



**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

Título de la Tesis:

**Estudio teórico y experimental de electrodos tridimensionales
bipolares**

Autor:

M. C. Omar González Pérez

Director:

Ing. José María Bisang

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica

PRELINE

Miembros Titulares del Jurado:

Dr. Manuel López Teijelo (INFIQC – UNC – CONICET)

Dr. Arnaldo Visintin (INIFTA – UNLP – CONICET)

Dr. Carlos A. Marozzi (PRELINE – FIQ – UNL)

Miembros Alternos del Jurado:

Ing. Gustavo A. Pérez Nardini (INCAPE – FIQ – UNL – CONICET)

Ing. Eduardo A. Lombardo (INCAPE – FIQ – UNL – CONICET)

25 de Noviembre de 2011



A Julio César González Pérez (1987 - 2008)

por ser más que mi hermano, casi un hijo...



Agradecimientos

La concreción de un objetivo es la consecución de una serie de factores internos y externos, dependientes o no de la voluntad de uno. Es por ello que deseo agradecer a todas las personas, entidades u organismos gubernamentales que han ayudado a que esta tesis de doctorado llega a su finalización de manera adecuada. Por supuesto, es tarea complicada nombrar a todas y cada una de las personas que han intervenido de manera directa o indirecta en la obtención de este grado académico; por ello, hago un *mea culpa* de antemano si omito alguno de sus nombres. Así, deseo agradecer...

A DIOS por permitirme llegar hasta este punto de mi vida, con salud y prosperidad, dándome la posibilidad de dar un paso adelante en mi desarrollo profesional.

A mis padres Felipa y Genaro, a mis hermanos Genaro Alberto y Julio César (†), y a mi familia en México por brindarme su amor incondicional y ser mi apoyo desde siempre a pesar de la distancia que nos ha separado, ya que sin ellos sería simplemente un barco de papel en la inmensidad de este mundo.

A mi director de tesis, el Prof. José M. Bisang por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, por tenerme paciencia en el desarrollo de los experimentos, por soportar mi carácter y temperamento, además de mi falta de constancia en el manejo de los horarios de entrada y salida del laboratorio. Su profesionalismo y calidad humana han sido una fuente de inspiración en vistas de mi futuro como investigador.

A mis compañeros de laboratorio, Dr. Eduardo R. Henquín, Dr. Javier M. Grau e Ing. Alejandro N. Colli, por compartir tiempo y conocimiento conmigo, además de hacerme sentir uno más en este país.

A los demás miembros del PRELINE, Dr. Abel C. Chialvo, Dra. María Rosa Gennero de Chialvo, Dr. Carlos A. Marozzi, Dr. José Luis Fernández, Dra. María Sol

Rau, Dra. María de los Ángeles Montero, Dra. Paola M. Quaino y demás personas que componen el Área de Electrocatálisis, por ayudarme en cuanto necesité, siempre de manera amable, cordial y diligente.

A mi director de maestría, Dr. Israel Rodríguez Torres por continuar apoyándome en mi desarrollo personal y profesional, además de brindarme su valiosa amistad y tomarse diversas molestias para con mi bienestar.

A la gente que he conocido durante mi estancia en Argentina y con quienes he departido alegremente durante los ratos libres que nos deja esta carrera. Merece mención aparte la Ing. Nasly Vanessa González Lemus por ser parte importante en mi vida personal durante los últimos 3 años, por cuidarme en mis dolencias, brindarme su amistad incondicionalmente, compartir tiempo juntos y dejarme ser parte de su vida.

A la Universidad Nacional del Litoral por proporcionarme el lugar de trabajo en el cual desarrollé mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por financiar mis estudios.

Al Jurado, Dr. Manuel López Teijelo, Dr. Arnaldo Visintin, Dr. Carlos A. Marozzi, por tomarse el tiempo y dedicación de leer esta tesis doctoral, por sus aportes, dudas, comentarios y correcciones que mejoraron el contenido y la discusión de los resultados.

Resumen

El presente trabajo de tesis titulado “*Estudio teórico y experimental de electrodos tridimensionales bipolares*” está enfocado a la obtención de algoritmos matemáticos capaces de describir cuantitativamente el desempeño de reactores electroquímicos, considerando la influencia de las variables geométricas, cinéticas y fisicoquímicas, así como la presencia de corrientes parásitas. El reactor está conectado eléctricamente en configuración bipolar, con flujos de electrolito y de corriente en ángulo recto (“flow-by”). Los modelos matemáticos son verificados contrastando los resultados experimentales, obtenidos a partir de reactores construidos en este laboratorio, con los datos teóricos provistos por las simulaciones numéricas.

El Capítulo 1 trata sobre el estado del arte acerca del uso de reactores electroquímicos que trabajan con electrodos tridimensionales, generalmente conectados en forma monopolar, utilizados en el tratamiento de efluentes contaminantes o en la producción de sustancias con valor comercial. Se hace hincapié en los trabajos que presentan formulaciones teóricas aplicando la teoría del continuo material y la resolución de las ecuaciones de diseño para determinar las distribuciones de corriente y potencial en el interior de electrodos bipolares.

Posteriormente, se analiza el desempeño del reactor conteniendo un electrodo tridimensional construido a partir de apilamientos de mallas metálicas de acero inoxidable 304 y de cobre, conectado en modo bipolar (Capítulo 2). El tratamiento matemático plantea la resolución numérica de las ecuaciones de diseño, las cuales suponen considerar la presencia de dos continuos materiales superpuestos: la fase metal y la fase solución. Luego, planteando el balance de corriente en la fase solución, utilizando la ley de Ohm junto con la definición de sobrepotencial, se llega a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden no lineal, que es resuelta a través del

Método de Diferencias Finitas. Esta ecuación diferencial contiene parámetros cinéticos, geométricos y fisicoquímicos, además contempla la presencia de corrientes parásitas debido a la porosidad del lecho, por lo que su resolución numérica permite el análisis paramétrico del sistema bajo diferentes condiciones de operación. La validación experimental del modelo matemático planteado se realiza mediante el uso de la deposición-disolución de cobre en soluciones ácidas de sulfato cúprico diluido, propia de efluentes que contienen bajas concentraciones de iones metálicos en solución.

Dado que las reacciones de interés industrial a menudo contemplan la generación de un gas en el ánodo, el Capítulo 3 trata sobre la formulación matemática de un reactor con electrodos tridimensionales bipolares que consten de una zona catódica en donde tenga lugar la deposición de un metal, mientras que en la región anódica se lleva a cabo la oxidación del medio, por ejemplo el sistema deposición de cobre - generación de oxígeno como reacciones test. Para ello es necesario reformular la ecuación cinética para la parte anódica, incluyendo una expresión tipo Butler-Volmer para describir la velocidad de reacción de formación de O_2 . Con la finalidad de obtener una mayor concordancia entre los resultados experimentales y el modelo, se utiliza como parámetro de correlación la resistividad efectiva del electrolito, la cual es ajustada en base al valor gravimétrico de la corriente necesaria para la reducción de cobre. Cabe mencionar que la resolución numérica de las ecuaciones de diseño del reactor para soluciones cuya concentración del ión cúprico se mantiene constante, permite la determinación de los espesores de lecho catódico necesarios para llevar a cabo las reacciones de interés.

En base a los resultados obtenidos con el sistema a concentración constante, el Capítulo 4 aborda la posibilidad de utilizar reactores electroquímicos con electrodos bipolares para el tratamiento de efluentes contaminantes, en donde se tengan bajas

concentraciones de un ión metálico en solución, por ejemplo Cu(II), que disminuyen conforme avanza el experimento, teniendo como contra-reacción la generación de oxígeno en medio ácido. Los datos obtenidos son analizados en función de la capacidad del reactor bipolar para procesar soluciones que contengan alrededor de 500 mg L⁻¹ de cobre a diferentes condiciones de operación (tiempo de experimentación, número de electrodos tridimensionales bipolares), utilizando como indicadores del desempeño la eficiencia de corriente, la fracción de corriente parásita y la conversión de cobre en solución.

Finalmente, se propone el uso de reactores electroquímicos bipolares para la producción de sustancias con interés comercial; tal es el caso de la obtención de polvos de óxido cuproso a partir de la disolución anódica de cobre metálico en soluciones concentradas de cloruro de sodio en medio alcalino (Capítulo 5). Debido a los problemas que podrían generarse si el polvo obtenido circulará a través de sistemas de flujo, y dado que se requiere uniformidad de las distribuciones de corriente y potencial, se adopta una configuración cilíndrica operando en modo discontinuo (reactor tipo “batch”). El electrodo tridimensional está compuesto por arrollamientos de mallas de cobre sobre placas gruesas de cobre que contienen al alimentador de corriente. Un cilindro de cobre funciona como cátodo central. La calidad de los polvos producidos varía en función de las condiciones de operación impuestas al sistema (corriente aplicada, presencia de separadores plásticos, tamaño del reactor), siendo determinada mediante técnicas ASTM.



Índice general

Agradecimientos	iii
Resumen	v
Índice general	ix
Lista de símbolos	xi
Caracteres griegos	xiii
Subíndices	xiv
<hr/>	
Capítulo 1. Introducción	
<hr/>	
1.1) Valor científico – técnico del trabajo a realizar	1
1.2) Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema propuesto	5
1.3) Objetivos de la tesis	36
<hr/>	
Capítulo 2. Sistemas reversibles	
<hr/>	
2.1) Modelo matemático	
2.1.1) Modelo general	37
2.1.2) Reacción controlada por transporte de materia a bajos sobrepotenciales	44
2.1.3) Reacción controlada por transporte de materia en condiciones de corriente límite en la zona catódica: espesor de lecho óptimo	50
2.2) Determinación experimental	53
2.3) Análisis y discusión de resultados	67
<hr/>	
Capítulo 3. Sistemas irreversibles	
<hr/>	
3.1) Modelo matemático	85
3.2) Determinación experimental	91
3.3) Caracterización del ánodo	
3.3.1) Caracterización superficial	93
3.3.2) Caracterización electroquímica	97

3.3.3) Comparación con resultados de la literatura	99
3.3.4) Modelado matemático del ánodo	102
3.3.5) Correlación de resultados	106
3.4) Análisis y discusión de resultados	107
<hr/>	
Capítulo 4. Aplicación de los electrodos tridimensionales bipolares.	
I. Tratamiento de efluentes	
<hr/>	
4.1) Modelo matemático	117
4.2) Determinación experimental	123
4.3) Análisis y discusión de resultados	125
<hr/>	
Capítulo 5. Aplicación de los electrodos tridimensionales bipolares.	
II. Producción de sustancias	
<hr/>	
5.1) Introducción	
5.1.1) Aspectos generales	135
5.1.2) Mecanismo de reacción y termodinámica del sistema Cu-Cl-H ₂ O	137
5.1.3) Aditivos	145
5.2) Determinación experimental	146
5.3) Análisis y discusión de resultados	
5.3.1) Curvas de polarización potenciodinámicas	154
5.3.2) Evaluación del desempeño del reactor electroquímico	158
<hr/>	
Conclusiones	169
Líneas de investigación que derivan del trabajo de tesis	173
<hr/>	
Producción científica	175
<hr/>	
Apéndice. Teorema del problema con condiciones de contorno	177
<hr/>	
Bibliografía	179
<hr/>	

Lista de símbolos

A	Área geométrica del electrodo
A_e	Área superficial por unidad de volumen de fase metal
A_s	Área superficial por unidad de volumen de electrodo
b_a	Constante en la pendiente de Tafel = $\beta_a F / (RT)$
b_{Tafel}	Pendiente de Tafel = $\ln 10 / b_a$
C	Concentración
d	Diámetro del alambre
D	Coefficiente de difusión
d_w	Distancia entre alambres adyacentes
e_c	Espacio total ocupado por las mallas de acero inoxidable 304
E	Potencial de electrodo
E_0	Potencial reversible de electrodo
E_0^0	Potencial reversible de electrodo bajo condiciones estándar
EC	Eficiencia de corriente
E_s	Consumo energético específico
F	Constante de Faraday = $96484.56 \text{ C gmol}^{-1}$
FI	Fuerza iónica
H	Longitud del electrodo
i	Densidad de corriente
i_b	Densidad de corriente macro-cinética
I	Corriente total
I^*	Corriente de fuga, corriente de by-pass o corriente parásita
j	Velocidad de reacción
j_0	Densidad de corriente de intercambio
j_d	Factor j para transferencia de materia = $k_m / (u/\varepsilon) \text{ Sc}^{2/3}$

j_L	Densidad de corriente límite
k_m	Coefficiente de transferencia de materia
L	Espesor del electrodo tridimensional bipolar
L_a	Espesor de la parte anódica del electrodo tridimensional bipolar
L_c	Espesor de la parte catódica del electrodo tridimensional bipolar
M	Peso atómico
N	Número de mallas
Q	Velocidad volumétrica de flujo
r	Radio del alambre
R	Constante universal de los gases ideales = $8.31441 \text{ J gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R	Resistencia eléctrica
Re	Número de Reynolds = $ud/(\epsilon v)$
R_p	Resistencia de polarización
R_s	Resistencia del electrolito
S	Área de membrana
Sc	Número de Schmidt = v/D
t	Tiempo
T	Temperatura
u	Velocidad superficial del flujo de electrolito
U	Voltaje de celda
V	Volumen del electrodo
V_H	Volumen de huecos
V_m	Volumen de la fase metal
V_M	Volumen del reservorio
V_R	Volumen del reactor
W	Ancho del electrodo

Wa	Número de Wagner
x	Coordenada axial relacionada al espesor del electrodo tridimensional bipolar
y	Coordenada axial referente al largo del electrodo tridimensional bipolar
z	Coordenada axial relativa al ancho del electrodo tridimensional bipolar

Caracteres griegos

α	Coeficiente de transferencia de carga
β	Coeficiente de transferencia de carga
γ	Coeficiente de actividad
δ	Densidad
ΔG_f^0	Energía libre de Gibbs de formación bajo condiciones estándar
ΔL	Espesor de la región inerte del electrodo tridimensional bipolar
Δr	Cambio de radio del alambre
ε	Porosidad o fracción vacía
η	Sobrepotencial
λ	Espesor de la capa de óxidos sobre el ánodo dimensionalmente estable
ν_e	Número de carga de la reacción de electrodo
Ξ	Variable dependiente
Ξ^*	Variable dependiente adimensional
ρ	Resistividad efectiva
ρ^0	Resistividad del electrolito
τ_M	Tiempo de residencia del mezclador = V_M/Q
τ_R	Tiempo de residencia del reactor = $\varepsilon V_R/Q$
ν	Viscosidad cinemática
ϕ	Potencial
χ	Variable independiente

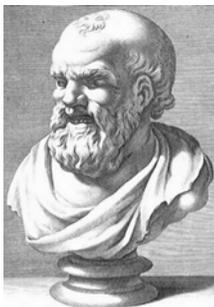
ψ	Fracción de corriente de by-pass de la corriente total
Ω	Parámetro definido por la ecuación (2.23)

Subíndices

a	Anódico
bip	Bipolar
c	Catódico
correl	Correlación
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
EEH	Electrodo Estándar de Hidrógeno
exp	Experimental
ext	Externo
F	Faradaico
i	Entrada al reactor
int	Interno
m	Fase metal
min	Mínimo
o	Salida del reactor
prom	Valor promedio
s	Fase solución
SCE	Potencial Estándar del Electrodo de Calomel Saturado, por sus siglas en inglés
SHE	Potencial Estándar del Electrodo de Hidrógeno, por sus siglas en inglés
teo	Teórico
tot	Total

Capítulo 1.

Introducción



Demócrito. (ca. 460 a. C. - m. ca. 370 a. C.) Desarrolló la “teoría atómica del universo”: (i) los átomos son eternos, indivisibles, homogéneos, incomprensibles e invisibles; (ii) los átomos se diferencian en su forma y tamaño; (iii) las propiedades de la materia varían según el agrupamiento de los átomos...

Capítulo 1. Introducción

1.1) Valor científico - técnico del trabajo a realizar

La aplicación de restricciones ambientales más severas con respecto a la emisión de efluentes contaminantes ha impulsado la búsqueda de nuevas tecnologías que sean capaces de procesar grandes cantidades de efluentes en el menor tiempo posible y cuyos productos finales sean menos peligrosos para el ambiente circundante. En base a este razonamiento, las diversas ramas de la Ingeniería Química han producido avances en diferentes sentidos y tendencias para afrontar esta situación actual. Así, se tienen los procesos de precipitación química, coagulación, los métodos biológicos, los métodos electroquímicos o fotoquímicos, entre otros. De entre ellos, los métodos electroquímicos emergen como una opción viable desde diferentes perspectivas:

- Menor producción de lodos finales.
- Menor inversión inicial.
- Uso de reactivo “limpio” (los electrones).
- Posibilidad de dar valor agregado a las sustancias contaminantes.

Asimismo, numerosas reacciones electroquímicas útiles para la producción de sustancias presentan cinéticas influenciadas por la transferencia de materia y tienen lugar a velocidades bajas como para ser llevadas a cabo en reactores electroquímicos convencionales. Ello ha motivado la necesidad de aumentar el área específica del electrodo para conseguir producciones aceptables por unidad de volumen del equipo, dando origen a los electrodos tridimensionales.

Otro de los aspectos importantes a considerar en el diseño de reactores electroquímicos es la conexión de los electrodos. Cuando una celda o un banco de celdas contiene más de dos electrodos, existen dos maneras de realizar la conexión

eléctrica: monopolar (Figura 1.1a) o bipolar (Figura 1.1b) [1].

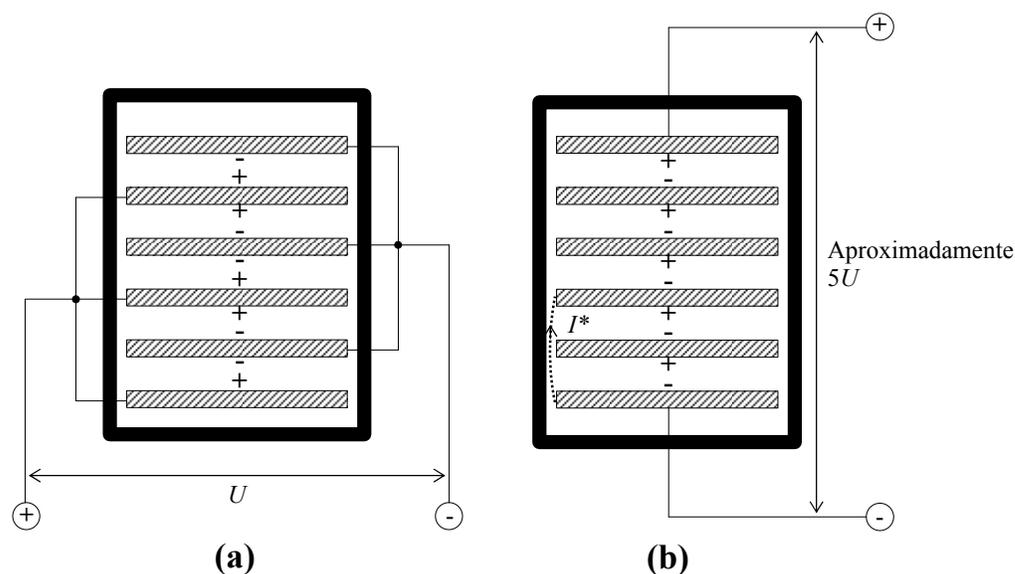


Figura 1.1. Conexiones eléctricas en celdas con múltiples electrodos. **(a)** Monopolares. **(b)** Bipolares mostrando la posibilidad de corrientes de fuga, I^* .

