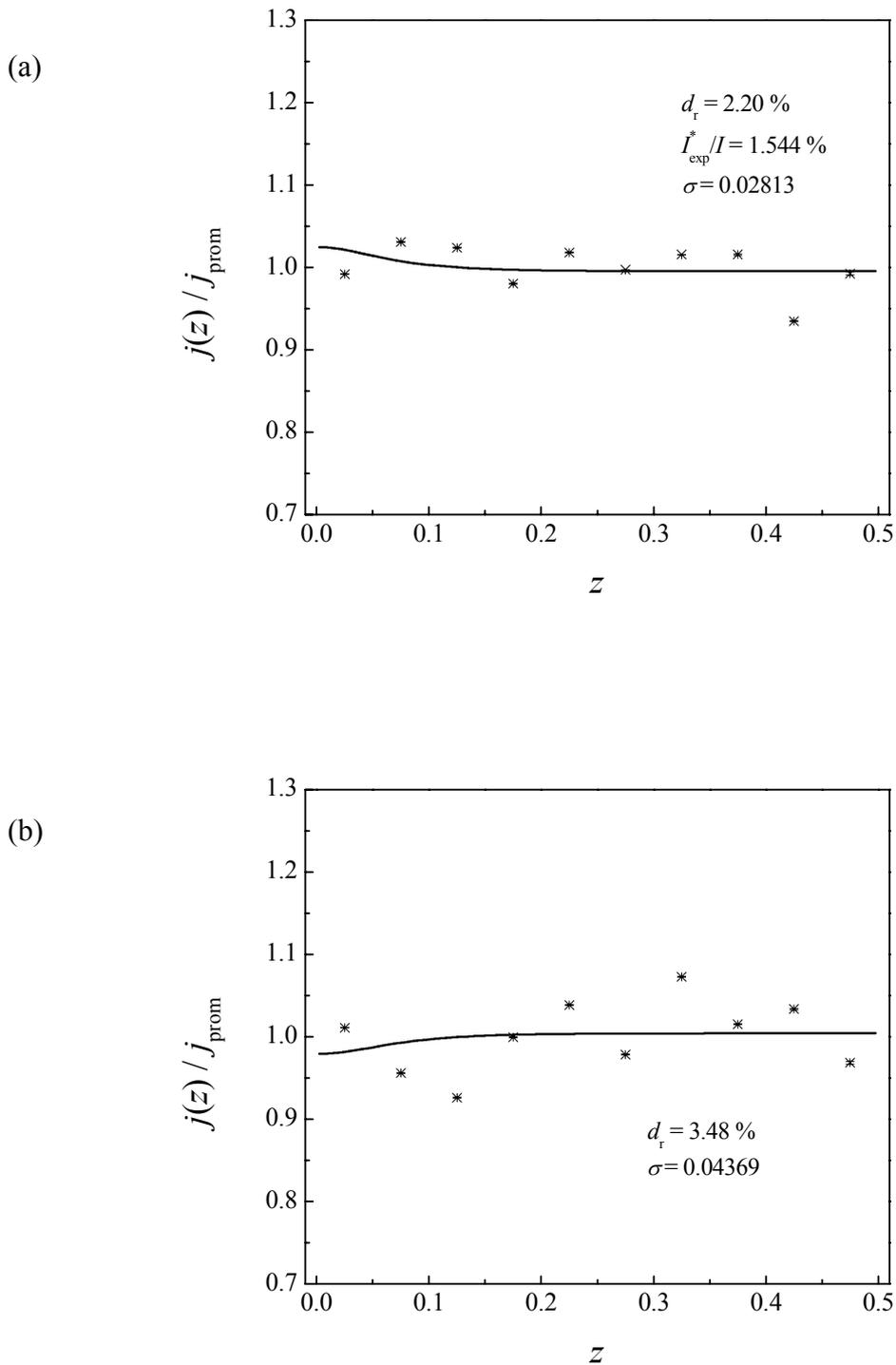


Figura 5-52: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 3 M, $R = 54.35 \Omega$, $I = 3.006 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