En el reactor monopolar se tiene un contacto eléctrico externo para cada electrodo y el voltaje de celda, U , es aplicado entre cada cátodo y ánodo. En el esquema mostrado en la Figura 1.1(a) se observa que ánodos y cátodos se alternan, y ambas caras de cada electrodo están activas con la misma polaridad. La conexión monopolar necesita un suministro de bajo voltaje y de alta corriente. En contraste, la conexión bipolar requiere únicamente dos contactos eléctricos externos para los dos electrodos terminales, y se considera que la reacción ocurrirá en cualquier punto de la celda mediante la aplicación de una diferencia de potencial apropiada. La variación de voltaje causada por la conexión bipolar se ilustra en la Figura 1.2, y demuestra la manera en que los seis electrodos de la celda mostrada en la Figura 1.1(b) producen cinco celdas de electrólisis. El voltaje se aplica a los electrodos terminales; la mayor variación del potencial es atribuible a la caída óhmica en la fase solución o a los sobrepotenciales en las interfaces. Así, si el voltaje aplicado total es suficiente para conducir corriente a

través de la estructura, entonces una diferencia de potencial equivalente al voltaje de una celda monopolar existirá entre los electrodos (1) y (2), (2) y (3), etc.

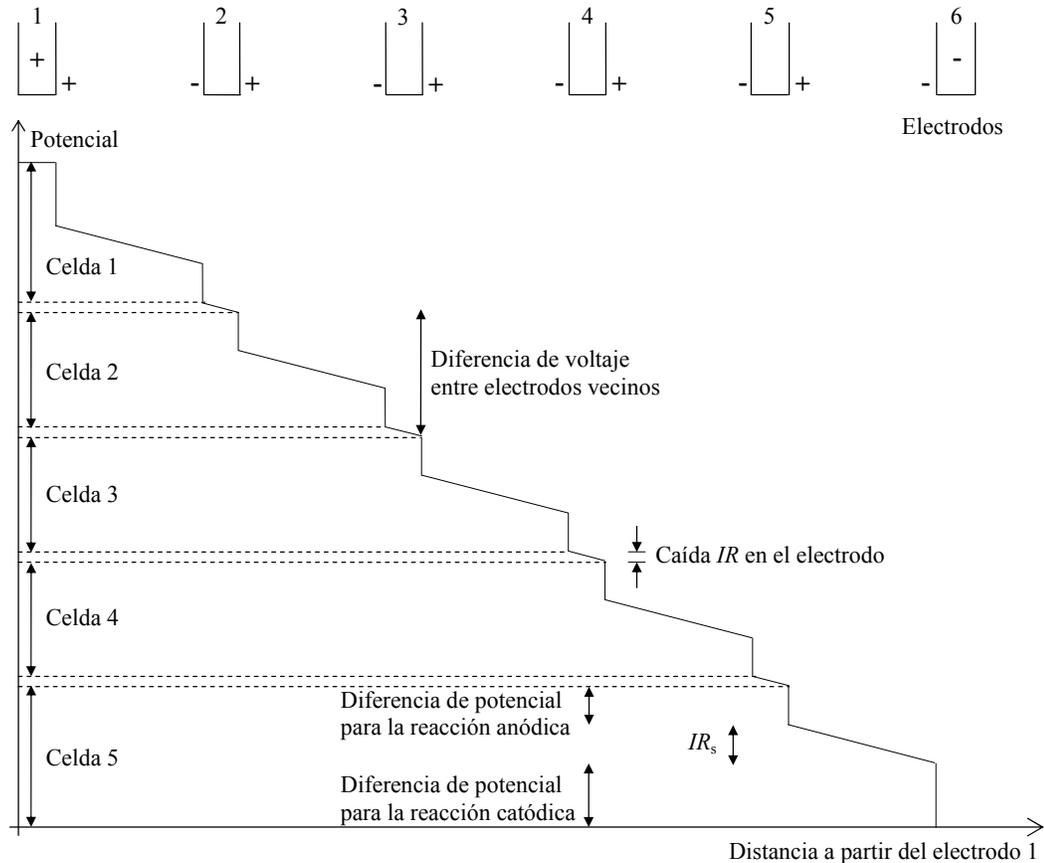


Figura 1.2. Distribuciones de voltaje a través de un reactor con electrodos bipolares.

En un reactor bipolar, las caras de cada electrodo tienen polaridades diferentes. Además de la simplicidad de la conexión eléctrica, presenta la ventaja de proporcionar la cantidad equivalente de producto de un reactor monopolar utilizando una corriente menor y un mayor voltaje, lo cual constituye una manera más económica del uso de la energía. Sin embargo, la conexión bipolar presenta inconvenientes si el marco de la celda es metálico o existen conductos de vinculación entre celdas vecinas. Esto produce una corriente eléctrica de fuga, también denominada parásita o de by-pass, la cual es

corriente que no fluye entre los electrodos de la misma celda sino entre electrodos de celdas vecinas, lo cual, además de disminuir la eficiencia de corriente, modifica la distribución de densidad de corriente en los electrodos, generando zonas con bajos valores de corriente en donde el electrodo es subutilizado, y otras regiones con densidades de corriente altas que pueden ocasionar efectos adversos en ellos, incluyendo su deterioro. Esta situación se origina toda vez que existan caminos alternativos para el flujo de corriente. Para evitar las corrientes de fuga se recurre a marcos de celda aislantes y cañerías no conductoras para la alimentación y descarga de solución. Las corrientes de fuga ocasionadas cuando hay un electrolito común entre reactores vecinos es minimizada aumentando su resistencia. Para ello, se promueven desviaciones del flujo, baffles aislantes, goteo, aumento de longitud de cañería, disminución de la sección de flujo, aumento de la resistencia por presencia de fases no conductoras, etc. Es necesario enfatizar que esta contribución a la corriente de fuga no puede evitarse, sólo minimizarse mediante un apropiado diseño del reactor electroquímico.

Consecuentemente, el valor científico de esta tesis es incrementar el conocimiento acerca de los reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales conectados en forma bipolar. Se pretende desarrollar modelos matemáticos que representen a estas unidades, enfatizando la influencia de las corrientes parásitas; los algoritmos desarrollados se cotejarán con resultados experimentales para establecer su capacidad de correlación o de predicción con el fin de disponer de herramientas confiables para el diseño.

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

Como se ha mencionado en el ítem anterior, esta tesis tiene por objetivo estudiar los reactores electroquímicos que operan de manera bipolar y que cuentan con electrodos tridimensionales. Hasta el momento se ha hablado únicamente de las posibilidades de conexión eléctrica en los reactores. Ahora bien, se considera pertinente presentar brevemente el tema de los electrodos tridimensionales.

La apariencia y forma de los electrodos tridimensionales pueden ser modificadas para satisfacer las necesidades de un proceso en particular o de una geometría específica de reactor. Por ejemplo, electrodos construidos a partir de metal perforado o desplegado, en forma de persianas, espumas o mallas con porosidad alta, facilitarán la salida de productos gaseosos o reducirán el peso de material usado [1]. Se encuentra disponible un intervalo diverso y creciente de materiales para conformar electrodos tridimensionales, tales como: mallas metálicas, lechos de partículas o fibra de carbón, espumas, fieltro o paño micro-poroso, etc. Tales materiales tienen altas áreas electroactivas por unidad de volumen de electrodo, pero pueden presentar los siguientes problemas en la práctica:

1. Caída de presión alta.
2. Taponamiento por productos sólidos.
3. Dificultad en asegurar eléctricamente un contacto conductor con el alimentador de corriente.
4. Costo alto, dependiente del material usado.
5. Disponibilidad restringida en cuanto a material y porosidad.
6. Mojado incompleto de materiales tipo paño micro-poroso, por ejemplo.

Un aspecto importante en el diseño de un reactor compuesto por un electrodo tridimensional es contar con una distribución de corriente uniforme, la cual es función de la concentración local de las especies electroactivas y de la distribución de potencial. Ésta última depende de: la geometría de los electrodos y del reactor, de las conductividades del electrolito y del electrodo, y de la cinética electroquímica. La importancia tecnológica de la distribución de corriente no uniforme se evidencia por los efectos adversos que conlleva, por ejemplo:

- i) Disminución de la eficiencia de corriente, lo cual podría provocar productos secundarios no deseados y decaimiento de la producción específica en el caso de reactores para electro-síntesis.
- ii) Uso desigual del conjunto de electrodos, ocasionando una pobre utilización del material activo y una disminución de la eficiencia de energía.
- iii) Promoción de corrosión selectiva, que conduce a un ataque rápido y localizado del electrodo.
- iv) Los electrodeósitos podrían mostrar un espesor desigual o efectos de densidad de corriente excesiva localizada, tales como la formación de dendritas ($I \approx I_L$) o de óxido/hidróxido debido al incremento del pH local.

Por lo general se considera que existen tres categorías específicas de distribución de corriente y potencial, correspondientes a una condición particular de sobrepotencial sobre el electrodo [2]:

- I. *Distribución primaria*: Corresponde a la situación en que todo sucede como si ningún sobrepotencial existiese en los electrodos, y como si toda variación de concentración en la solución fuera despreciable. En consecuencia, la cinética de reacción y el transporte de materia no intervienen.

II. *Distribución secundaria*: Corresponde a la presencia de un sobrepotencial de activación en el electrodo, admitiendo que el sobrepotencial de concentración debido a los cambios de concentración cerca del electrodo es despreciable, lo que implica que si bien se tiene en cuenta la cinética de reacción, no hay influencia del transporte de materia.

III. *Distribución terciaria*: Contempla la presencia de una variación de concentración cerca del electrodo, por lo que el sobrepotencial de concentración debe estar asociado al sobrepotencial de activación.

Generalmente, los electrodos tridimensionales dan lugar a problemas más complejos de distribución de potencial y de corriente que sus contrapartes bidimensionales. Esto se debe a la presencia de la tercera dimensión geométrica, cambios en las condiciones hidrodinámicas y de concentración de las especies electroactivas, y a la anisotropía de estas estructuras [1].

Con respecto a las direcciones relativas del flujo de electrolito y el flujo de corriente en electrodos tridimensionales, existen dos configuraciones extremas esquematizadas en la Figura 1.3. La Figura 1.3(a) muestra el caso de flujo paralelo corriente-electrolito, habitualmente denominado “flow-through”. Esta geometría es conveniente para estudios de laboratorio y presenta una conversión baja.

No obstante, la gran mayoría de electrodos tridimensionales en uso responden a una configuración de flujo perpendicular corriente-electrolito, “flow-by”, como se muestra en la Figura 1.3(b). La variación de la conversión se logra mediante la alteración de la altura del lecho. La condición de operación ideal para estos reactores es adquirir la densidad de corriente límite en todos los puntos del electrodo tridimensional. Para ello, es necesario asegurar que los sobrepotenciales en el alimentador y en la

membrana correspondan al inicio y final de la meseta de corriente límite en la curva de polarización dada en la Figura 1.4.

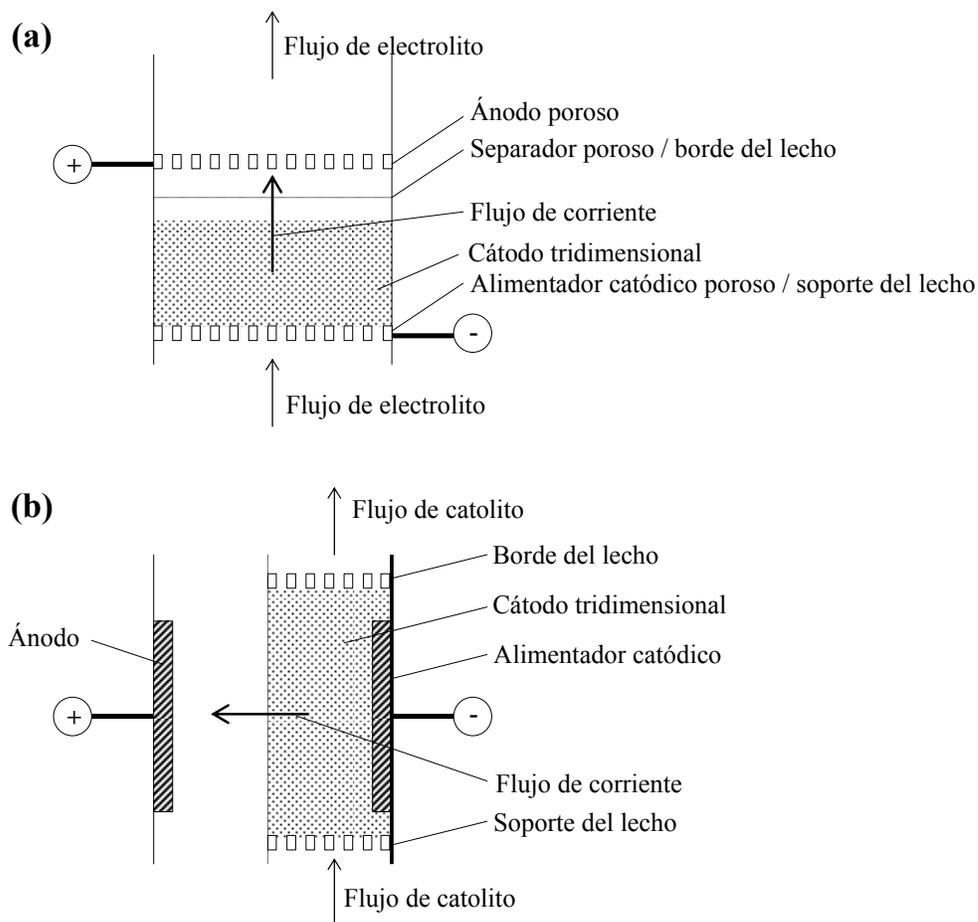


Figura 1.3. Configuraciones para electrodos tridimensionales. Únicamente el cátodo se muestra como tridimensional. Si el flujo de electrolito es suficientemente alto, podría ocurrir la fluidización del lecho catódico particulado. **(a)** Flujo de corriente paralelo al flujo de electrolito (“flow-through”). **(b)** Flujo de corriente perpendicular al flujo de electrolito (“flow-by”).

En celdas reales, el comportamiento está, además, afectado por otros factores tales como: reacción química, películas adsorbidas sobre el electrodo o recubrimiento parcial del electrodo por burbujas de gas, productos sólidos o una fase insoluble. Cabe señalar asimismo que, en celdas divididas, el efecto del separador sobre la distribución

de corriente es importante. En casos adversos, la membrana podría fallar debido a la deposición de una película aislante de un producto orgánico o sólido, distorsionando la distribución de corriente. Alternativamente, un material sólido conductor incrementaría localmente la densidad de corriente de la membrana, posiblemente conduciendo a un “quemado” de la misma.

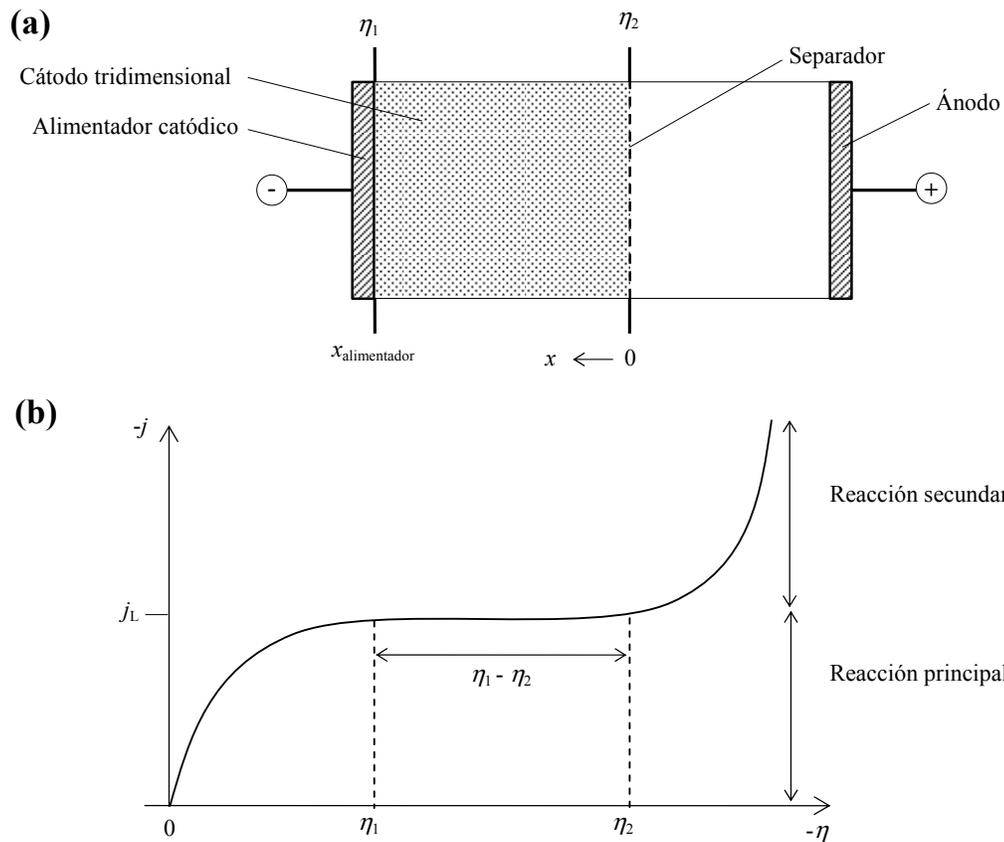


Figura 1.4. Estrategia idealizada para la operación de un electrodo tridimensional (asumiendo que el electrodo completo opera bajo control por transporte de masa). **(a)** Esquema. **(b)** Curva corriente *versus* sobrepotencial.

Si bien los electrodos tridimensionales monopolares han mostrado un comportamiento apropiado, tienen como inconveniente el hecho de requerir una conexión eléctrica externa para cada electrodo. Dependiendo de la naturaleza del

material tridimensional, ello constituye una limitación importante para estos electrodos. Una alternativa para evitar esta dificultad es el empleo de una conexión bipolar, con lo cual la alimentación eléctrica se reduce a los electrodos terminales, que son de fácil acceso. Reactores con electrodos planos paralelos bipolares encuentran amplia aplicación en la práctica industrial y su estado de desarrollo es apropiadamente expuesto en [3].

Como ejemplo de reactores operando con electrodos tridimensionales bipolares se tiene al reactor de lecho goteante, en donde cada capa de electrodo está separada de la siguiente por una malla aislante. La distribución de potencial a lo largo del espesor de cada capa no es uniforme y las condiciones de empaque, composición, flujo de electrolito y control del sistema reaccionante deberán ser analizados para minimizar la corriente de fuga que fluye por cada capa dentro del reactor.

Con respecto a la modelación de electrodos porosos bipolares, Alkire [4] ha presentado un trabajo pionero. El sistema involucra un separador metálico de porosidad y espesor uniformes, el cual está colocado entre dos electrodos en una celda (Figura 1.5). Se admite la presencia de una única reacción reversible bajo control cinético mixto, considerando que las variaciones de potencial y concentración ocurren a lo largo de una única dimensión espacial, en estado estacionario, despreciando las contribuciones de migración y de transferencia de materia en la región externa al separador poroso, asumiendo que la convección tiene lugar mediante flujo pistón en configuración “flow-through”. El sistema de ecuaciones diferenciales que representan las distribuciones de potencial en ambas fases y las distribuciones de concentración de reactivo y producto es resuelto numéricamente mediante diferencias finitas. La influencia de los diferentes parámetros (transferencia de carga, resistencia de electrodo, difusión y flujo de electrolito) sobre la distribución de velocidades de reacción se

expone gráficamente en forma adimensional. Se desprecia el efecto de la corriente de fuga. No se informan resultados experimentales que validen el tratamiento teórico.

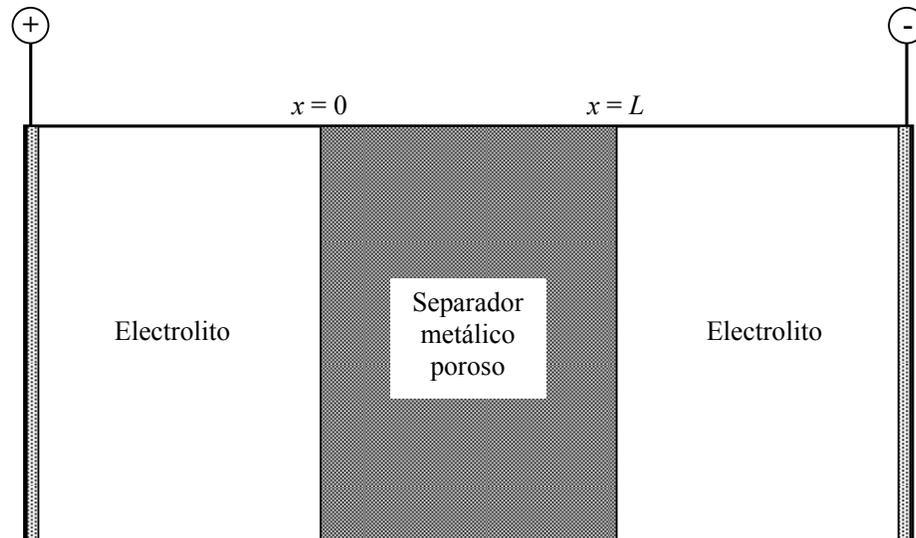


Figura 1.5. Diagrama esquemático de un separador metálico poroso bipolar.

En una serie de publicaciones, Fleischmann e Ibrisagić [5-7] han extendido el modelo de Alkire al estudio de reactores de lecho goteante bipolares. Midieron las curvas corriente-potencial para la corriente total que fluye a través del reactor y para la corriente que pasa por un solo anillo Raschig, hecho de grafito, utilizando para ello el sistema ferri-ferrocianuro en medio ácido con el objeto de obtener la distribución de velocidad de reacción [5]. Encontraron que esta velocidad es uniforme en la dirección axial, pero que la distribución radial de corriente faradaica es altamente no uniforme. Obtuvieron modelos simples con parámetros agrupados para la descripción de las curvas de polarización, lo cual permite la estimación del espesor de película y de la velocidad de reacción limitada por transferencia de materia. Mientras tanto, en [6] determinaron las características hidrodinámicas y las constantes de velocidad de reacción mediante el uso de trazadores. Con este objetivo en mente, evaluaron

diferentes modelos de flujo, observando que un modelo de dispersión simple era una buena aproximación al comportamiento de este tipo de reactores, el cual está determinado por el mezclado e indicando la importancia del control por transferencia de materia en las partes activas de la estructura bipolar. De esta manera concluyeron que en presencia de un campo eléctrico lo suficientemente alto, la reacción tiene lugar predominantemente en la fase rápida de electrolito, por lo que el carácter bipolar del reactor es descrito adecuadamente por un modelo de zonas activas e inactivas. Finalmente, basados en las experiencias anteriores, analizaron el desempeño del reactor utilizando un modelo de dispersión simple en presencia de una reacción de primer orden para un intervalo amplio de condiciones de operación, obteniendo que las condiciones favorecedoras del mezclado son: altos números de Reynolds, diámetros de columna pequeños, columnas largas y presencia de flujo de gas paralelo al electrolito [7]. A través del uso de números adimensionales sostienen que el mezclado en el interior del reactor inicia en las mallas de separación, y la dispersión corresponde al descenso de la película debajo de los anillos. Por otro lado, observaron que el coeficiente de dispersión no es constante para reactores pequeños debido a la existencia de zonas estancas.

En otra línea de pensamiento, Goodridge y colaboradores [8-10] han estudiado el comportamiento bipolar de partículas conductoras colocadas en un campo eléctrico (Figura 1.6). En [8], las partículas están aisladas eléctricamente mediante separación mecánica mientras que en [9] la separación se realiza por fluidización; el campo eléctrico es aplicado mediante electrodos terminales. En estos trabajos se presta especial interés al consumo energético específico de celdas rectangulares con electrodos de lecho bipolares, y se comparan las predicciones teóricas con resultados experimentales obtenidos utilizando como reacciones de prueba la producción de hipobromito [8, 9], la epoxidación de estireno [8], la electrólisis de agua de mar y la síntesis de dimetil

sebacato [9]. En [10], Goodridge presenta la aplicación de lechos fluidizados monopolares para la recuperación de cobre o zinc, y bipolares para las mismas reacciones utilizadas en [9]. En esta serie de artículos no se informan las distribuciones de potencial y corriente en función de la posición; tampoco se considera el efecto de las corrientes de fuga.

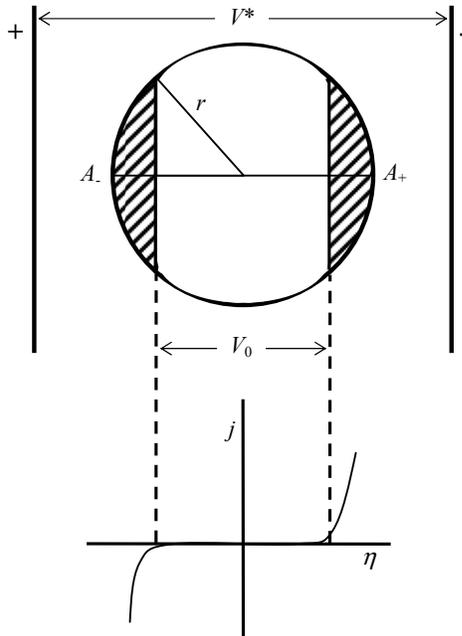


Figura 1.6. Polarización de las partículas. V^* es el gradiente de voltaje a través del lecho, r el radio del cilindro, V_0 la tensión mínima de electrólisis, A , el área de reacción anódica y A_+ el área de reacción catódica.

Para electrodos de lecho empacado bipolares con pellets cilíndricos, Kato *et al.* [11-14] midieron separadamente la corriente faradaica en la fase particulada, la corriente de fuga en el electrolito y la corriente de corto-circuito entre pellets adyacentes. Así, utilizaron la deposición de cobre a partir de una solución de CuSO_4 en presencia y ausencia de Na_2SO_4 ; el electrodo está compuesto por pellets de ferrita sinterizada colocados de manera regular o aleatoria (Figura 1.7). La medición de la corriente de fuga que fluye a través de la fase solución se realizó mediante un lecho

inerte de pellets no conductores. Para determinar cada uno de los patrones que puede tomar la corriente eléctrica, plantearon diferentes circuitos eléctricos modelados con resistencias equivalentes [11]. A partir de las eficiencias de corriente obtenidas, argumentaron que los electrodos se comportan como si fueran placas paralelas conectadas en serie. Con respecto al consumo de energía, concluyeron que la configuración con la dirección de corriente paralela a las caras planas de los pellets era la más eficiente. Obtuvieron que la densidad de corriente de by-pass depende de la conductividad eléctrica del electrolito, de la fracción de sólido, de la configuración y voltaje de la celda [12].

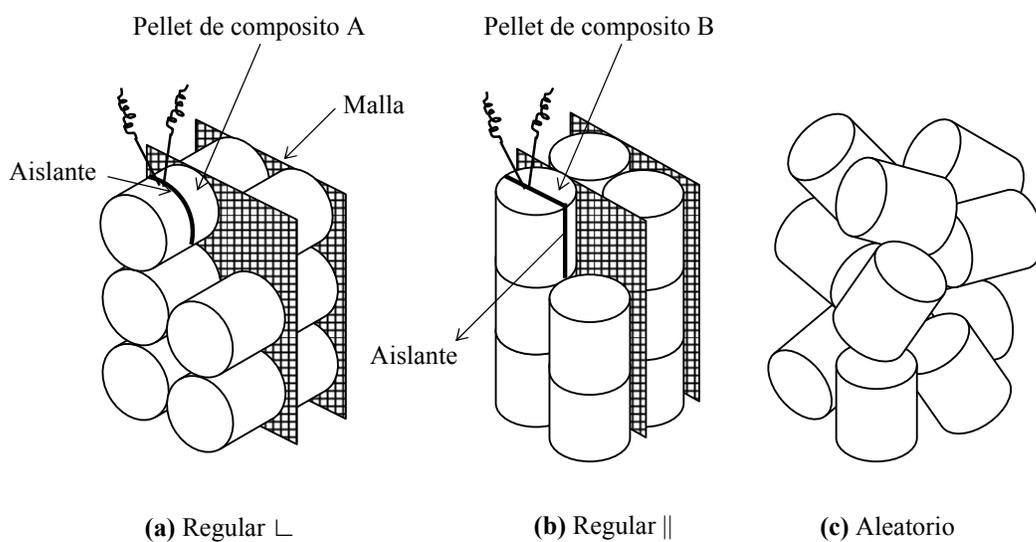


Figura 1.7. Modos de empaque de los pellets de ferrita.

Posteriormente, en [13] investigaron el efecto de los cambios del estado estacionario de la concentración de los iones, de la conductividad de la solución y de la corriente eléctrica sobre el desempeño de los lechos empacados o goteantes bipolares con separadores plásticos, utilizando la reducción de Cu(II) como reacción test. La

corriente faradaica que pasa a través de los pellets y la eficiencia de corriente global disminuyen con respecto al tiempo cuando el electrolito se recircula, caso contrario a la corriente de fuga debido a la producción de H^+ . La corriente de by-pass fue determinada mediante un lecho de pellets inertes o sustrayendo la corriente faradaica de la corriente total. Por otro lado, el empleo de un flujo goteante redujo el espacio ocupado por el electrolito y, consecuentemente, la corriente de fuga; para este tipo de celdas obtuvieron eficiencias de corriente globales 20-30% mayores que las obtenidas con un lecho inundado. Finalmente, los autores pusieron en marcha un reactor de lecho empacado bipolar para realizar la metoxilación de p-tert-butiltolueno con pellets de grafito colocados aleatoriamente y separados por mallas inertes [14]. Observaron que, bajo condiciones galvanostáticas, la selectividad y la eficiencia de corriente para la reacción principal aumenta con el incremento de la corriente total, aunque también lo hace el consumo energético por encima de los 800 mA de corriente total. Concluyeron que el procedimiento de análisis presentado en este trabajo puede ser aplicado de manera generalizada al estudio de reacciones electro-orgánicas.

Siguiendo la misma línea de pensamiento, Sasaki e Ishikawa [15] midieron la corriente faradaica en un reactor bipolar de disco con agujeros utilizando electrodos segmentados. Los resultados son interpretados mediante un modelo de redes, siendo la resistencia faradaica variable o constante y la de fuga mantenida siempre constante. El sistema reaccionante elegido fue la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en soluciones ácidas de $K_2Cr_2O_7$ junto con la generación de oxígeno sobre electrodos de grafito, considerando la reducción de O_2 y la generación de H_2 como reacciones parásitas. Concluyeron que la resistencia de by-pass incrementa con la corriente aplicada, posiblemente por la disminución del espacio ocupado por el electrolito y la distorsión marcada de las líneas de flujo de corriente en la vecindad de los agujeros de los

electrodos. Para obtener mejores resultados, sugieren modificar el modelo asignando una resistencia de by-pass variable.

Por otro lado, Miyazaki y colaboradores [16] presentaron un método para simular la distribución de potencial y de corriente en una celda bipolar empacada con partículas conductoras, donde el papel conductor representa la solución, un circuito eléctrico simula la relación corriente-potencial en la interfase electrodo-electrolito y un arreglo de cilindros conductores simboliza al lecho tridimensional (Figura 1.8). Al utilizar una relación corriente-potencial simétrica determinaron que, generalmente, la corriente de fuga es predominante sobre la corriente faradaica. También establecieron que el área de electrodo efectiva aumenta con el incremento del campo y depende de la densidad de corriente límite.

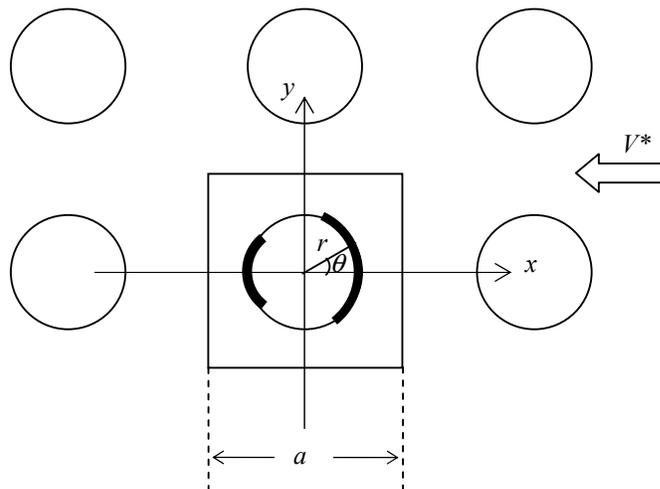


Figura 1.8. Modelo bidimensional de una celda bipolar empacada. a es la longitud de la celda unitaria.

Para optimizar el diseño de la celda, recomiendan utilizar empaquetamientos con partículas muy cercanas entre sí. Concluyeron que el método es aplicable a la simulación de distribución de potencial y de corriente para otros tipos de electrolizadores, ya que puede tratar celdas de geometría compleja para las cuales la

simulación computarizada es demasiado complicada. Posteriormente, Katagiri y Miyazaki [17] extendieron el modelo utilizado anteriormente para calcular las distribuciones primarias y secundarias de potencial y corriente a partir de la analogía con la distribución de temperatura en un medio bajo conducción de calor.

Cheng, Kelsall y Pilone [18] han informado el modelado unidimensional de las distribuciones espaciales de potenciales, concentraciones, densidades de corriente y eficiencias, así como los consumos energéticos específicos y las corrientes de fuga, para electrodos porosos monopolares, Figura 1.9(a), o bipolares, Figura 1.9(b). Utilizaron el reactor en configuración “flow-through” para la recuperación de plomo desde efluentes provenientes de plantas de reciclado de baterías plomo-ácido sobre electrodos de grafito, mediante la deposición simultánea de Pb y PbO₂. Consideraron la generación-reducción de O₂ y la generación de H₂ como reacciones parásitas. El efluente acuoso contiene un gran exceso de Na₂SO₄ a pH 13. Usaron ecuaciones tipo Butler-Volmer extendidas para expresar las velocidades de reacción electroquímicas.

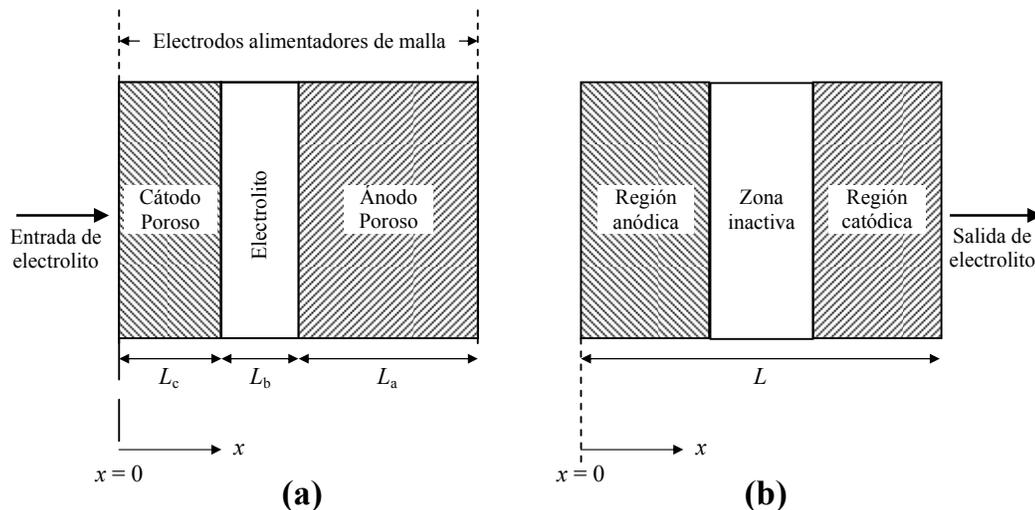


Figura 1.9. Representación esquemática de (a) un reactor monopolar; (b) un electrodo bipolar. L_c es la longitud del cátodo, L_b el espacio ocupado por el electrolito, L_a la longitud del ánodo y L la longitud total del electrodo.

Los modelos y las ecuaciones obtenidas son resueltos mediante el método de elementos finitos. Para el electrodo monopolar sugieren desoxigenar el electrolito de entrada al reactor con el fin de obtener eficiencias de corriente aceptables, las cuales bajaron al disminuir el potencial catódico. Por otro lado, proponen que el electrodo bipolar está formado por tres regiones: anódica, catódica y zona intermedia inactiva, todas ellas permeables al flujo de electrolito. Las predicciones del modelo auguran una alta corriente parásita como consecuencia de la configuración geométrica analizada.

Recientemente, Bouzek *et al.* [19] informaron resultados teóricos y experimentales de la distribución de corriente y potencial en un sistema bipolar (Figura 1.10). Las determinaciones experimentales mostraron que las regiones más activas del electrodo bipolar están localizadas en los extremos del mismo enfrentados a los electrodos terminales. Utilizaron el método de volumen finito para resolver el modelo matemático, en donde incluyen el efecto de la corriente parásita al interior del reactor. Sin embargo, observaron algunas discrepancias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales en las partes activas del electrodo bipolar, y en la variación del voltaje terminal con la corriente total, lo cual fue atribuido a la disminución del área superficial del electrodo debido a la presencia de burbujas de gas en el sistema.

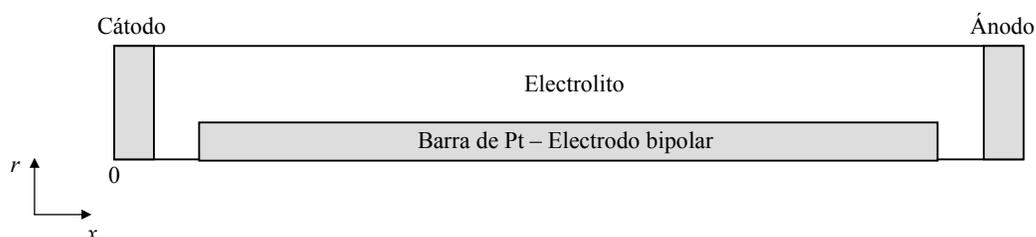


Figura 1.10. Representación esquemática de un modelo de celda bipolar.

Los electrodos bipolares son utilizados generalmente con una configuración de electrodos estacionarios. Sin embargo, Sasaki y colaboradores [20-22] estudiaron la deposición de cobre a partir de soluciones diluidas de sulfato cúprico a pH ácido, con una celda bipolar rotatoria construida con electrodos de disco, a cuyos ánodos se le han agregado aletas para promover turbulencia y retirar el metal depositado (Figura 1.11). La celda consiste en dos electrodos alimentadores (cátodo y ánodo terminales) y cuatro electrodos bipolares estáticos alternando con cinco electrodos bipolares rotatorios, todos construidos a partir de barras de grafito. Los autores comentan que en las etapas iniciales de la electrólisis, la disminución de eficiencia de corriente se debe principalmente a la reducción de O_2 , y posteriormente la reacción parásita dominante sería la generación de H_2 .

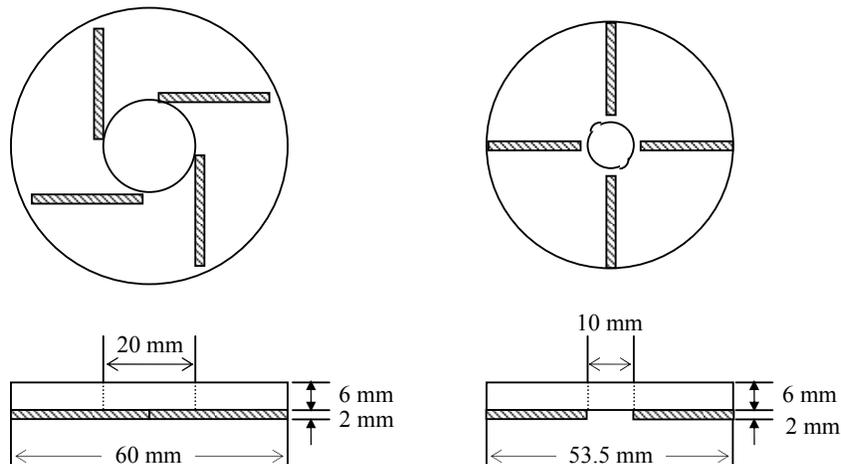


Figura 1.11. Diagrama esquemático de un estator (izquierda) y un rotor (derecha).