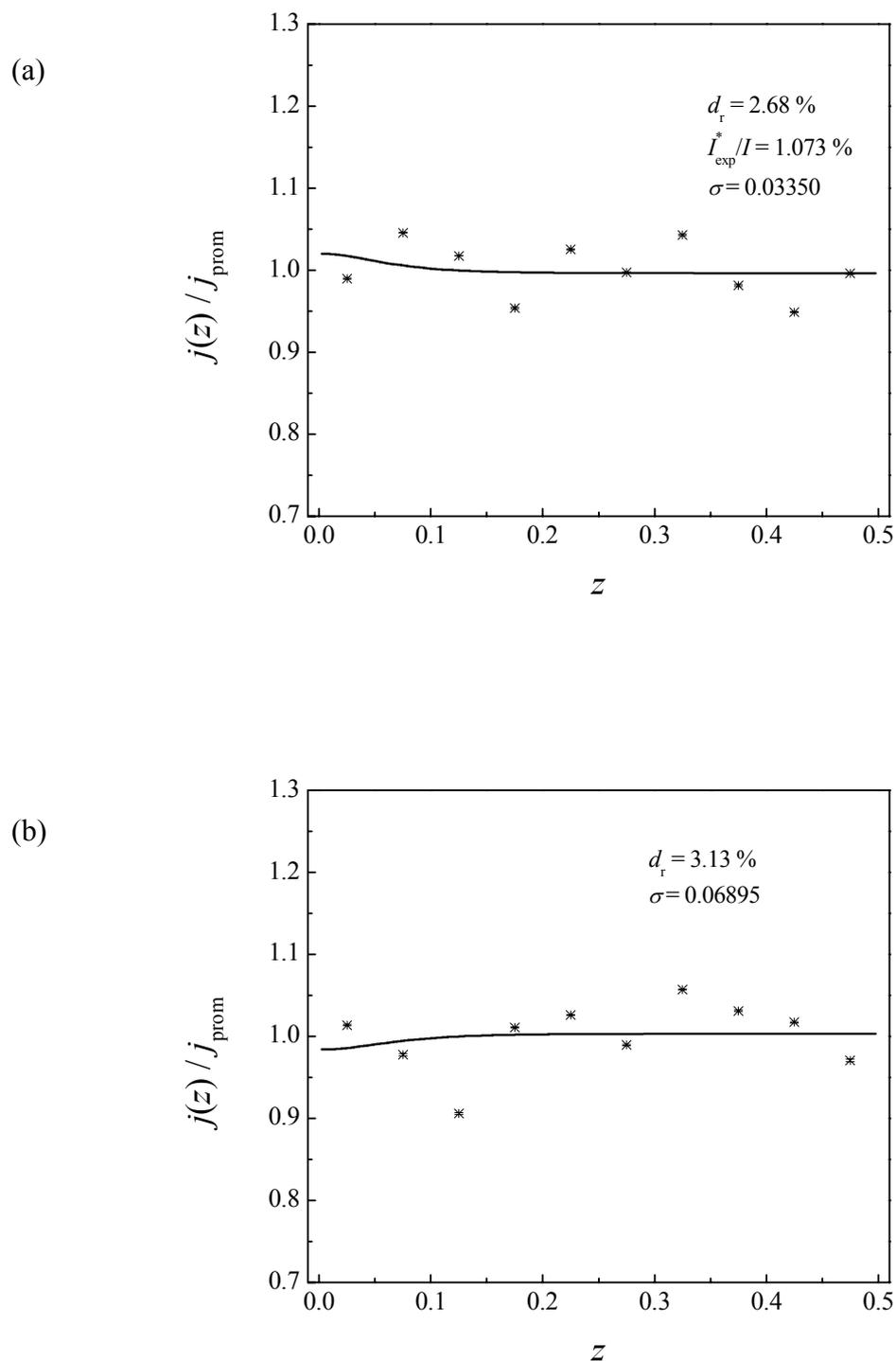


Figura 5-53: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Níquel.

[NaOH] = 3 M, $R = 54.35 \Omega$, $I = 4.999 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

	R / Ω	I / A	$d_r / \%$		$\sigma / \%$		Wa_{Bi} $\times 10^5$		Valores teo	Valores exp
			Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar				
1 M	97.37	0.996	2.33	5.63	3.269	6.895	8.5188	U / V	4.76	4.51
								I^* / mA	11.40	21.90
		2.998	2.97	3.49	3.503	4.327	2.8289	U / V	6.24	5.97
								I^* / mA	18.85	28.88
3 M	54.35	5.007	3.48	2.90	4.965	3.838	1.6942	U / V	7.63	7.29
								I^* / mA	25.80	34.64
		1.008	3.19	4.45	4.757	5.841	15.0774	U / V	4.47	4.16
								I^* / mA	17.78	39.15
3 M	54.35	3.006	2.20	3.48	2.813	4.369	5.0549	U / V	5.38	5.09
								I^* / mA	25.99	46.41
		4.999	2.68	3.13	3.350	4.194	3.0398	U / V	6.20	5.86
								I^* / mA	33.32	53.64

Tabla 5-10: Resumen de resultados experimentales y de parámetros comparativos. Reactor con un electrodo bipolar y flujo de electrolito. Modelo de acuerdo con la ecuación de Laplace. Ánodos de Níquel y Cátodos de Níquel.