Sugieren también que la disolución del cobre depositado tiene un rol importante para soluciones a bajas concentraciones, cuyas eficiencias de corriente son bajas conforme la corriente aplicada aumenta. Para evitar este efecto adverso, proponen disminuir la corriente en etapas al ritmo de la disminución de concentración.

Encontraron que altas velocidades de recuperación obtenidas pueden ser atribuibles al efecto de agitación de la rotación de los electrodos con aletas y al incremento de micro-turbulencia superficial causado por el aumento de área superficial activa mediante la deposición de polvo de cobre, aumentando los rendimientos espacio-tiempo.

Con el objetivo de variar mecánicamente el potencial moviendo un electrodo cilíndrico a través de diferentes regiones de potencial, Nadebaum y Fahidy [23, 24] han desarrollado y puesto en operación un electrodo bipolar rotatorio. En su forma más simple, la celda involucra tres electrodos principales: un electrodo bipolar rotatorio central y dos contra-electrodos separados por una barrera aislante (Figura 1.12).

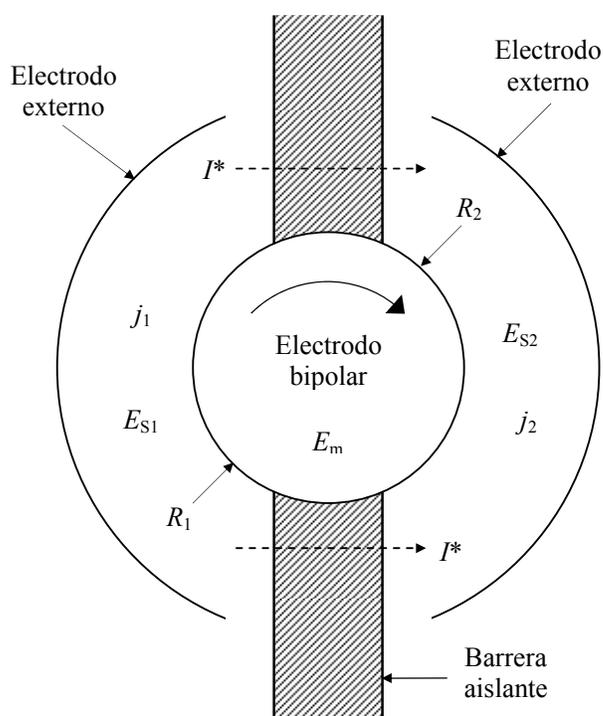


Figura 1.12. Diagrama de una celda con electrodo bipolar rotatorio. j representa la densidad de corriente del compartimiento, I^* la corriente de fuga entre los compartimientos, R los electrodos de referencia (los cuales miden el potencial en solución E_S cercano al electrodo central), E_m el potencial del electrodo central. El electrodo bipolar asume un potencial $E_1 = (E_m - E_{S1})$ y $E_2 = (E_m - E_{S2})$ en cada compartimiento.

Conforme el electrodo central rota, su superficie pasa a través de una región de potencial determinada primeramente por E_{S1} y luego por E_{S2} . Dependiendo de los potenciales relativos de E_{S1} , E_{S2} y E_m , el electrodo central puede convertirse en ánodo o cátodo en un compartimiento, y luego cambiar de polaridad en el otro compartimiento; de esta manera, se obtiene un efecto similar a un voltaje o corriente pulsante “continua” [23]. Para evaluar el desempeño de este tipo de reactores, llevaron a cabo el concentrado, refinado y purificación de soluciones de baja a alta concentración de Cu(II) [24]. El cobre es depositado sobre la superficie del electrodo en dos de los compartimientos y disuelto en el otro, ya sea química o electroquímicamente. Obtuvieron altas relaciones de concentración (> 250) mediante el uso de celdas con más de dos compartimientos, dado que el proceso puede ser operado a condiciones termodinámicas más ventajosas que las obtenidas con celdas convencionales.

Por otra parte, en muchos trabajos se propone el empleo de estructuras tridimensionales bipolares para la producción de sustancias. De ese modo, Fleischmann *et al.* [25] informaron la reducción de 2-nitropropano a isopropilhidroxilamina e isopropilamina empleando una estructura bipolar similar a una torre de lecho goteante, en donde las capas de anillos Raschig fueron reemplazados por discos perforados de grafito, Figura 1.13(a). Los discos superior e inferior fueron los electrodos alimentadores, mientras que la bipolaridad fue inducida en los discos intermedios mediante la aplicación de un voltaje adecuado, lo que provoca la presencia de dos tipos diferentes de polaridad, Figura 1.13(b). La intención de los autores fue estudiar el efecto de los patrones de contacto sobre la especificidad de las reacciones de electro-síntesis. Obtuvieron rendimientos espacio-tiempo y eficiencias de corriente altos mediante la elección adecuada de patrones de contacto entre el flujo de electrolito y los anillos, a pesar de que se esperaba que la celda no favoreciera la reacción global.

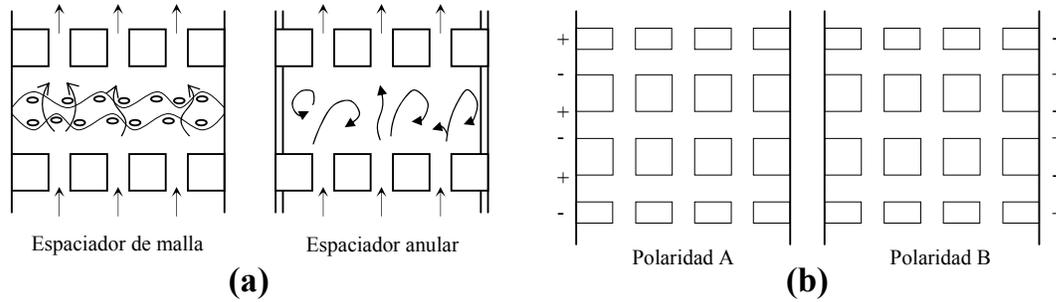


Figura 1.13. (a) Arreglo mezclador / espaciador en la celda. **(b)** Polaridades A y B.

Bakir Ogutveren y colaboradores [26] investigaron la producción de acetato de Co(III) a través del empleo de un electrodo de lecho goteante bipolar constituido por anillos Raschig de grafito, con el objetivo de regenerar catalizadores agotados. La eficiencia de corriente está basada en la corriente suministrada a la celda y, por lo tanto, no toma en cuenta el paso múltiple de corriente de anillo en anillo, esperando obtener eficiencias superiores al 100%. Los resultados no evidenciaron mejoramiento alguno en los rendimientos espacio-tiempo del reactor en comparación con una celda convencional de placas paralelas. Para encontrar una razón posible del bajo rendimiento, desarrollaron un modelo matemático que combina descripciones del flujo de corriente, Figura 1.14(a) y de electrolito, Figura 1.14(b). Con respecto al flujo de corriente, el patrón A atraviesa directamente el espacio inter-electrodo entre superficies anulares planas opuestas, mientras que B se establece entre superficies verticales. Cálculos preliminares mostraron que, debido a la alta resistividad del electrolito ($2.2 \Omega \text{ m}$), la corriente en esta fase seguiría el modo A. Para los propósitos del modelo ignoraron el patrón B, considerando que las superficies de electrodo activas están confinadas a los bordes planos opuestos de anillos adyacentes. En lo que respecta al flujo de electrolito, se observa que una parte de éste pasa entre los anillos adyacentes y la otra parte los by-paslea, por lo que el espacio inter-electrodos es análogo a un reactor de mezcla perfecta

con by-pass. A partir de la resolución del modelo, dedujeron que la falta de condiciones adecuadas del transporte de materia en el espacio inter-electrodos, en lugar del by-pass hidrodinámico, fue la causa del bajo desempeño de la columna en comparación con los reactores de placas paralelas.

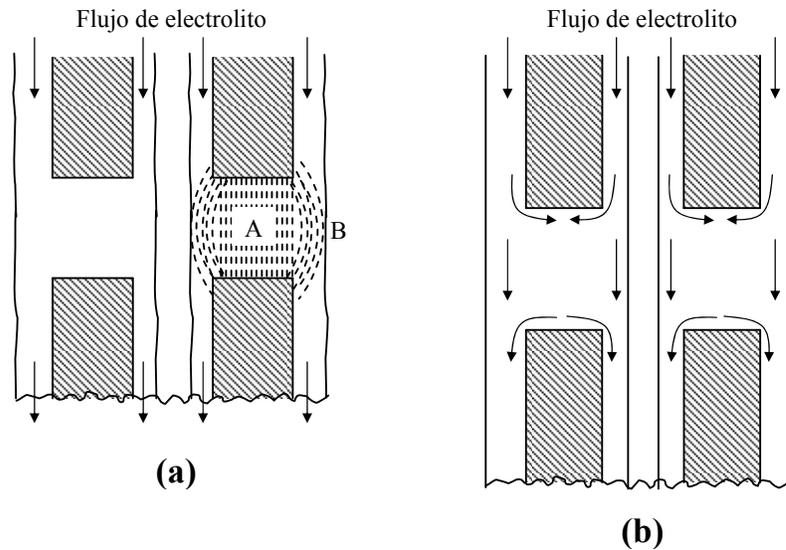


Figura 1.14. (a) Patrones posibles para el flujo de corriente a través del espacio entre anillos adyacentes. (b) Patrón de flujo de electrolito en una torre de lecho goteante.

Con el mismo propósito y empleando un reactor similar, Güvenç *et al.* [27] informaron la oxidación de acetato de Mn(II) a acetato de Mn(III), utilizando el método simplex para optimizar las condiciones experimentales, eligiendo como función objetivo la relación de conversión química. A partir de los resultados experimentales, dedujeron que la corriente de fuga no tuvo un efecto importante. Observaron altas relaciones de conversión química en ambos modos de operación (continuo o discontinuo) bajo condiciones óptimas, concluyendo que el reactor es apropiado para la reacción propuesta.

Jansson *et al.* [28, 29] y Franke *et al.* [30] estudiaron la producción de óxido de propileno en un reactor de lecho goteante bipolar. La epoxidación de propileno

mediante la electrogeneración de Br₂ es una reacción “acoplada” que requiere la presencia de los productos formados en el cátodo y el ánodo para que la reacción se complete exitosamente. La Figura 1.15 muestra que el esquema de reacción está favorecido por la secuencia de eventos realizados en la torre de lecho goteante.

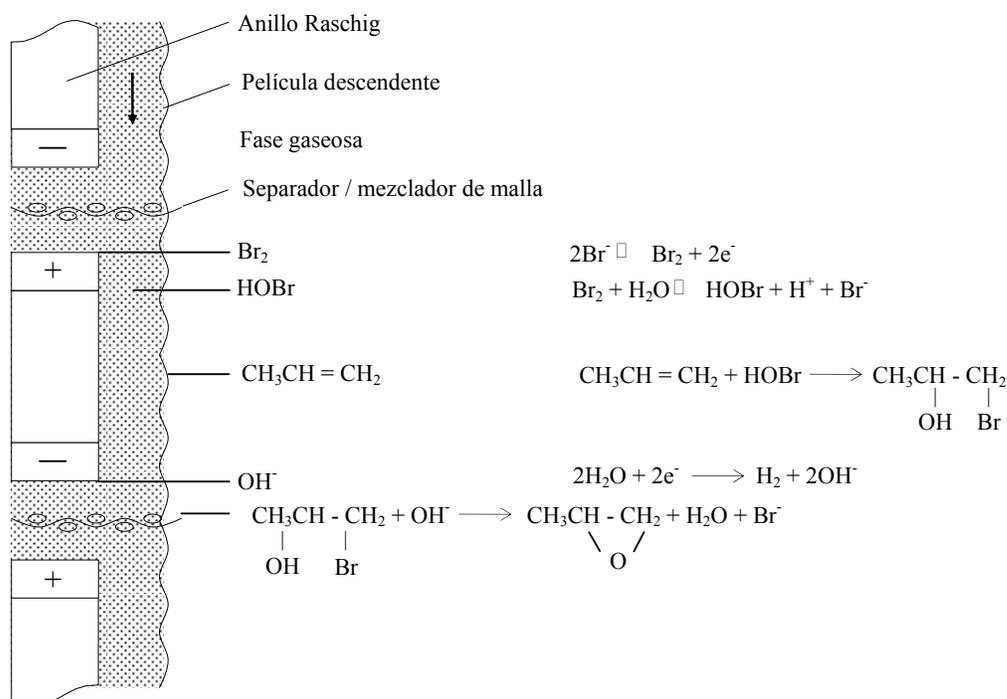


Figura 1.15. Secuencia de reacciones para la epoxidación de propileno en una torre de lecho goteante bipolar.

Los investigadores utilizaron anillos Raschig de carbono como lecho empacado, separados por mallas de nylon; los electrodos alimentadores fueron placas perforadas de grafito. Encontraron que la eficiencia de corriente disminuye al aumentar la concentración de NaBr y la velocidad de flujo, debido principalmente al incremento de corriente parásita. Concluyeron que esta configuración de reactor es eficiente para llevar a cabo la producción de óxido de propileno [28].

Con la experiencia adquirida en [28], Ellis y Jansson [29] realizaron estudios posteriores con la intención de aumentar los rendimientos espacio-tiempo variando diferentes parámetros de operación. Descubrieron que el arreglo de los anillos Raschig (“en línea”, “escalonados” y “semi-aleatorio”, Figura 1.16) es importante. Obtuvieron mayores rendimientos espacio-tiempo y menores consumos energéticos con la configuración “en línea”, debido probablemente a una distribución de potencial más uniforme y a la sensibilidad de la reacción global con el patrón de contacto entre los anillos, por lo que recomiendan utilizar lechos altamente ordenados. También observaron que los mejores resultados se presentan en lechos con capas de anillos cuyas caras superiores eran catódicas, resultado contrario al obtenido en [28], debido a la formación de bromato como subproducto.

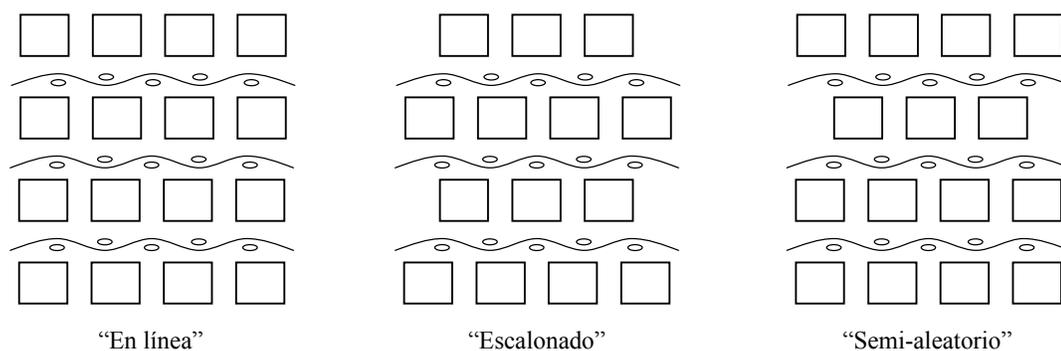


Figura 1.16. Arreglos posibles de anillos Raschig en un reactor de lecho goteante.

El uso de soluciones concentradas de NaBr y el aumento de la velocidad de flujo de electrolito incrementaron la velocidad de producción de óxido de propileno, pero aumentaron el consumo energético debido al crecimiento de la corriente de by-pass, teniendo pérdidas de eficiencia de corriente al favorecer la producción de bromato y la generación de oxígeno. Finalmente, concluyeron que la etapa limitante de la reacción es la velocidad de absorción del propileno dentro de la solución.

En base a los experimentos del grupo del Dr. Jansson, en [30] se estudió la síntesis de óxido de propileno en un reactor de discos perforados de grafito (Figura 1.17) colocados en columnas de vidrio y separados entre sí por espaciadores aislantes. Los autores registraron las curvas corriente-potencial para dos soluciones electrolíticas diferentes (NaCl y NaBr, ambas a 10 °C y 10 g L⁻¹). Observaron que en ambos casos se tienen dos zonas de comportamiento lineal de I vs. E . Para analizar el comportamiento eléctrico del reactor utilizaron un circuito equivalente simple, obteniendo bajas eficiencias de corriente debido a la generación de oxígeno y la formación de bromato al aumentar la corriente de operación, también reportado en [29]. De esta manera, concluyeron que es adecuado trabajar a bajas densidades de corriente para obtener valores mínimos de consumos energéticos.

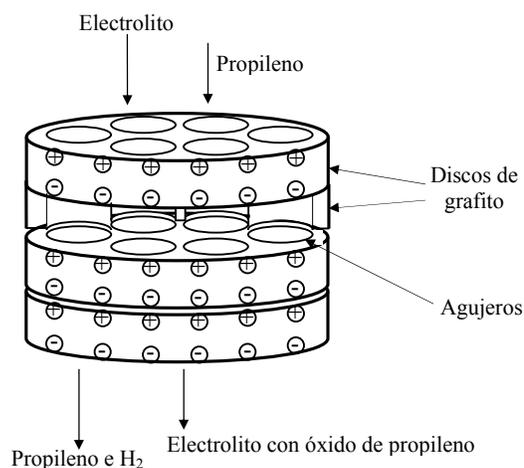


Figura 1.17. Sección de un reactor bipolar de discos perforados con regiones activas.

En una serie de contribuciones [31-33], el grupo de trabajo del Prof. Oloman ha analizado la producción de agua oxigenada por reducción catódica de oxígeno en reactores de lecho goteante (partículas [31] o fieltro [32] de grafito) en configuración bipolar (Figura 1.18). En estos trabajos se presta especial atención al desarrollo de un

nuevo proceso que compita satisfactoriamente con los métodos convencionales termoquímicos. El proceso presentado utiliza una configuración de celda relativamente simple, en la cual un único electrolito (soluciones acuosas de NaOH) fluye junto a oxígeno gaseoso en un cátodo poroso de grafito en modo “flow-by”, colocado entre un separador micro-poroso y una placa perforada bipolar. El reactor opera a altas presiones (800 kPa abs) y densidades de corriente (1-5 kA m⁻²), a baja temperatura (20-45 °C).

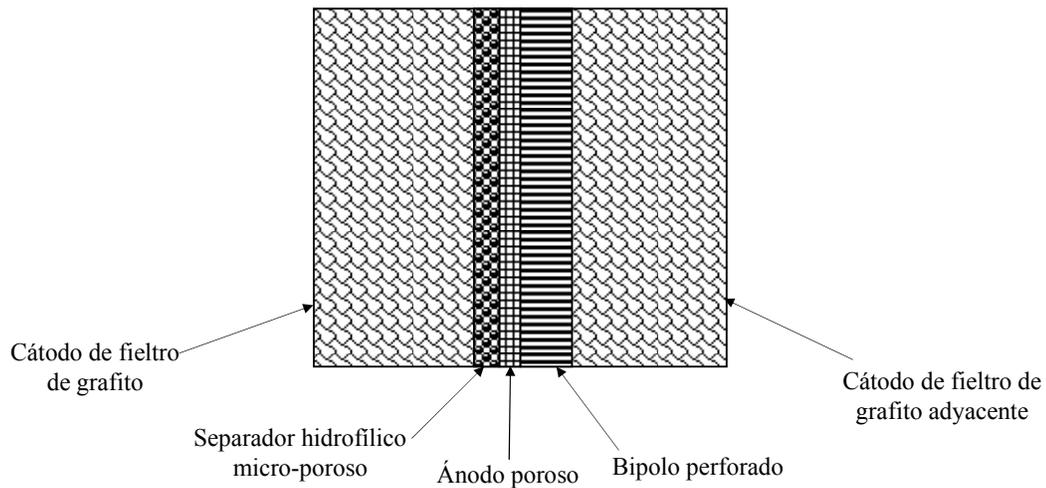


Figura 1.18. Sección de la celda en un reactor bipolar perforado.

Comentaron que la viabilidad de este reactor se basa en la posibilidad de disminuir corriente de fuga interna a través de la manipulación de la cobertura de perforación y de las condiciones de operación que eviten que las perforaciones estén cubiertas de gas. Presenta como ventaja comparativa con respecto a los reactores convencionales para este proceso, la generación *in situ* del oxígeno necesario para llevar a cabo la formación de los iones perhidroxilo sin tener que recircular el electrolito mediante un ciclo externo. También es posible fabricar reactores con múltiples celdas conectadas en serie y alimentadas con flujo de fluido bifásico en paralelo. Además, la presencia del separador poroso permite operar al reactor a presión super-atmosférica,

obteniendo de esta manera mayores densidades de corriente límite para la reducción de oxígeno. Sin embargo, la existencia de corrientes de fuga internas que pasan a través de las perforaciones bipolares y el conducto alimentador entre celdas, la mala distribución de los fluidos reactantes entre las celdas y el calentamiento Joule provocan dificultades en la operación del reactor y pérdidas de peróxido por descomposición térmica del HO_2^- . A pesar de esto, obtuvieron una eficiencia de corriente aproximada de 60% y soluciones de peróxido de 0.8 M en 2 M de NaOH a 1.2 kA m^{-2} y 1.8 V para las partículas de grafito, mientras que para el fieltro de grafito alcanzaron 78% de eficiencia de corriente a 2 kA m^{-2} y un consumo energético de 5 kWh por kg de peróxido generado, cuyas concentraciones fueron de 0.02 a 0.15 M en 1 M de NaOH. Con la experiencia acumulada en los trabajos anteriores, Gupta y Oloman [33] realizaron el escalamiento del reactor para la electro-síntesis de peróxido alcalino, realizando el cambio de separador de polipropileno a polietileno para evitar la segregación del flujo bifásico en celdas largas, mejorar las propiedades de transporte y cambiar la concentración de alimentación de electrolito de 1 a 2 M de NaOH. Los autores comentan que obtuvieron resultados satisfactorios para la reacción deseada.

Asimismo, debido a su bajo costo y simplicidad constructiva, reactores bipolares con electrodos de lecho goteante han sido analizados para el tratamiento de efluentes. Así, Jansson y colaboradores los han considerado para la recuperación de metales [34] y para la oxidación directa o indirecta de cianuro [35], utilizando anillos Raschig de grafito como empaques y separados por mallas plásticas. Para obtener valores experimentales de la longitud fraccional activa de cada anillo, realizaron mediciones de potenciales de referencia y coeficientes de transporte de materia para la deposición de cobre. Estos coeficientes fueron usados para describir el desempeño de este tipo de reactores en la recuperación de cobre, plata, plomo y calcio a partir de soluciones

diluidas. Posteriormente, probaron esta configuración de celda para la eliminación de iones cianuro. Observaron que la oxidación con hipoclorito generado *in situ* fue más rápida que la oxidación directa o en presencia de álcalis, pero la concentración de CN^- disminuye rápidamente con cualquiera de los tres métodos. Para ambas aplicaciones establecieron leyes de escalado para el diseño de sistemas prácticos.

Cox *et al.* [36] han utilizado celdas tridimensionales (torres de lecho goteante bipolares o lechos de carbón reticulado poroso) para tratar electroquímicamente soluciones sintéticas conteniendo Cu^{2+} -ácido adípico- HNO_3 o efluentes industriales, y elucidar las razones de las bajas eficiencias de corriente para la deposición de cobre a partir de estas soluciones. Comentaron que la causa más probable de esta situación sea la variación del potencial de deposición de cobre hacia valores más catódicos debido a su complejación o al bloqueo de los sitios activos por la adsorción de los ácidos carboxílicos, favoreciendo la reducción de NO_3^- . Concluyeron que, a pesar de las bajas eficiencias de corriente obtenidas (cerca al 20%), es posible depositar cobre a partir de este sistema.

Otra de las aplicaciones potenciales de los electrodos tridimensionales bipolares es la producción de sustancias con alto valor comercial. Un ejemplo de este tipo de usos sería la producción de óxido cuproso (Cu_2O). El óxido cuproso comercial y los pigmentos de cobre utilizados en pinturas protectoras de superficies o insecticidas son preparados de diversas maneras. El método electrolítico de preparación de Cu_2O está basado en la oxidación anódica de cobre en una solución alcalina (NaCl concentrado, $\text{pH} \sim 10$). Mediante el control de la densidad de corriente y la temperatura de la solución, se puede controlar el tamaño de las partículas de óxido cuproso para producir Cu_2O de alta pureza; los pigmentos obtenidos tienen partículas con estructura definida [37].

Vetere y Romagnoli [38] realizaron un estudio de las variables operativas que afectan la producción de Cu_2O en función de la técnica de obtención de dicho pigmento, con la intención de optimizar dichas técnicas, disminuir costos y obtener un producto final estable. Para ello, construyeron una celda electrolítica (Figura 1.19) conformada con una placa de cobre como ánodo y un cátodo anular de cobre. La solución de trabajo fue 15% w/v NaCl, 0.1% w/v NaOH y 5% w/v NaNO_3 . La temperatura de trabajo varió de 25 a 100 °C, mientras que las densidades de corriente anódicas oscilaron entre 10 y 20 A dm^{-2} . Los autores concluyeron que la inclusión del nitrato de sodio tiene un efecto positivo sobre el desempeño del reactor propuesto. Además, presentaron como ventajas de esta configuración el hecho de no utilizar agitación de la solución ni separador, obteniendo rendimientos cercanos al 100% con una calidad de producto final aceptable.

En una serie de publicaciones, Ji y Cooper [39, 40] llevaron a cabo investigaciones concernientes a la electro-síntesis práctica de polvos de óxido cuproso a escala laboratorio. Estudiaron sistemáticamente los procesos de electrodo básicos para establecer las condiciones óptimas de operación del reactor, con la intención de aplicarlas en una celda especialmente construida para la obtención de Cu_2O en presencia y ausencia de separador. Comentaron que las condiciones de operación apropiadas para producir polvos de óxido cuproso mediante la disolución anódica de cobre en una solución alcalina de cloruro de sodio son [39]: $T = 80\text{-}85$ °C, $[\text{NaCl}] = 240\text{-}260$ g L^{-1} , $[\text{NaOH}] \leq 1$ g L^{-1} . En el caso de los aditivos: $[\text{Gluconato de calcio}] = 0\text{-}5$ g L^{-1} , $[\text{Na}_2\text{CrO}_4] \leq 0.5$ g L^{-1} , $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \leq 0.25$ g L^{-1} , $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}] \leq 2.5$ g L^{-1} , $[\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}] \leq 2.5$ g L^{-1} , $[\text{Sucrosa}] = 0\text{-}5$ g L^{-1} . Señalaron que es necesario poner especial atención a la eliminación o disminución de iones CO_3^{2-} en el electrolito por debajo de 0.25 g L^{-1} de Na_2CO_3 .

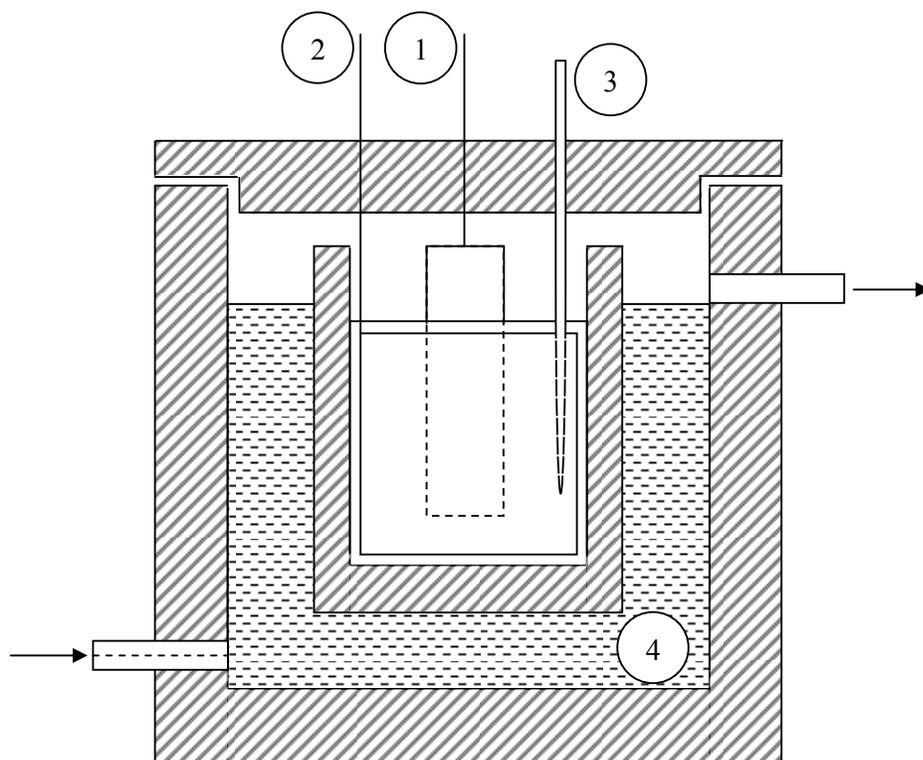


Figura 1.19. Celda electrolítica: (1) ánodo, (2) cátodo, (3) termómetro, (4) baño de temperatura.

En base a las pautas marcadas por el trabajo anterior, en [40] se analizó la posibilidad de obtener polvos de óxido cuproso de alta calidad en presencia y ausencia de separadores plásticos (Figura 1.20). Para una celda con separador de nylon, las condiciones óptimas fueron: $[\text{NaCl}] = 250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0.1\text{-}1 \text{ g L}^{-1}$, $j = 500\text{-}1500 \text{ A m}^{-2}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, hoja perforada de titanio como cátodo y $Q \approx 3\%$ del volumen de la celda por minuto. Bajo estas condiciones, obtuvieron un producto con más del 97% de óxido cuproso y disolución uniforme del ánodo de cobre. En el caso de contar con una celda sin separador, sugieren utilizar gluconato de calcio en concentraciones cercanas a 4.5 g L^{-1} para obtener un producto con calidad similar a la obtenida con separador plástico, ya que de esta manera se presenta una disolución anódica uniforme.

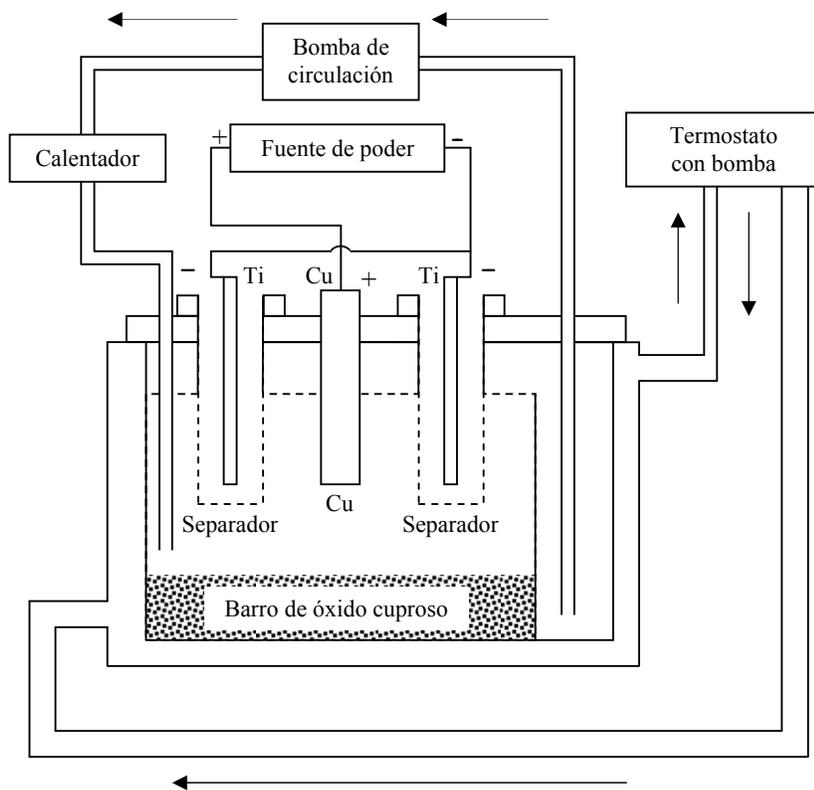


Figura 1.20. Representación esquemática del dispositivo experimental.

Además, proponen una metodología posterior a la obtención del polvo para preservar la calidad del mismo: mantener el producto retirado inmediatamente al finalizar el proceso electroquímico a 65-70 °C, lavar con agua destilada, agregar una solución de etanol con benzotriazol para estabilizar el óxido cuproso y colocarlo en una estufa de vacío en una atmósfera inferior a 20 mm Hg y 100 °C, aunque mantenerlo a 55-60 °C en secado a vacío sería igualmente apropiado para evitar cualquier oxidación del producto.

Tomando como referencia las experiencias anteriores, Gana y colaboradores desarrollaron procesos adecuados para la producción de óxido cuproso a escala industrial utilizando un sistema de ánodo soportado, es decir, un ánodo comprimido dentro de una canasta de malla de titanio cargada con pequeñas piezas de residuos de

cobre electrolítico, siendo la reacción catódica la generación de hidrógeno en medio alcalino [41] o la deposición de níquel metálico [42]. En el primer caso, las condiciones de operación recomendadas, basadas en corridas de 120 h para una celda de 400 dm³, fueron: [NaCl] = 250 g dm⁻³, $j = 6 \text{ A dm}^{-2}$, $I/V_s = 0.37 \text{ A dm}^{-3}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, pH = 10. Comentaron que el uso de separadores de polipropileno en ambos compartimientos del reactor evita la necesidad de agregar aditivos a las soluciones para contrarrestar las reacciones redox del cobre en la celda. Obtuvieron productos que se encuentran en la especificación de la norma ASTM D912-65 para el uso de Cu₂O en pinturas protectoras. Cuando la reacción catódica era la deposición de níquel, el reactor empleado fue modificado para contar con una celda dividida mediante una bi-membrana de Nafion[®] 901, evitando de esta manera la difusión de los iones níquel del catolito al anolito. Remarcaron que fue necesario agregar continuamente solución de NaOH al compartimiento anódico para formar *in situ* el Cu₂O por reacción química con los cloro-complejos cuprosos generados en el ánodo. Las condiciones de operación anódica fueron iguales a las del primer caso, a excepción de I/V_s , siendo en esta ocasión igual a 0.4 A dm⁻³. Los parámetros catódicos fueron: [Ni²⁺] = 74 g dm⁻³, [H₃BO₃] = 30 g dm⁻³, [Sulfato de lauril-sodio] = 0.5 g dm⁻³, [Cumarina] = 0.15 g dm⁻³, pH = 2, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 6 \text{ A dm}^{-2}$. Sostienen que, nuevamente, obtuvieron polvos de óxido cuproso de color rojo violáceo que se encuentran dentro de las especificaciones requeridas, así como níquel metálico de alta pureza.

Recientemente, en este laboratorio se ha investigado el efecto de las corrientes parásitas sobre la distribución de corriente en los electrodos terminales y bipolares para reactores con electrodos planos paralelos. En un primer trabajo [43], se propone un modelo matemático simplificado para calcular las distribuciones de corriente primaria y secundaria. Los resultados teóricos son comparados, para el caso primario, con

determinaciones experimentales obtenidas con un equipo resistivo construido con papel conductor y electrodos segmentados. Experimentalmente se demostró que las corrientes de fuga incrementan la distribución de corriente en el reactor, siendo más pronunciadas para valores pequeños de resistencia de by-pass o de espacio inter-electrodo, y valores altos de la longitud del electrodo. Se ha verificado que el algoritmo desarrollado es apropiado para la predicción de la distribución de corriente en los electrodos terminales para valores altos de la resistencia de by-pass.

En un segundo trabajo [44], y con el fin de aumentar la capacidad de cálculo de reactores bipolares, se informa la resolución numérica de la ecuación de Laplace para el sistema resistivo y se la compara con los valores experimentales del trabajo previo [43]. Se logra una buena concordancia entre resultados experimentales y teóricos para todas las situaciones ensayadas. En [45] se trata la resolución de la ecuación de Laplace por diferencias finitas para el caso de distribución secundaria de la corriente y se la compara con resultados experimentales obtenidos con un reactor electroquímico provisto de un electrodo bipolar y con electrolito estanco. Algunas discrepancias entre los valores teóricos y experimentales del voltaje de celda y de la corriente de fuga son atribuidas a la formación de gases en los electrodos, los cuales inducen convección en el electrolito y producen variaciones de su resistividad efectiva. No obstante, las predicciones teóricas concuerdan con los valores experimentales. De esta manera, en [46] se comparan las distribuciones de corriente primaria y secundaria en reactores electroquímicos bipolares. Se demuestra que la distribución de corriente es importante en los electrodos terminales, pero menos significativa en los electrodos bipolares. Al realizar las comparaciones para casos de importancia industrial, se determinó que la distribución secundaria de corriente es más marcada que la primaria cuando existe

corriente de fuga. Además de la contribución de la corriente parásita, la distribución secundaria también depende del confinamiento del electrolito.

Finalmente, Grau y Bisang [47] desarrollaron un reactor electroquímico bipolar con electrodos de cilindros rotatorios, fabricados con mallas, para el tratamiento de efluentes a partir de soluciones diluidas que contengan iones metálicos. Con este fin, estudiaron la deposición de cobre y cadmio. En el caso de cobre obtuvieron polvos con morfologías nodular y dendrítica, mientras que para cadmio observaron una disminución de la conversión por paso máxima debido a la presencia de la generación de H₂ como reacción parásita.

Tomando en consideración las promisorias aplicaciones de estos equipos, en esta tesis doctoral se pretende analizar teóricamente el diseño de reactores con electrodos tridimensionales bipolares, enfatizando la investigación en la influencia de las corrientes parásitas sobre la distribución del potencial y la corriente en el interior del electrodo. Las predicciones teóricas de los modelos desarrollados se comparan con resultados experimentales con el fin de disponer de algoritmos confiables para el diseño de estos equipos.

1.3) Objetivos de la tesis

El objetivo general de la presente tesis doctoral en Ingeniería Química es: *“El desarrollo de modelos matemáticos, verificados experimentalmente, para el cálculo y diseño de reactores con electrodos tridimensionales bipolares”*.

Para ello, se deben cumplir los siguientes objetivos específicos:

- (a) La elaboración de algoritmos matemáticos que representen estas unidades para distintos tipos de control cinético y el estudio de la influencia de las variables geométricas, fisicoquímicas y cinéticas sobre las distribuciones de corriente y potencial.
- (b) La validación de los modelos desarrollados por comparación con datos experimentales.
- (c) La aplicación de los electrodos tridimensionales bipolares para el tratamiento de efluentes típicos y producción de sustancias.

Capítulo 2.

Sistemas reversibles



Michael Faraday. (1791 - 1867) Descubrió las leyes de la electrólisis: (i) la masa de sustancia liberada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado a través del electrolito; (ii) las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes...

Capítulo 2. Sistemas reversibles

2.1) Modelo matemático

2.1.1) *Modelo general*

Con el fin de disponer de algoritmos confiables para el diseño de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales bipolares, es necesario realizar el modelado matemático del sistema tomando en cuenta la cinética, la geometría, las condiciones de operación y la presencia de corrientes de fuga al interior de estos dispositivos para contrastar los resultados teóricos con las determinaciones experimentales. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente un electrodo tridimensional bipolar colocado entre dos electrodos terminales, en donde ha sido incluido un diagrama de la variación de la corriente en las fases metal y solución (parte a), y su vista tridimensional (parte b).