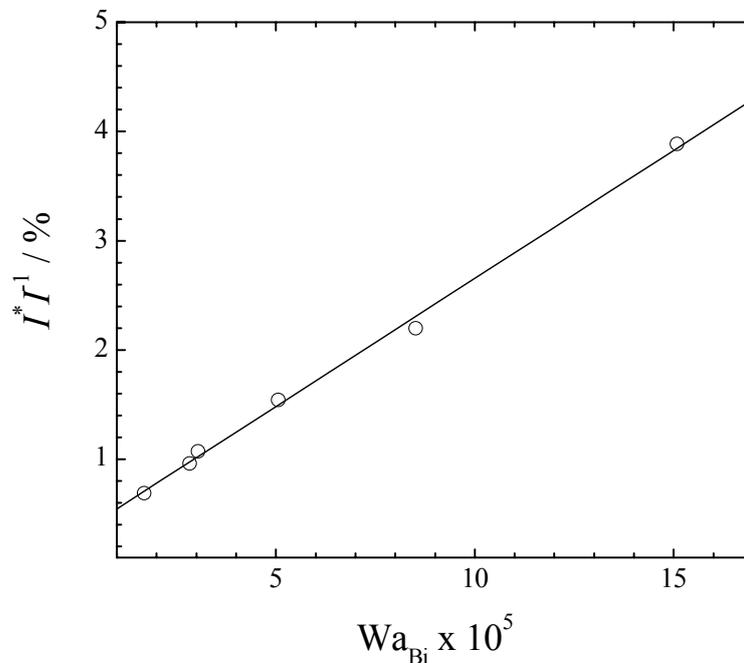


Figura 5-54: Fracción de la corriente total perdida como corriente de by-pass en función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Níquel.

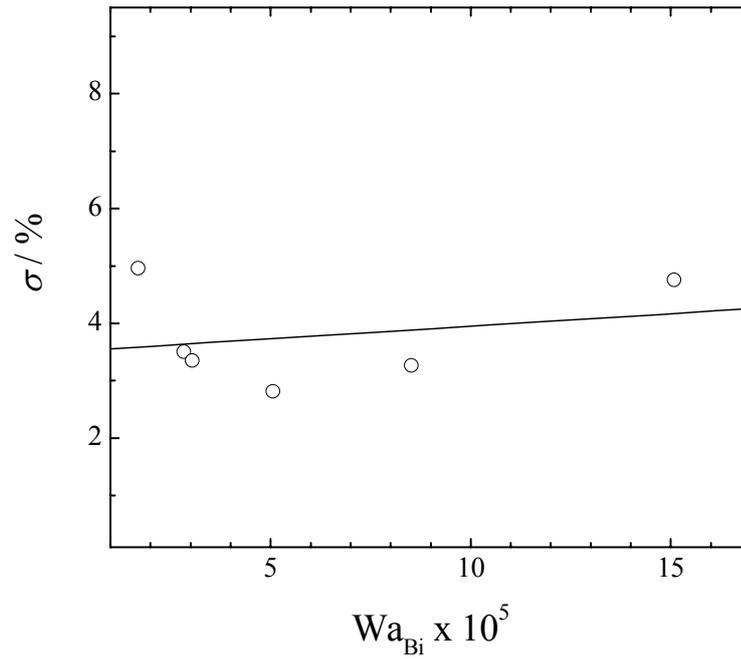


Figura 5-55: Desviación estándar de los resultados experimentales para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Níquel.

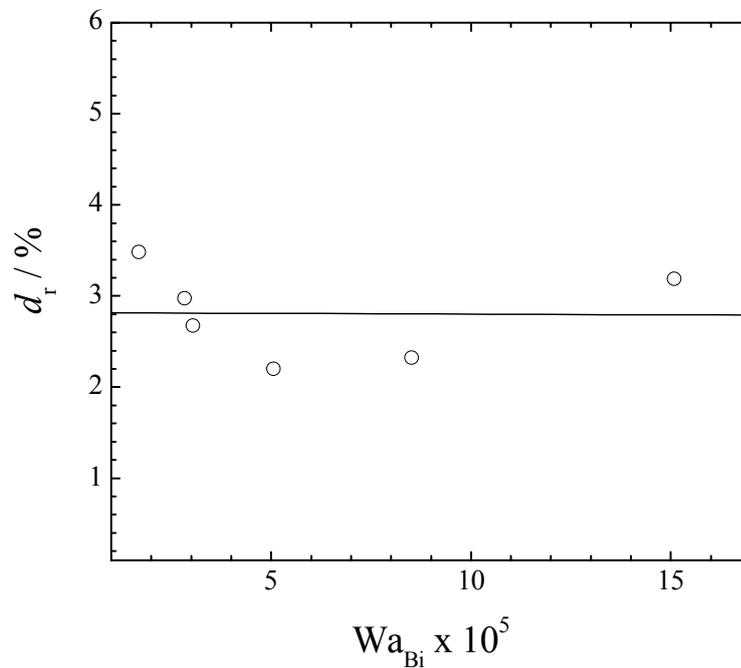


Figura 5-56: Desviación relativa media entre los valores experimentales y los teóricos para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Níquel.

5.6.b) Ánodo de Níquel y Cátodo de Acero Inoxidable.

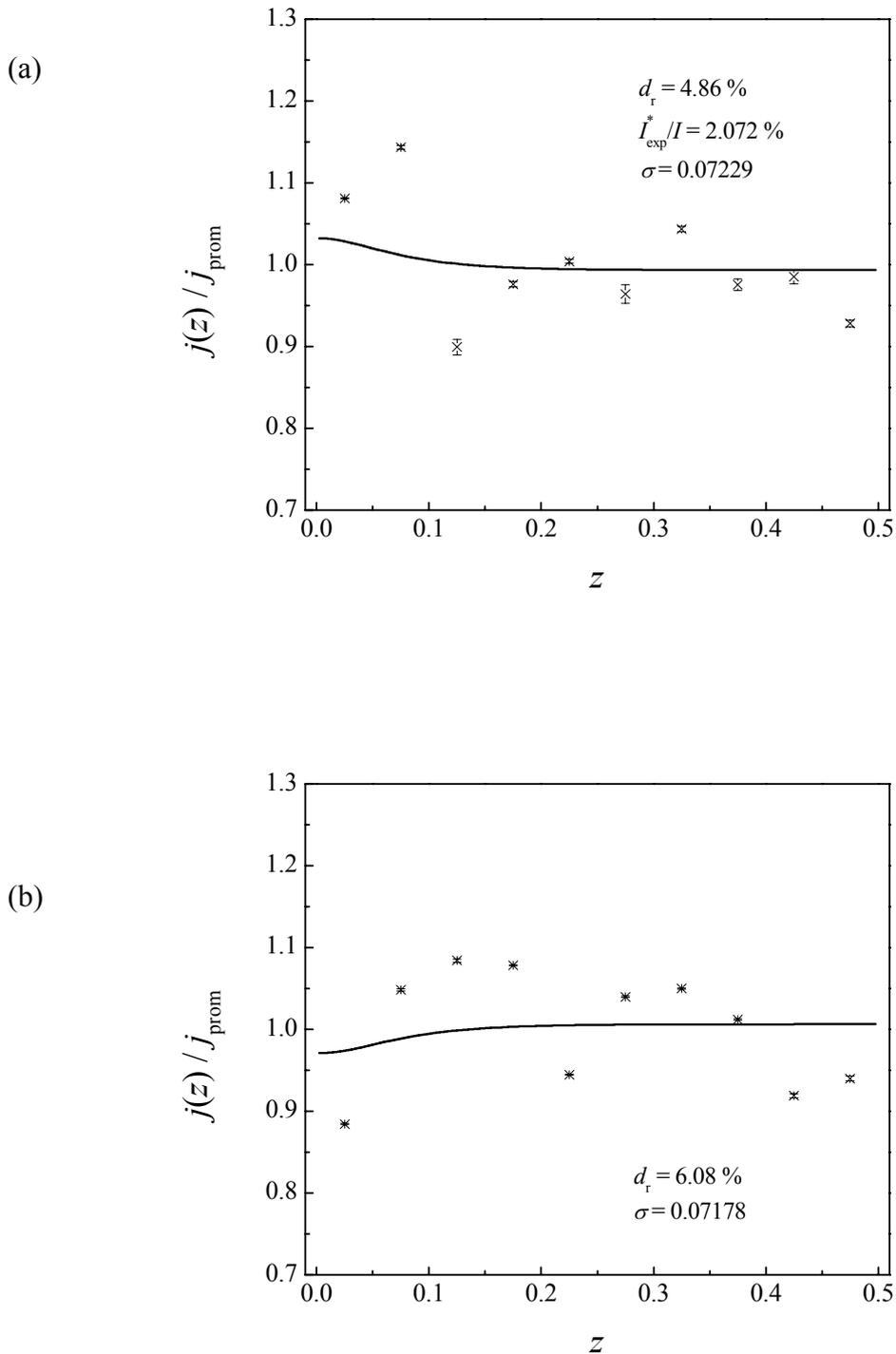


Figura 5-57: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Acero Inoxidable.