Se observa que la corriente suministrada al electrodo bipolar a través del ánodo terminal puede tomar dos caminos: por un lado, puede llevar a cabo alguna reacción electroquímica (corriente faradaica) o bien, dada la porosidad del material tridimensional, circular en la fase solución como corriente parásita. Esta última no puede ser eliminada del sistema pero sí minimizada mediante un diseño adecuado del reactor. Al establecerse el flujo de corriente en el electrodo bipolar, éste se divide en tres zonas bien delimitadas: una zona catódica, una región anódica y una parte del electrodo en donde fluye únicamente corriente parásita, denominada inerte o inactiva. En esta tesis se denomina sistema reversible cuando la reacción del lado catódico del electrodo bipolar es la inversa a la del sector anódico. Para sistemas reversibles, la región inerte se considera nula. Posteriormente, la corriente total egresa del electrodo bipolar hacia el cátodo terminal, cerrando de esta manera el circuito eléctrico externo.

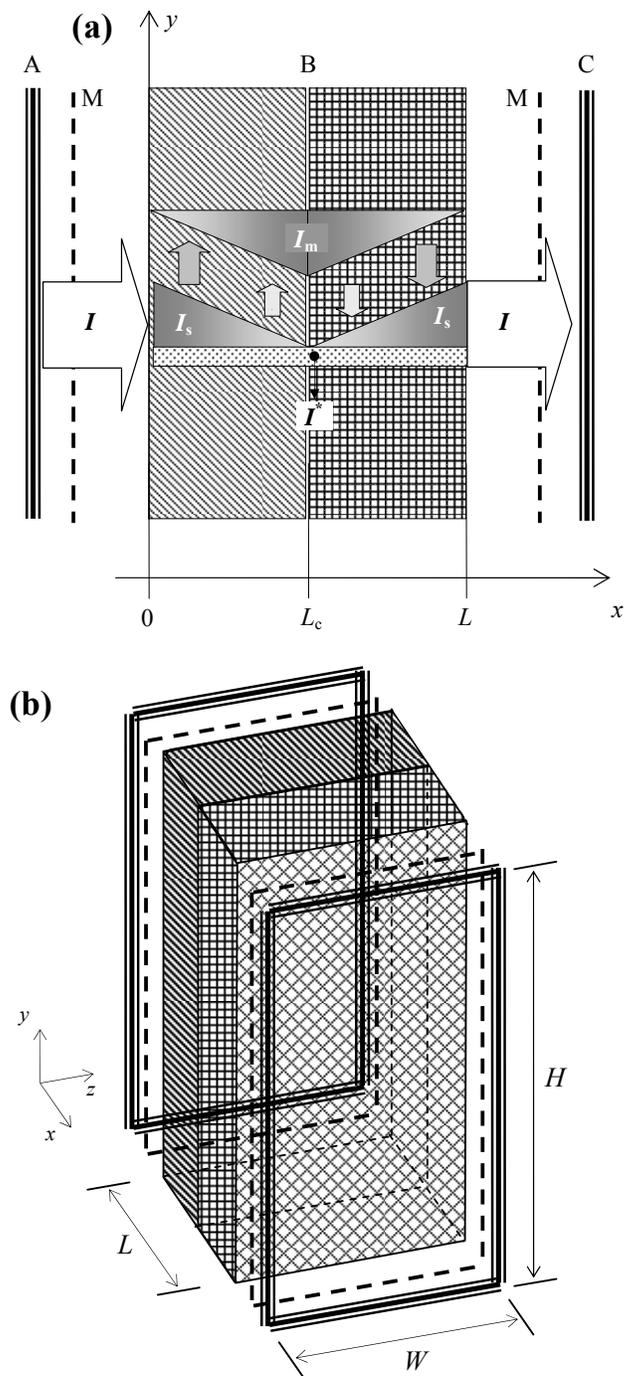


Figura 2.1. (a) Diagrama de una celda electroquímica con un electrodo tridimensional bipolar, siendo A ánodo terminal, B electrodo bipolar, C cátodo terminal y M separador. Incluye la representación esquemática de las variaciones de corriente en las fases metal y solución dentro del electrodo bipolar. (b) Vista tridimensional del electrodo bipolar.

El siguiente tratamiento matemático está basado en el modelo del continuo para electrodos porosos, el cual asume que el electrodo está formado por la superposición de dos continuos: una fase solución y una fase sólida conductora. Para realizar el análisis teórico, se han asumido las siguientes suposiciones:

- El área superficial específica y la porosidad de la estructura tridimensional son uniformes.
- La variación de sobrepotencial se presenta a lo largo de una única dimensión espacial, la coordenada x .
- Se tiene una única reacción electroquímica reversible bajo control mixto. Así, la variación de concentración no es tomada en cuenta. Aunque esto restringe la aplicación del modelo, se mantienen sus características esenciales, ilustrándose el procedimiento de cálculo.
- La operación procede en estado estacionario sin cambios estructurales en el electrodo. De esta manera, las propiedades de los electrodos permanecen constantes en el tiempo. Para deposición-disolución de metales, el área superficial específica y la porosidad se modifican durante el experimento. En este caso, el presente modelo representa una primera aproximación al cálculo del reactor.
- Se desprecia la migración de las especies reactivas dada la presencia de un electrolito soporte.
- La resistividad efectiva de la fase metal es despreciable en comparación a la resistividad efectiva de la fase solución.

A partir del diagrama de la Figura 2.1(a), se tiene el balance integral de corriente

$$I_s(x + \Delta x) = I_s(x) + A_{s,k} S \Delta x \overline{j(x)} \quad (2.1)$$

$$i_s(x + \Delta x) = i_s(x) + A_{s,k} \Delta x \overline{j(x)} \quad (2.2)$$

$$\frac{i_s(x + \Delta x) - i_s(x)}{\Delta x} = A_{s,k} \overline{j(x)} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, el balance de corriente en la fase solución queda como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{i_s(x + \Delta x) - i_s(x)}{\Delta x} = \frac{di_s(x)}{dx} = A_{s,k} j(x) \quad (2.4)$$

donde k representa el lado anódico o catódico del electrodo bipolar. La ley de Ohm para la fase solución es

$$\frac{d\phi_s(x)}{dx} = -\rho_s i_s(x) \quad (2.5)$$

Asumiendo que la fase metal es isopotencial, el sobrepotencial en la posición axial y viene dado por

$$\eta(x) = \phi_m - \phi_s(x) - E_0 \quad (2.6)$$

Combinando las ecuaciones (2.4)-(2.6) se tiene la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} = A_{s,k} \rho_s j(x) \quad (2.7)$$

con las condiciones de borde

$$x = 0, \left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=0} = \rho_s \frac{I}{S} \quad (2.8)$$

$$x = L, \left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=L} = \rho_s \frac{I}{S} \quad (2.9)$$

Integrando la ecuación (2.4), se obtiene

$$I_F = Si_s(x) - I^* = -A_{s,k} S \int_x^{L_c} j(x) dx \quad (2.10)$$

siendo I_F la corriente faradaica e I^* la corriente de fuga. Evaluando la ecuación anterior en el lado catódico del electrodo bipolar, es decir para $x = 0$, resulta

$$I_{F,c} = I - I^* = -A_{s,c} S \int_0^{L_c} j(x) dx \quad (2.11)$$

Análogamente, la corriente en el lado anódico, evaluada para $x = L$, es

$$I_{F,a} = I - I^* = A_{s,a} S \int_{L_c}^L j(x) dx \quad (2.12)$$

donde se observa que la corriente I_F que circula en el lado catódico y anódico del electrodo bipolar debe ser la misma. Combinando la ecuación (2.10) con las ecuaciones (2.5) y (2.6), y reacomodando términos se llega a

$$\left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_x = \frac{\rho_s}{S} \left[I^* - A_{s,k} S \int_x^{L_c} j(x) dx \right] \quad (2.13)$$

cuya evaluación en $x = L_c$, cuando el sobrepotencial es cero, permite la determinación de la corriente de fuga de acuerdo a

$$I^* = \frac{S}{\rho_s} \left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=L_c} \quad (2.14)$$

Para la expresión de velocidad de reacción se adopta una expresión de control mixto

$$j(x) = \frac{\exp\left[\frac{\nu_c F}{RT} \eta(x)\right] - 1}{\frac{\exp\left[\frac{\beta F}{RT} \eta(x)\right]}{j_0} - \frac{1}{j_L}} \quad (2.15)$$

siendo j negativa para la parte catódica y positiva para la anódica. La densidad de corriente límite se define como

$$j_L = -\nu_c F k_m C \quad (2.16)$$

Para determinar el coeficiente de transporte de materia en electrodos tridimensionales contruidos a partir de apilamientos de mallas se han propuesto diversas correlaciones, las cuales fueron resumidas por Cœuret y Storck [48]. Sin embargo, en esta tesis se

utilizó la ecuación propuesta por Storck *et al.* [49] dado que corresponde al caso de flujos de corriente y de electrolito en ángulos rectos, de acuerdo a

$$j_d = 0.4 \text{Re}^{-0.507} \quad (2.17)$$

Cabe señalar que para deposición-disolución de metales, los coeficientes de transporte de materia calculados con la ecuación (2.17) representan un valor conservativo ya que las propiedades del electrodo son alteradas durante el experimento de una manera no predecible.

Otras ecuaciones necesarias para resolver el tratamiento matemático son la relación de Bruggeman para calcular la resistividad efectiva del electrolito

$$\rho_s = \rho^0 \varepsilon^{-3/2} \quad (2.18)$$

y el potencial de electrodo reversible dado por la ecuación de Nernst

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{\nu_e F} \ln(\gamma C) \quad (2.19)$$

El coeficiente de actividad de los iones cúprico se asume igual al coeficiente de actividad iónico promedio del sulfato cúprico, el cual fue estimado de acuerdo al método de Kusik y Meissner [50].

La solución simultánea e iterativa de las ecuaciones (2.7), (2.11) y (2.14)-(2.19) permite el cálculo de la distribución de potencial y corriente, la corriente total y la corriente de fuga para un electrodo tridimensional bipolar. Estas operaciones fueron desarrolladas utilizando el Método de Diferencias Finitas (MDF), el cual es mostrado en detalle en la Figura 2.2, y fueron resueltas utilizando código de Matlab®. La Tabla 2.1 resume las propiedades fisicoquímicas y los parámetros cinéticos utilizados en los cálculos [51]. Para saber si la ecuación (2.7) tiene solución única, el Apéndice ilustra la aplicación del teorema del problema con condiciones de contorno para este caso particular.

ρ° (Ω m)	9.5×10^{-2}
ν ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	1.11×10^{-6}
D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$[7.35-5.3 C^{0.5}(\text{mol dm}^{-3})] \times 10^{-10}$
δ_{Cu} (kg m^{-3})	8.88×10^3
$E_{0, \text{ECS}}^0$ (V)	0.1
$\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	0.0414
j_0 (A m^{-2})	$1.13 \times 10^{-2} C^{0.82} (\text{mg dm}^{-3})$
β	0.36
ν_e	2

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas y parámetros cinéticos utilizados en el modelado.

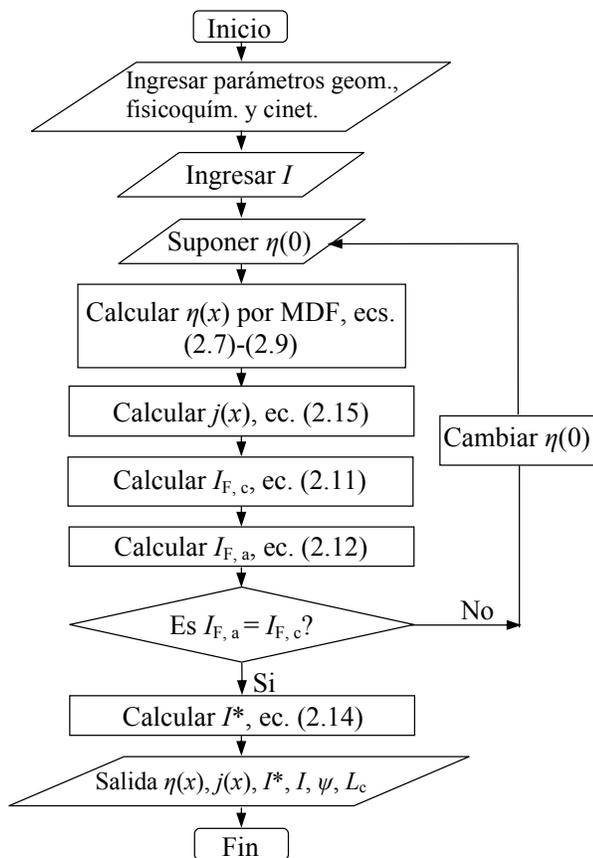


Figura 2.2. Diagrama de flujo ilustrando el procedimiento de cálculo.

2.1.2) Reacción controlada por transporte de materia a bajos sobrepotenciales

Como se mencionó en el capítulo anterior, la ventaja que presentan los electrodos tridimensionales es la posibilidad de obtener rendimientos aceptables mediante el aumento de área superficial de electrodo con respecto al volumen del reactor. De esta manera, si la reacción de interés está controlada por transporte de materia de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo, que en el caso de deposición de metales a partir de soluciones diluidas sería el transporte del catión hacia el frente de reacción; la Figura 2.3 ilustra los diferentes tipos de polarización que pueden presentar las reacciones catódicas en sistemas electroquímicos.

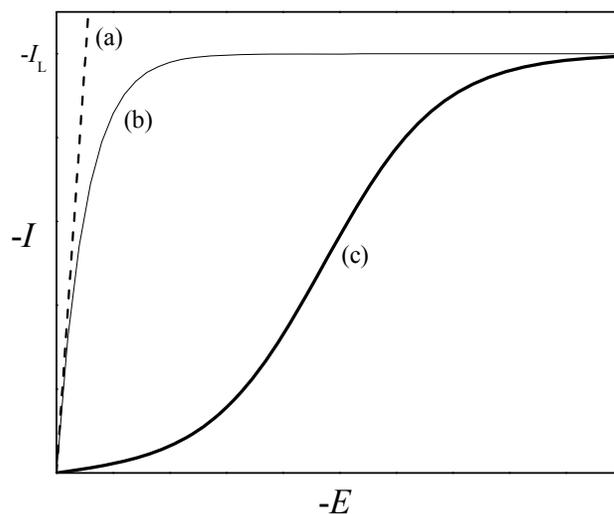


Figura 2.3. Tipos de polarización para reacciones catódicas. **(a)** Aproximación lineal para control por transporte de materia, **(b)** control por transporte de materia, **(c)** control mixto.

Con esta idea en mente, es posible plantear el tratamiento matemático para obtener las distribuciones de corriente y potencial mediante la serie de ecuaciones propuestas en el punto anterior. Dado que el cálculo riguroso de las distribuciones de velocidades de reacción son complicadas desde el punto de vista matemático, se propone resolver el modelo considerando que el sistema tiene una cinética controlada por transporte de materia únicamente, siendo

$$j(x) = j_L \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\nu_e F}{RT} \eta(x) \right] \right\} \quad (2.20)$$

A bajos sobrepotenciales, la ecuación (2.20) se simplifica como

$$j(x) = |j_L| \frac{\nu_e F}{RT} \eta(x) \quad (2.21)$$

Introduciendo la ecuación (2.21) en la ecuación (2.7) se obtiene

$$\frac{d^2 \eta(x)}{dx^2} = \Omega^2 \eta(x) \quad (2.22)$$

siendo

$$\Omega^2 = A_s |j_L| \rho_s \frac{\nu_e F}{RT} \quad (2.23)$$

Resolviendo la ecuación (2.22) con las condiciones de borde dadas en las ecuaciones (2.8) y (2.9), la distribución de sobrepotencial dentro del reactor queda como

$$\eta(x) = \eta(0) \frac{\sinh \left[\Omega \left(\frac{L}{2} - x \right) \right]}{\sinh \left(\frac{\Omega L}{2} \right)} \quad (2.24)$$

Evaluando la ecuación anterior en $x = L/2$ se tiene que $\eta(L/2) = 0$. Por lo tanto, para este control cinético, $L_c = L/2$. Combinando las ecuaciones (2.21) y (2.24), la distribución de corriente es

$$j(x) = |j_L| \frac{\nu_e F}{RT} \eta(0) \frac{\sinh \left[\Omega \left(\frac{L}{2} - x \right) \right]}{\sinh \left(\frac{\Omega L}{2} \right)} \quad (2.25)$$

Introduciendo la ecuación (2.25) en la ecuación (2.11), resolviendo y reacomodando términos se obtiene

$$I_F = I - I^* = \frac{\Omega S |\eta(0)| \cosh\left(\frac{\Omega L}{2}\right) - 1}{\rho_s \sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \quad (2.26)$$

De igual manera, obteniendo la primera derivada de la ecuación (2.24), evaluada en $x = L/2$, colocándola dentro de la ecuación (2.14) y reacomodando términos se llega a

$$I^* = \frac{\Omega S |\eta(0)|}{\rho_s \sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \quad (2.27)$$

Para valores bajos del argumento se tendrá

$$\sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right) \cong \frac{\Omega L}{2} \quad (2.28)$$

Introduciendo la ecuación (2.28) en la ecuación (2.27) se obtiene

$$I^* = \frac{2S |\eta(0)|}{\rho_s L} = \frac{S}{\rho_s L} [\phi_s(0) - \phi_s(L)] \quad (2.29)$$

y combinando las ecuaciones (2.24) y (2.28) se tiene

$$\eta(x) = \eta(0) \left(1 - \frac{2x}{L}\right) \quad (2.30)$$

La ecuación (2.29) proporciona la expresión para determinar la corriente de fuga para un electrodo tridimensional bipolar cuando la distribución en el lecho es lineal, ecuación (2.30), la cual coincide con la corriente que fluye a través de un lecho inerte. Por lo tanto, combinando las ecuaciones (2.27) y (2.29), se llega a

$$\frac{I^*|_{\text{electrodo bipolar}}}{I^*|_{\text{lecho inerte}}} = \frac{\frac{\Omega L}{2}}{\sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \quad (2.31)$$

La ecuación (2.31) muestra que la corriente de fuga en un electrodo bipolar es siempre menor que la corriente que fluye a través de un lecho inerte con las mismas características geométricas. Ambas corrientes coinciden únicamente para pequeños

valores de $\Omega L/2$ obteniéndose, de acuerdo con la ecuación (2.30), una distribución lineal de sobrepotencial. De esta manera, se observa que la corriente de fuga en un electrodo tridimensional bipolar no puede ser obtenida a partir de un experimento en el cual se utilice un lecho inerte de dimensiones geométricas idénticas dado que la corriente faradaica y la de by-pass se encuentran acopladas en un electrodo activo. Así, la corriente de fuga modifica la distribución de potencial al interior del reactor y altera la corriente faradaica, pero al mismo tiempo ésta última cambia el gradiente de potencial en la fase solución, disminuyendo la corriente de fuga. Por tanto, las mediciones experimentales realizadas con un lecho inerte permiten estimar únicamente el valor máximo de la corriente de fuga en el sistema.

Introduciendo la ecuación (2.27) en la ecuación (2.26) se obtiene

$$I = \frac{\Omega S |\eta(0)| \cosh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)}{\rho_s \sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \quad (2.32)$$

La fracción de corriente de by-pass con respecto a la corriente total está definida por Burnett y Danly [52] como

$$\psi = \frac{I^*}{I} \quad (2.33)$$

Combinando las ecuaciones (2.27) y (2.32) se tiene

$$\psi = \frac{1}{\cosh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \quad (2.34)$$

La fracción de corriente de by-pass con respecto a la corriente total ψ es función del número adimensional ΩL , el cual depende de la geometría del electrodo, de la resistividad del electrolito, y de los parámetros de transporte de materia y cinética de la

reacción. El número de Wagner [53] se define como la relación entre las resistencias de polarización y la del electrolito

$$Wa = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.35)$$

siendo

$$R_s = \frac{\rho_s L}{S} \quad (2.36)$$

y, tomando la primera derivada de la ecuación (2.21) se define

$$R_p = \frac{d\eta}{dI} = \frac{RT}{v_e F |j_L| A_s S L} \quad (2.37)$$

Introduciendo las ecuaciones (2.36) y (2.37) en la ecuación (2.35) resulta

$$Wa = \frac{RT}{\rho_s v_e F |j_L| A_s L^2} \quad (2.38)$$

Comparando las ecuaciones (2.23) y (2.38) se observa que

$$\sqrt{Wa} = \frac{1}{\Omega L} \quad (2.39)$$

De esta manera, todos los parámetros que influyen sobre la distribución de corriente y sobre la fracción de corriente de fuga se combinan en una sola variable adimensional similar a la utilizada en problemas de distribución de corriente para otros sistemas electroquímicos.