[NaOH] = 1 M, $R = 97.37 \Omega$, $I = 0.996 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

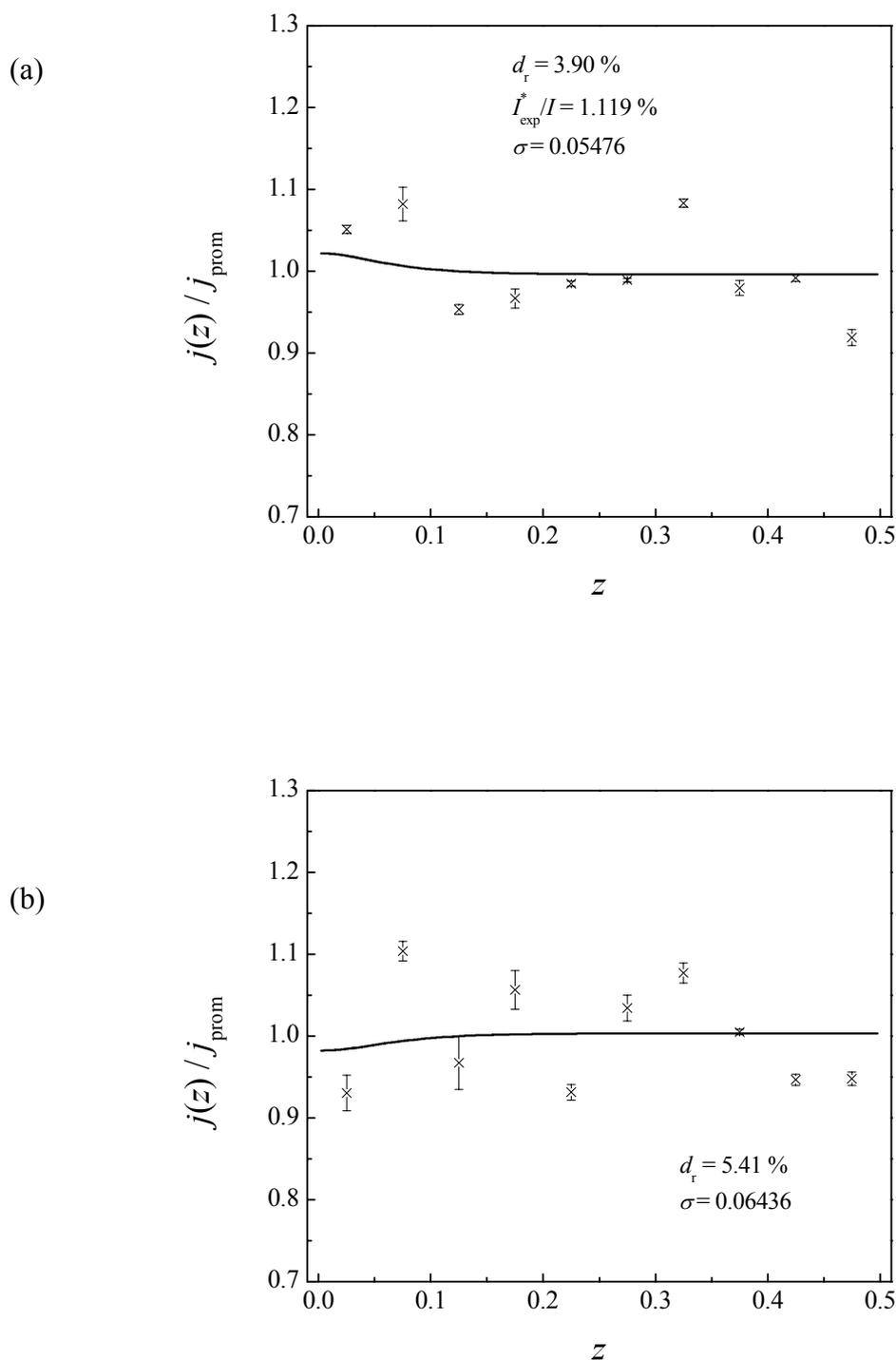


Figura 5-58: Distribuciones de densidades de corriente referidas a la densidad de corriente promedio en cada electrodo. Ánodos: Níquel. Cátodos: Acero Inoxidable.

[NaOH] = 3 M, $R = 54.35 \Omega$, $I = 4.993 \text{ A}$.

(a): Electrodo terminal. (b): Electrodo bipolar.

(\times): Distribución de corriente sin by-pass. (\pm): Error estándar.

Línea continua: ecuación de Laplace.

	R / Ω	I / A	$d_r / \%$		$\sigma / \%$		Wa_{Bi} $\times 10^5$		Valores teo	Valores exp
			Terminal	Bipolar	Terminal	Bipolar				
1 M	97.37	0.996	4.86	6.08	7.229	7.178	10.1692	U / V	5.01	4.71
								I^* / mA	12.83	20.64
		2.988	4.23	4.67	5.654	6.578	3.3905	U / V	6.46	6.11
								I^* / mA	20.30	27.06
3 M	54.35	4.983	4.09	5.17	5.321	6.666	2.0330	U / V	7.92	7.38
								I^* / mA	27.42	34.18
		1.010	6.97	8.59	9.755	10.067	17.9673	U / V	4.73	4.41
								I^* / mA	20.31	40.99
3 M	54.35	2.992	5.42	8.62	7.019	11.146	6.0661	U / V	5.67	5.27
								I^* / mA	29.01	49.35
		4.993	3.90	5.41	5.476	6.436	3.6353	U / V	6.50	6.01
								I^* / mA	36.61	55.87

Tabla 5-11: Resumen de resultados experimentales y de parámetros comparativos. Reactor con un electrodo bipolar. Modelo de acuerdo con la ecuación de Laplace. Ánodos de Níquel y Cátodos de Acero Inoxidable.