La Figura 2.4 muestra la influencia de diversos parámetros (A_s , j_L , L y ρ_s) sobre la fracción de corriente parásita con respecto a la corriente total. Los valores de referencia para las gráficas son: $A_s = 64.2 \text{ cm}^{-1}$, $j_L = 40 \text{ A m}^{-2}$, $L = 17 \text{ mm}$, $\rho_s = 16.22 \text{ } \Omega \text{ cm}$. De acuerdo a la figura, es conveniente contar con superficies específicas altas (por encima de 20 cm^{-1}), las cuales pueden ser obtenidas mediante materiales intrincados o porosos, propias de electrodos tridimensionales. Con respecto a la influencia de la densidad de corriente límite, se observa que el electrodo bipolar trabajaría

adecuadamente para j_L superior a 10 A m^{-2} . Además, la fracción de corriente de by-pass tiende a ser mínima para $L > 15 \text{ mm}$. Por otro lado, contar con soluciones cuyas $\rho_s \geq 16 \text{ } \Omega \text{ cm}$ es recomendable para disminuir los valores de ψ .

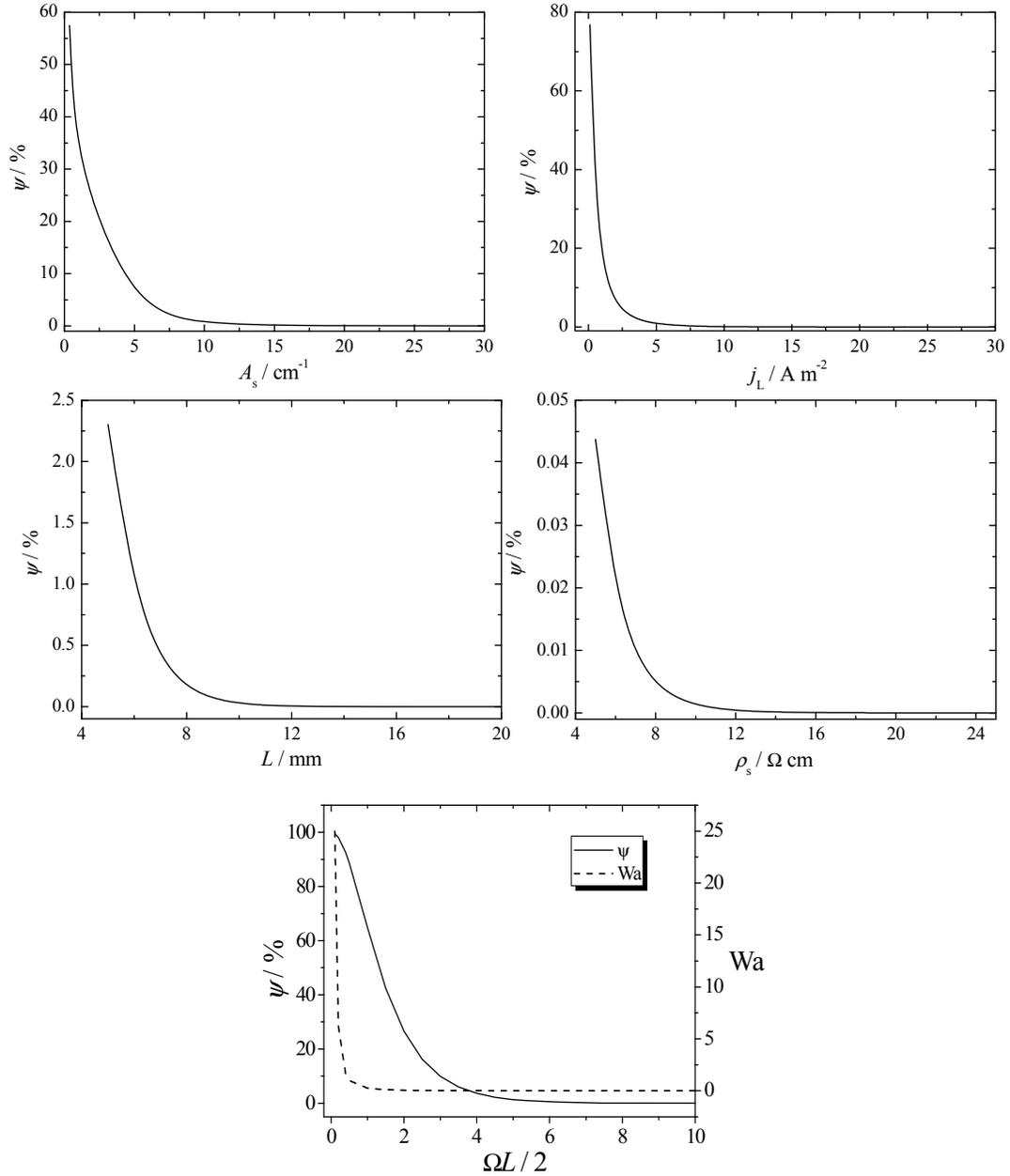


Figura 2.4. Influencia del área específica, densidad de corriente límite, espesor del electrodo bipolar y resistividad efectiva del electrolito sobre la fracción de corriente parásita con respecto a la corriente total. Además, se incluye la influencia del parámetro adimensional $\Omega L/2$ sobre la fracción de corriente de fuga y el número de Wagner.

De acuerdo a las ecuaciones (2.34) y (2.39), una disminución del número de Wagner baja la fracción de corriente de by-pass. Por lo tanto, ψ disminuye marcadamente cuando la resistividad efectiva del electrolito aumenta. Así, para un electrodo tridimensional bipolar es conveniente permitir la generación de gases como reacciones parásitas dentro del reactor, de manera tal que disminuya la fracción de corriente de fuga debido al incremento de la resistividad efectiva. Sin embargo, lo anterior trae como consecuencia una disminución de la eficiencia de corriente. Por ello, se deberá utilizar un material con alta área específica para disminuir la corriente de by-pass y, en consecuencia, aumentar los coeficientes de transporte de materia debido a su acción promotora de turbulencia, dado que el procesamiento de soluciones muy diluidas, caracterizadas por una baja densidad de corriente límite, producirá una ψ alta. De manera similar, contar con espesores de lecho grandes mejora el desempeño del electrodo, aunque podría traer como inconveniente un aumento de la resistencia global de la celda. Tomando en cuenta la ecuación (2.34), para una reacción controlada por transporte de materia a bajos sobrepotenciales cuando $(\Omega L/2) > 3$, la corriente de fuga representa alrededor del 10% de la corriente total. Se concluye que, para este tipo de control cinético, los parámetros que influyen significativamente sobre el funcionamiento del reactor son el área específica y la densidad de corriente límite.

2.1.3) Reacción controlada por transporte de materia en condiciones de corriente límite en la zona catódica: espesor de lecho óptimo

En el procesamiento de soluciones electrolíticas muy diluidas es posible considerar que la mayor parte del lado catódico del electrodo bipolar trabaja a condiciones de corriente límite si $\eta(0) \ll 0$. Así, para la zona catódica, la ecuación (2.20) se convierte en

$$j(x) = j_L \quad (2.40)$$

Introduciendo la ecuación (2.40) en la ecuación (2.7), y resolviendo con las siguientes condiciones de borde en $x = 0$

$$\eta|_{x=0} = \eta(0) \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=0} = \rho_s \frac{I}{S} \quad (2.41)$$

se obtiene

$$\eta(x) = \eta(0) + \rho_s \frac{I}{S} x - A_s \rho_s |j_L| \frac{x^2}{2} \quad (2.42)$$

Ingresando la ecuación (2.40) en la ecuación (2.11) y resolviendo se tiene

$$I = I^* + A_s S |j_L| L_c \quad (2.43)$$

Combinando las ecuaciones (2.42) y (2.43), y evaluando en $x = L_c$, se llega a

$$\eta(L_c) = \eta(0) + \frac{\rho_s}{S} I^* L_c + \frac{1}{2} A_s \rho_s |j_L| L_c^2 \quad (2.44)$$

Reacomodando términos en la ecuación (2.44) se obtiene el espesor de lecho catódico

$$L_c = \frac{\sqrt{(I^*)^2 + \frac{2A_s S^2 |j_L| [\eta(L_c) - \eta(0)]}{\rho_s}} - I^*}{A_s S |j_L|} \quad (2.45)$$

Cuando $I^* = 0$, la ecuación (2.45) se simplifica a

$$L_c = \sqrt{\frac{2[\eta(L_c) - \eta(0)]}{A_s \rho_s |j_L|}} \quad (2.46)$$

De esta manera, se obtiene una expresión similar a la dada por Kreysa [54] para el espesor óptimo de lecho utilizado en electrodos tridimensionales monopolares. Comparando las ecuaciones (2.45) y (2.46) se observa que para un electrodo tridimensional bipolar trabajando bajo condiciones de corriente límite en el lado catódico, el espesor óptimo de lecho es menor al presentado en un electrodo monopolar bajo las mismas condiciones operativas. Este comportamiento está relacionado al hecho

de que la corriente de fuga incrementa la distribución de potencial al interior del electrodo. También se tiene que, dado que la ecuación cinética corresponde a un valor que no depende de la posición, este sistema de reacción no presenta distribución de corriente, sólo de potencial. La Figura 2.5 muestra la influencia de la superficie específica, densidad de corriente límite y resistividad efectiva del electrolito sobre el espesor óptimo de lecho catódico. Los valores de referencia para las gráficas son: $A_s = 64.2 \text{ cm}^{-1}$, $j_L = 40 \text{ A m}^{-2}$, $\eta(L_c) - \eta(0) = 0.5 \text{ V}$, $\rho_s = 16.22 \text{ } \Omega \text{ cm}$. En este caso, los parámetros que influyen significativamente sobre L_c son el área específica y la densidad de corriente límite.

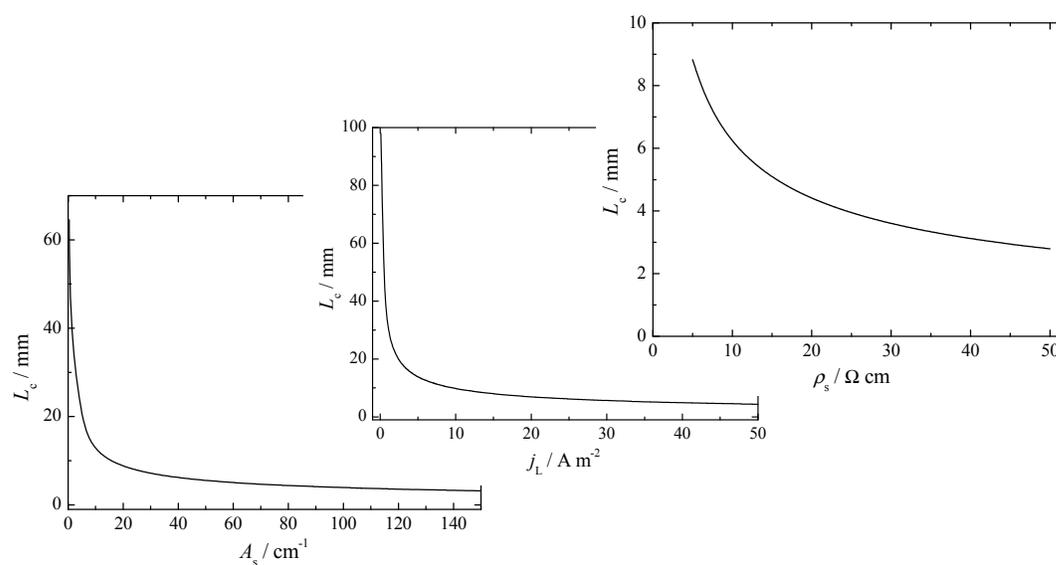


Figura 2.5. Influencia del área específica, densidad de corriente límite y resistividad efectiva del electrolito sobre el espesor óptimo de lecho catódico.

2.2) Determinación experimental

Para corroborar los resultados teóricos obtenidos con el tratamiento matemático del sistema se realizaron diversos experimentos con un reactor electroquímico en configuración “flow-by”, el cual está esquematizado en la Figura 2.6. El reactor consta de tres compartimientos; los compartimientos externos contienen a los electrodos terminales (corte transversal y vista frontal, Figura 2.7) y el intermedio al electrodo bipolar, cuyas dimensiones se ilustran en la Figura 2.8.

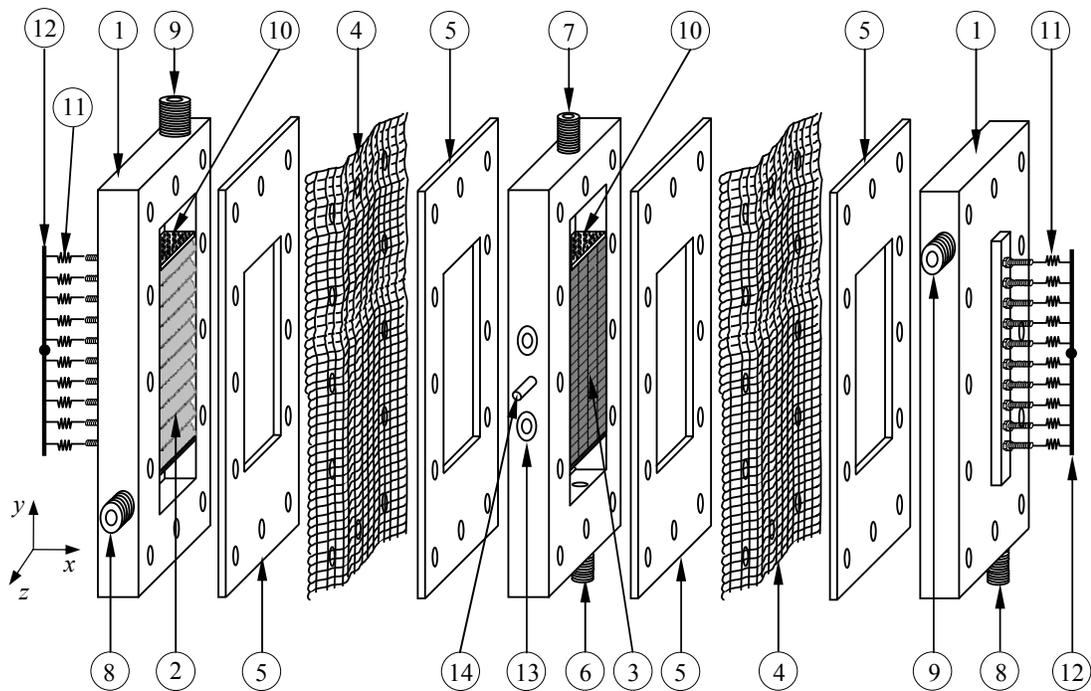


Figura 2.6. Vista extendida del reactor electroquímico con un electrodo tridimensional bipolar.

(1) Marcos de teflón, (2) electrodos terminales segmentados inclinados, (3) electrodo tridimensional bipolar, (4) membranas de intercambio catiónicas, (5) juntas de látex, (6) entrada de electrolito, (7) salida de electrolito, (8) ingreso de solución de NaOH, (9) salida de solución de NaOH, (10) placas distribuidoras de flujo, (11) resistencias calibradas, (12) conexión eléctrica de los electrodos terminales, (13) puertos para los capilares Haber-Luggin, (14) conexión eléctrica para medir el potencial del electrodo bipolar.

Los electrodos terminales fueron fabricados a partir de 10 segmentos de níquel colocados cerca del separador e inclinados 30° con respecto a la vertical para desviar los gases producidos a la parte posterior de los electrodos. Este ángulo de inclinación se encuentra en el intervalo óptimo recomendado por Kreysa y Külps [55] para electrodos que generan gases. Resistores calibrados fabricados a partir de alambres de constantán de 100 mm de largo, 1.5 mm de diámetro y con una resistencia aproximada de 0.02Ω , fueron intercalados entre la parte posterior de cada segmento y el alimentador de corriente del electrodo terminal. A través de la medición de la caída óhmica en el resistor correspondiente, es posible determinar la distribución axial de corriente en cada electrodo terminal. El área proyectada de cada segmento sobre el separador fue de 1 cm x 5 cm y el lado posterior de cada segmento fue cubierto con resina epoxídica para hacerlos no conductores. La adquisición de datos se realizó mediante un multiplexor analógico manejado por computadora. La influencia de los resistores sobre el voltaje de celda es despreciable dado sus valores bajos de resistencia.

El electrodo bipolar estaba compuesto por un apilamiento de mallas rectangulares de 5 cm x 10 cm, las cuales fueron soldadas en diversos puntos del perímetro para obtener estabilidad mecánica de la estructura y asegurar la isopotencialidad de la fase metal. La zona catódica del electrodo bipolar estuvo conformada por 31 mallas de acero inoxidable 304 (AI 304), 50 alambres por pulgada, $d = 0.177$ mm y $d_w = 0.331$ mm (determinados experimentalmente mediante un microscopio metalográfico Leica). Mientras tanto, para la región anódica se utilizaron 13 mallas de cobre, 50 alambres por pulgada, $d = 0.220$ mm y $d_w = 0.288$ mm. El valor promedio del área específica geométrica fue aproximadamente 6420 m^{-1} con una porosidad de 0.70.

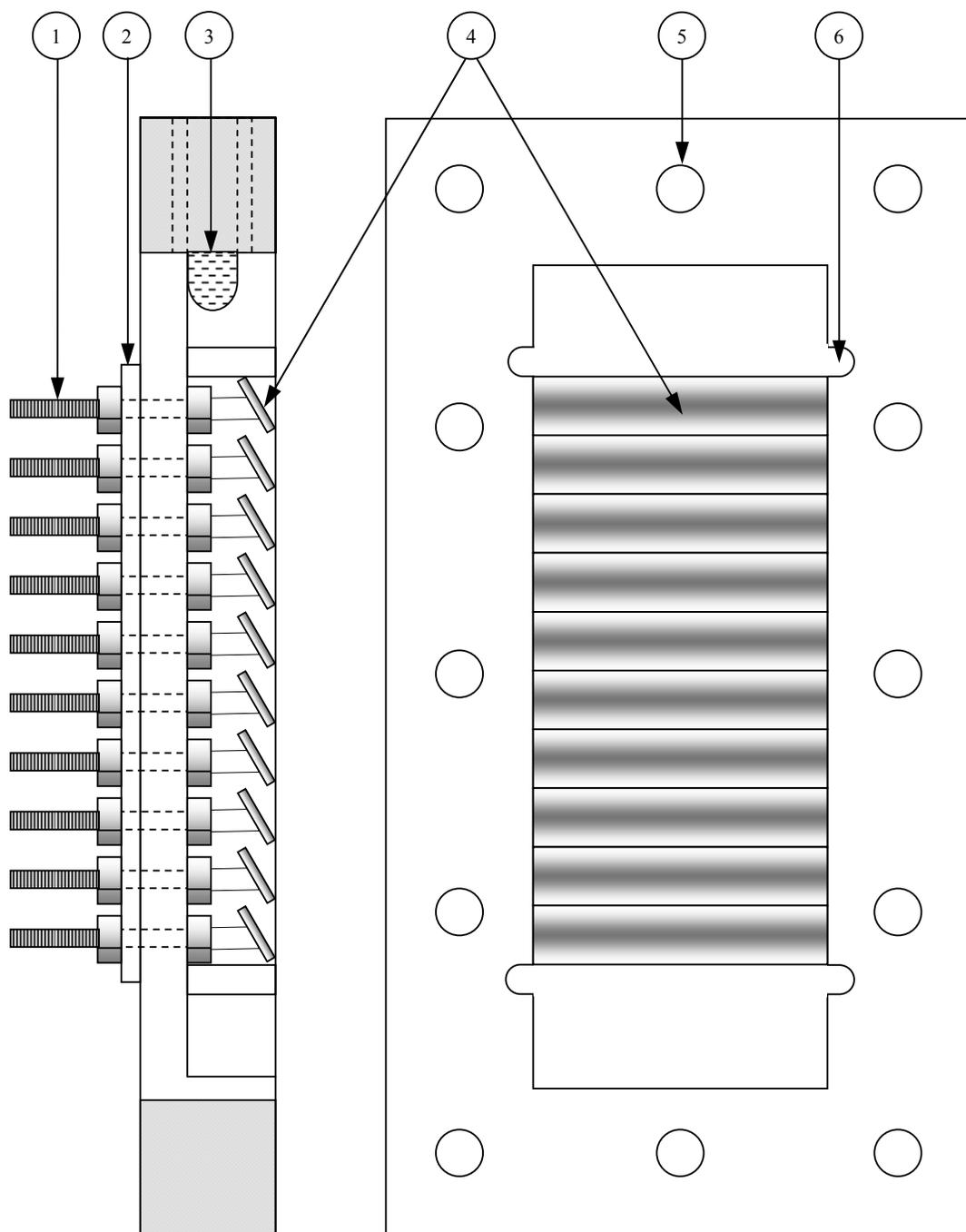


Figura 2.7. Vista lateral (izquierda) y frontal (derecha) del compartimento que contiene a los electrodos terminales. (1) Conexión eléctrica de entrada al adquirente, (2) placa de teflón, (3) salida de NaOH, (4) electrodos terminales, (5) perforaciones del marco para ensamble del reactor, (6) alojamiento de placa cribada.