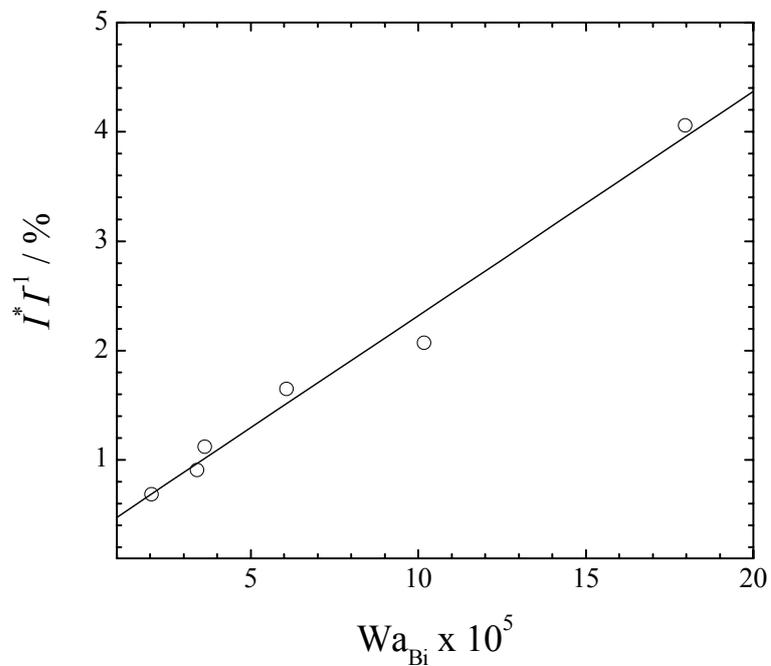


Figura 5-59: Fracción de la corriente total perdida como corriente de by-pass en función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Acero Inoxidable.

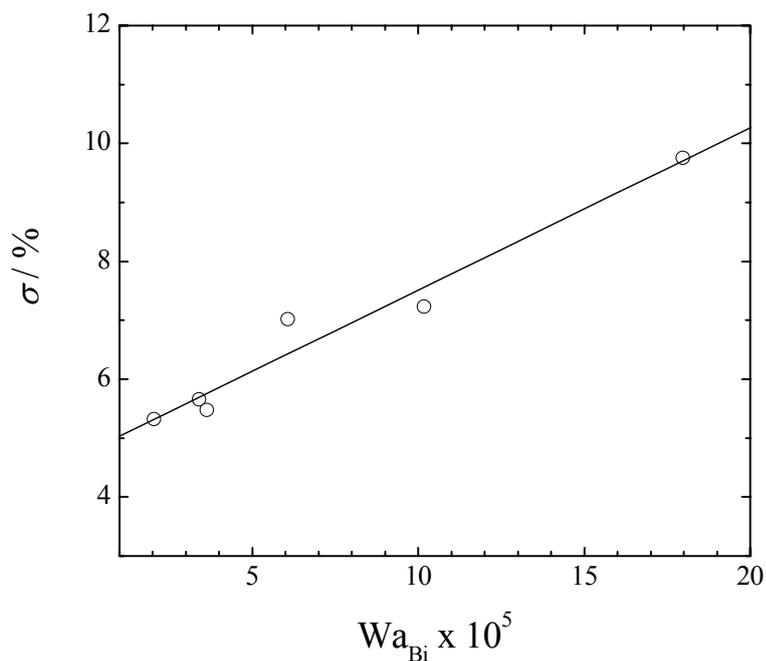


Figura 5-60: Desviación estándar de los resultados experimentales para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Acero Inoxidable.

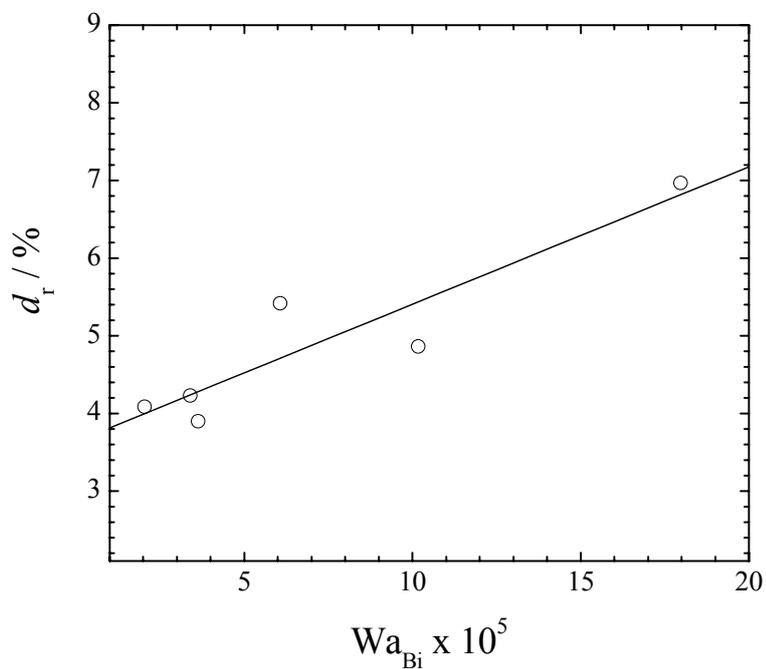


Figura 5-61: Desviación relativa media entre los valores experimentales y los teóricos para los electrodos terminales como una función del número de Wagner bipolar. Cátodos: Acero Inoxidable.

En las columnas 10 y 11 de las tablas 5-10 y 5-11 de la presente sección y de la tabla 5-8 del ítem anterior se comparan los valores teóricos y experimentales del voltaje de celda y de la corriente parásita. Se observa que las corrientes parásitas experimentales son siempre más altas que las teóricas y lo contrario se detecta para el voltaje de celda. Las discrepancias observadas, principalmente en la predicción de la corriente parásita, pueden ser atribuibles a los gases generados en los electrodos, que aumentan la resistencia efectiva del electrolito en el espacio interelectrodo, promoviendo un incremento del valor de la corriente perdida como parásita. Los gases también producen la convección inducida de burbujas que alteran la hidrodinámica de la fase de la solución. Ambos factores pueden influenciar el funcionamiento del reactor y no han sido considerados en el modelado matemático.

En las gráficas anteriores puede observarse que las distribuciones experimentales en este reactor muestran una más alta dispersión que aquellas obtenidas con el reactor con electrolito estacionario. Esto puede atribuirse a la mayor complejidad del reactor, principalmente en lo referente a los aspectos fluidodinámicos. Una situación similar ha sido informada por Chikhi y col. [7] para la distribución de corriente en el reactor monopolar de laboratorio FM01. Asimismo, los resultados experimentales corroboran las tendencias observadas en el reactor con electrolito estacionario, detectándose una buena capacidad predictiva del algoritmo de cálculo propuesto.

Conclusiones del Capítulo 5

- El modelo simplificado ha permitido predecir satisfactoriamente las distribuciones de corrientes secundarias en electrodos terminales y bipolar, brindando los mejores resultados, con desviaciones relativas medias de cercanas al 5 % para W_{aBi} menores a 100×10^{-5} , usando pocos recursos informáticos.
- La resolución de la ecuación de Laplace para hallar la distribución de corriente primaria, ha permitido mejorar significativamente la capacidad predictiva frente al modelo simplificado, tal como lo muestra la Figura 5-13. Para los electrodos terminales se logró incrementar el ajuste en un 600 % y para el electrodo bipolar en valores cercanos al 400 %, para los experimentos con menores resistencias de by pass.
- La implementación del método del electrodo segmentado asociado a la automatización en la adquisición de los datos permitió obtener en forma rápida y precisa la distribución de corriente en sistemas electroquímicos con múltiples puntos de toma de información.
- El modelo incluyendo la ecuación de Laplace predice distribuciones de corriente que acompañan mejor la tendencia de los puntos experimentales frente al modelo simplificado en todo el rango de resistencias y corrientes estudiadas. Este hecho se hace evidente en la Figura 5-45 mejorando la capacidad predictiva en aproximadamente 4 veces.
- El modelo incluyendo la ecuación de Laplace es también apto para la predicción de distribuciones de corriente en equipos con flujo de electrolito.

Referencias del Capítulo 5

- [1] Simplified model to predict the effect of the leakage current on the primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode. Henquín E R, Bisang J M. *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1183–1190.
- [2] Effect of leakage currents on the primary current distribution in bipolar electrochemical reactors. Henquín E R, Bisang J M. *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 877–886
- [3] Tilak B V, Lu PWT, Colman J E, Srinivasan S. (1981) In: Bockris JO'M, Conway B E, Yeager E, White R E. (eds) *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol 2, ch 1. Plenum Press, New York
- [4] *Electrochemical Systems*. John Newman. Prentice-Hall. Inc. 1973. Pag. 347.
- [5] *Electrochemical Engineering I*. Roušar I, Micka K, Kimla A. Elsevier. 1986. Pag. 152.
- [6] Effect of leakage currents on the secondary current distribution in bipolar electrochemical reactors. Henquín E R, Bisang J M. *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1259-1267.
- [7] Current distribution in a chlor-alkali membrane cell: experimental study and modeling. Chikhi M, Rakib M, Ph. Viers, Laborie S, Hita A. Durand G. *Desalination* 149 (2002) 375–381.

Conclusiones del trabajo de Tesis

Del trabajo realizado durante la realización de la Tesis doctoral pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- Empleando el método del electrodo segmentado fue posible determinar experimentalmente la distribución de corriente primaria y secundaria, tanto en los electrodos terminales como bipolares de reactores electroquímicos con diferentes configuraciones.
- Se ha demostrado que en los reactores electroquímicos bipolares la presencia de los conductos de entrada y salida para el electrolito además de generar el efecto indeseable de by-pasear parte de la corriente alimentada produce adicionalmente distribución de corriente en los electrodos con sus efectos adversos.
- La distribución de corriente es más marcada en los electrodos terminales que en los bipolares.
- Se desarrolló un modelo matemático simplificado que permite obtener la distribución de corriente en los electrodos terminales y bipolar para un reactor electroquímico con un único electrodo bipolar. Este modelo permitió agrupar en números adimensionales a las variables que condicionan a la distribución de corriente para así facilitar el estudio paramétrico del sistema. La comparación entre los resultados experimentales con los predichos por el modelo simplificado permitió concluir que el algoritmo desarrollado representa apropiadamente a la distribución de corriente en los electrodos terminales, siendo la capacidad predictiva tanto mejor cuanto mayor es la resistencia del by-pass.
- Con el objetivo de mejorar la capacidad de predicción de los resultados experimentales se resolvió la ecuación de Laplace en el espacio interelectrodo

contemplando a los conductos de alimentación y descarga de electrolito. La solución de esta ecuación se realizó mediante el método numérico de diferencias finitas, que resultó ser adecuado para este tipo de problemas.

- La comparación entre los datos experimentales, obtenidos con un sistema resistivo y con un reactor con electrolito estacionario, con los resultados teóricos provenientes de la resolución de la ecuación de Laplace mostró una muy buena concordancia tanto para la distribución de corriente en uno u otro tipo de electrodos como para el cálculo de la corriente parásita y del voltaje de celda a una dada corriente de trabajo.
- Los resultados experimentales obtenidos en un reactor con electrodos inclinados y flujo de electrolito, además de concordar con las predicciones teóricas dadas por el modelo que considera a la ecuación de Laplace, muestran que la distribución de corriente en ambos electrodos es poco marcada. Desde este punto de vista, el reactor construido constituye un equipo de laboratorio promisorio para estudios de cambio de escala en procesos electroquímicos.

Investigaciones que se derivan del desarrollo de esta Tesis.

- Se ha observado que la distribución de corriente es más marcada en los extremos de los electrodos próximos a los orificios de ingreso o salida del electrolito y fuertemente dependiente de las dimensiones geométricas en estas posiciones. Ello amerita profundizar el análisis de la influencia de la geometría sobre la distribución. Es necesario recordar que en electrodos monopolares se recurre a la estrategia de hundir al electrodo en una matriz aislante con el fin de uniformar la distribución de corriente. Este recurso no ha sido analizado en reactores

bipolares y es en definitiva el estudio de la disposición geométrica sobre la distribución.

- En esta Tesis se ha analizado el efecto de las corrientes parásitas sobre la distribución de corriente en reactores electroquímicos bipolares con electrodos bidimensionales. Dado que numerosas reacciones electroquímicas tienen lugar con una baja velocidad, es necesario aumentar el área específica del electrodo con el fin de conseguir una producción aceptable por unidad de volumen del equipo. De esta forma, surgen los reactores con electrodos tridimensionales, que en su versión bipolar también presenta el problema abordado en esta Tesis pero agravado dado que ahora la corriente parásita puede además fluir a través de los poros de la estructura tridimensional. Consecuentemente, se vuelve necesario el modelado y verificación experimental de los reactores bipolares con electrodos tridimensionales.
- Se ha identificado al reactor electroquímico bipolar con flujo de electrolito y electrodos inclinados como promisorio para realizar el escalado de procesos electroquímicos. Pese a que en este reactor se han empleado placas simétricamente perforadas para distribuir el flujo de electrolito y es de esperar que los electrodos inclinados sean buenos promotores de turbulencia, se vuelve interesante y necesario verificar las condiciones de transferencia de masa a lo largo del electrodo.
- También con referencia al reactor con flujo de electrolito, si se desea calcular las figuras de mérito que definen al equipo, es necesario caracterizar la fluidodinámica del sistema identificando a través del método estímulo-respuesta las posibles desviaciones de la idealidad.