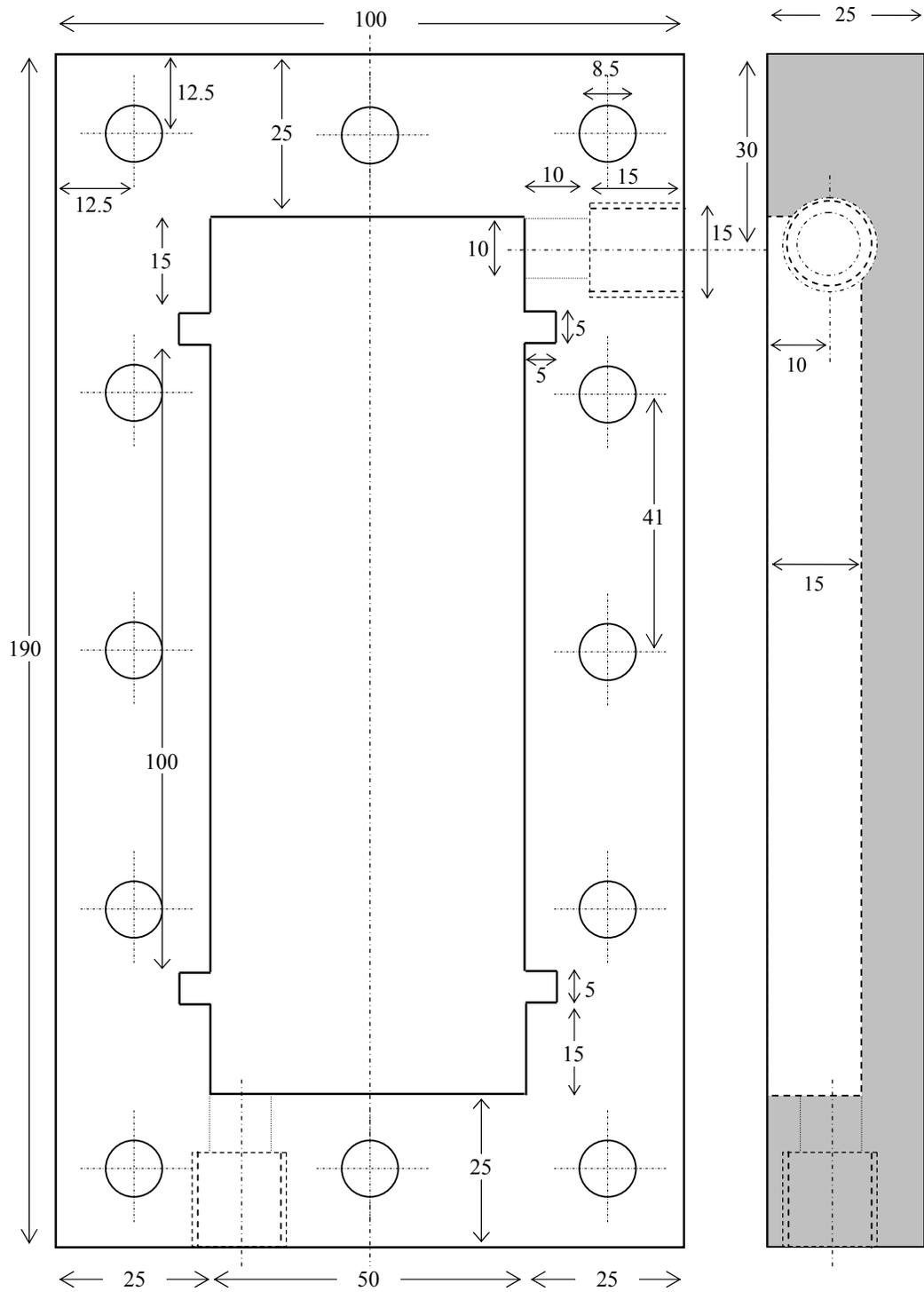


Figura 2.8. Dimensiones del marco que contiene al electrodo bipolar.

El espesor del electrodo bipolar en la dirección del flujo de corriente fue de 17 mm, estando separado de los electrodos terminales mediante membranas de intercambio catiónicas. Las mallas que conformaron el electrodo bipolar fueron desengrasadas antes de cada experimento con tricloroetileno (Cicarelli) y colocadas en ultrasonido (Cole-Parmer B5-E) para retirar cualquier residuo orgánico que pudiera encontrarse sobre la superficie de los alambres.

Debido a las características propias de la construcción de este reactor, se considera que la distribución primaria de corriente es uniforme. Además, para obtener condiciones de transporte de materia más uniformes, se colocaron placas distribuidoras de flujo, con 149 agujeros, en la entrada y salida del electrolito en cada compartimiento. El reactor fue alimentado con dos sistemas de flujo, como se muestran en las Figura 2.9 (esquema) y 2.10 (fotografía), compuestos por bomba centrífuga (Eheim 1012), bomba peristáltica (Janke & Kunkel KG E5a), caudalímetro (Rota 840516.1601), válvulas de membrana, diversas mangueras plásticas y termostato (Lauda) para mantener la temperatura en el valor deseado (30 °C). En todos los experimentos, la velocidad de flujo volumétrico que circula a través del electrodo bipolar fue de 0.36 L min⁻¹. El ingreso del electrolito a tratar se realiza por debajo del reactor, al igual que el flujo de solución de NaOH, dividido en dos vertientes antes de ingresar a los compartimientos terminales y, una vez que abandona los mismos, se unen nuevamente en un solo flujo manteniendo de este modo aproximadamente constante la concentración de la solución alcalina.

Los experimentos fueron realizados en modo galvanostático a través del uso de un potencióstato-galvanostato (Wenking HP96-10) o una fuente de corriente continua (Protek, 5 A - 60 V), utilizando dos electrodos de calomel saturado (ECS, elaborados en el PRELINE) como electrodos de referencia. Estos electrodos estaban conectados a

capilares Haber-Luggin posicionados a ambos extremos del electrodo bipolar, tomando información a partir de la solución electrolítica contenida en la parte central del marco que sostiene al electrodo bipolar midiendo, de esta manera, un valor puntual de la diferencia de potencial entre la fase metal y la fase solución en $x=0$ y $x=L$. Los electrodos de referencia utilizados eran calibrados con respecto a un electrodo de referencia interna antes de cada experimento, presentándose desviaciones con respecto al valor aceptado de ± 2 mV.

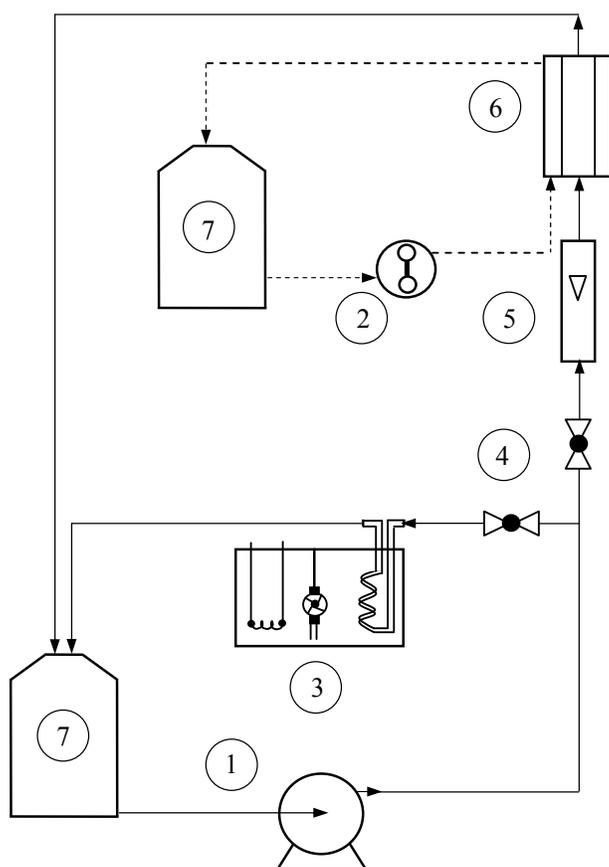


Figura 2.9. Esquema de los sistemas de circulación de electrolitos. *Línea continua:* solución que pasa a través del electrodo bipolar; *línea punteada:* solución de NaOH que ingresa en los electrodos terminales. (1) Bomba centrífuga, (2) bomba peristáltica, (3) termostato, (4) válvulas, (5) caudalímetro, (6) reactor electroquímico, (7) tanques de almacenamiento.

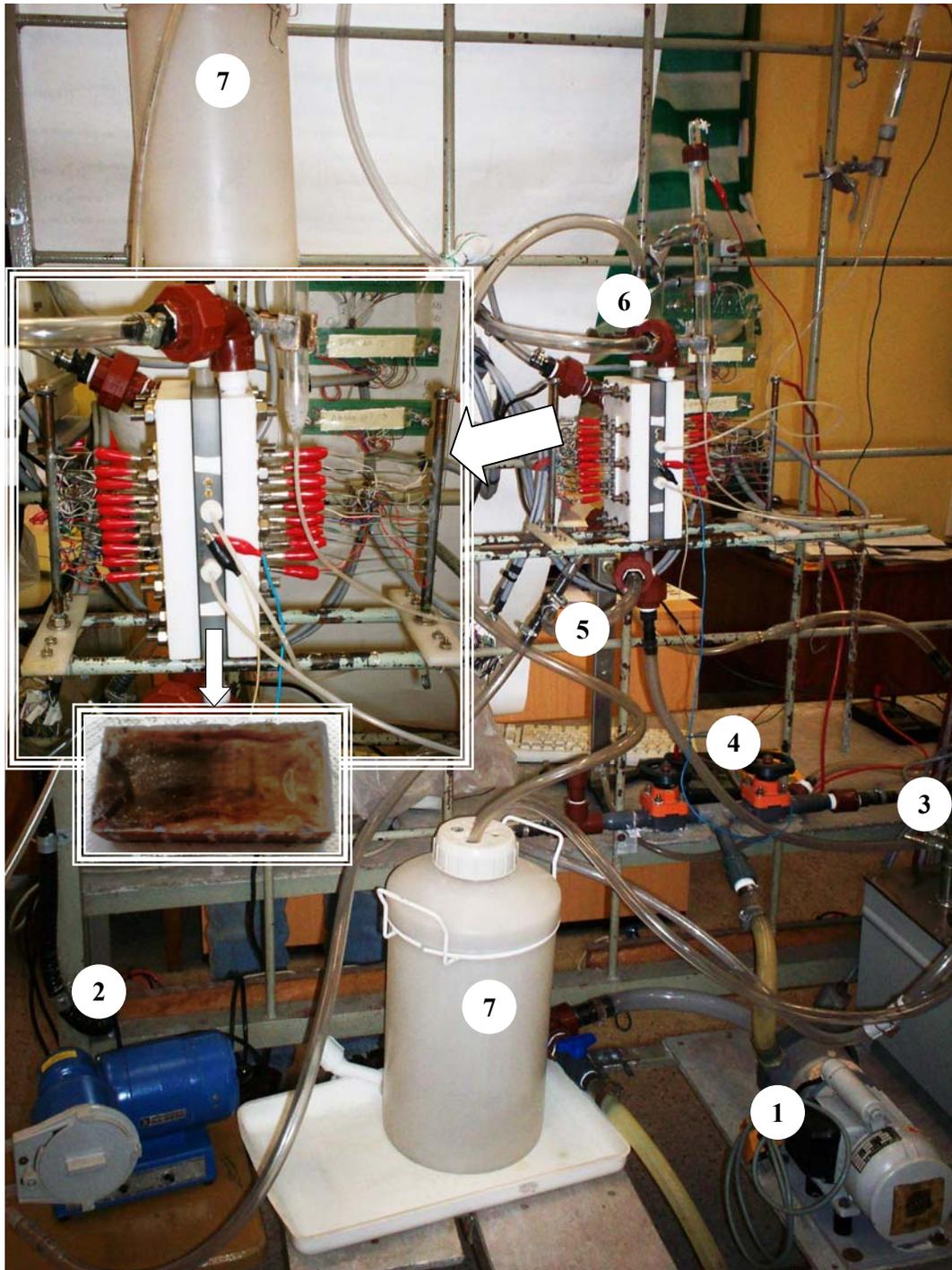


Figura 2.10. Fotografía correspondiente a los sistemas de circulación de electrolitos, siguiendo la nomenclatura de la figura anterior. Se incluyen imágenes ampliadas del reactor electroquímico y del electrodo bipolar.

La solución electrolítica en los electrodos bipolares fue 1 M Na₂SO₄ (Cicarelli) y H₂SO₄ (Cicarelli) a pH 2, con una concentración de cobre aproximada de 600 ppm, utilizándose un volumen de 6 L. Durante los experimentos se tomaron muestras de la solución contenida en el tanque de almacenamiento asociado al flujo de electrolito que egresa del electrodo bipolar a intervalos regulares, con la finalidad de determinar la concentración de cobre mediante complejometría con soluciones de sal disódica de EDTA (Cicarelli). Se utilizaron 2.5 dm³ de una solución de 1 M NaOH (Cicarelli) en los compartimientos terminales, siendo la generación de hidrógeno y la generación de oxígeno las reacciones catódica y anódica, respectivamente.

Para tener una visión realística de la disposición espacial de los diferentes equipos utilizados en las determinaciones experimentales de las distribuciones de potencial, la Figura 2.11 ilustra una representación esquemática de los dispositivos utilizados, siendo la Figura 2.12 su fotografía correspondiente.

Una vez finalizados los experimentos, el electrodo bipolar era retirado del marco central, puesto en agua destilada, lavado hasta retirar completamente el electrolito del arreglo de mallas y secado en una estufa de vacío a 40 °C. Cuando toda la humedad presente en el electrodo había sido removida, el electrodo era colocado en resina epoxídica. Posteriormente, se realizaron diversos cortes transversales en la parte central del electrodo (con respecto al largo del electrodo bipolar), los cuales fueron pulidos a terminación espejo y examinados con el microscopio metalográfico para determinar la distribución del espesor de depósito de cobre en la región catódica y la disminución del diámetro de los alambres en la zona anódica a lo largo del espesor del electrodo.

Para elucidar cómo varía el radio de un alambre en un electrodo tridimensional, se hace uso de la ley de Faraday, cuyo balance de materia dicta

$$\{\text{Masa final}\} = \{\text{Masa inicial}\} + \{\text{Masa convertida}\} \quad (2.47)$$

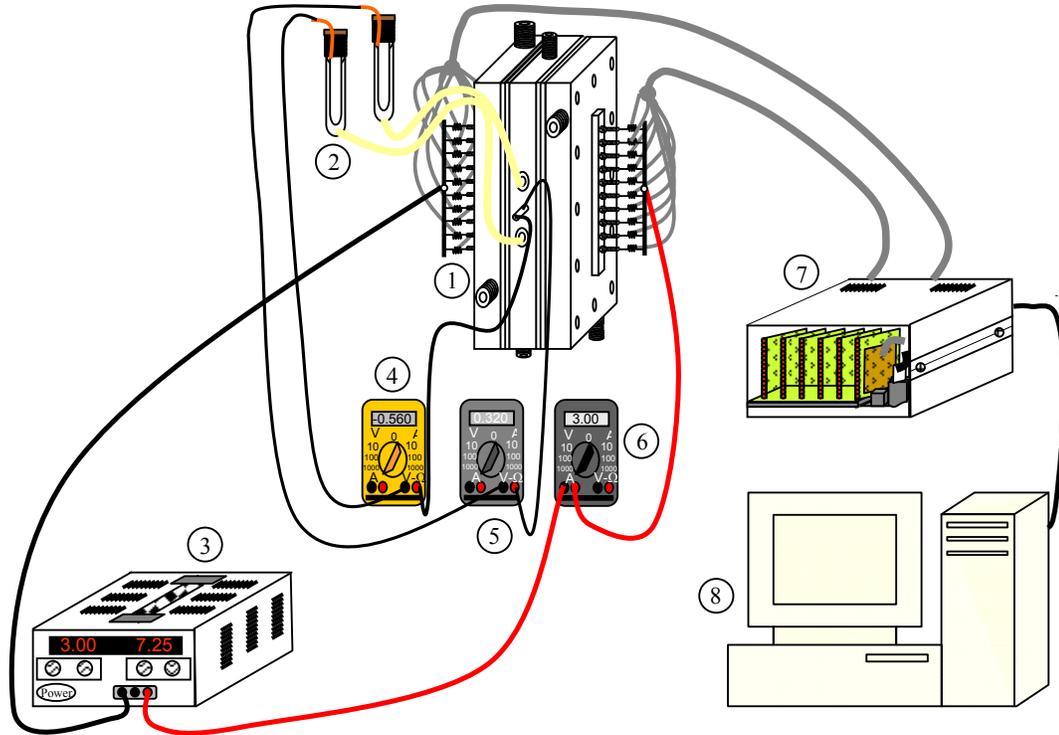


Figura 2.11. Esquema de la disposición de los equipos durante la determinación de la distribución de potencial. (1) Reactor electroquímico, (2) capilares Haber-Luggin conectados al electrodo bipolar, (3) generador de corriente continua, (4) multímetro digital conectado a la parte catódica del electrodo bipolar, (5) multímetro digital conectado a la parte anódica del electrodo bipolar, (6) multímetro digital que determina la corriente alimentada al reactor, (7) adquisidor de datos, (8) computadora.

siendo para una geometría cilíndrica (Figura 2.13)

$$\pi [r(x) \pm \Delta r(x)]^2 l \delta = \pi r^2(x) l \delta \mp \frac{M}{\nu_e F} I \Delta t \quad (2.48)$$

Definiendo un radio de alambre promedio $\overline{r(x)}$ como

$$\overline{r(x)} = \frac{[r(x) \pm \Delta r(x)] + r(x)}{2} = \frac{2r(x) \pm \Delta r(x)}{2} \quad (2.49)$$

y la funcionalidad de la velocidad de reacción promedio con respecto a la corriente como

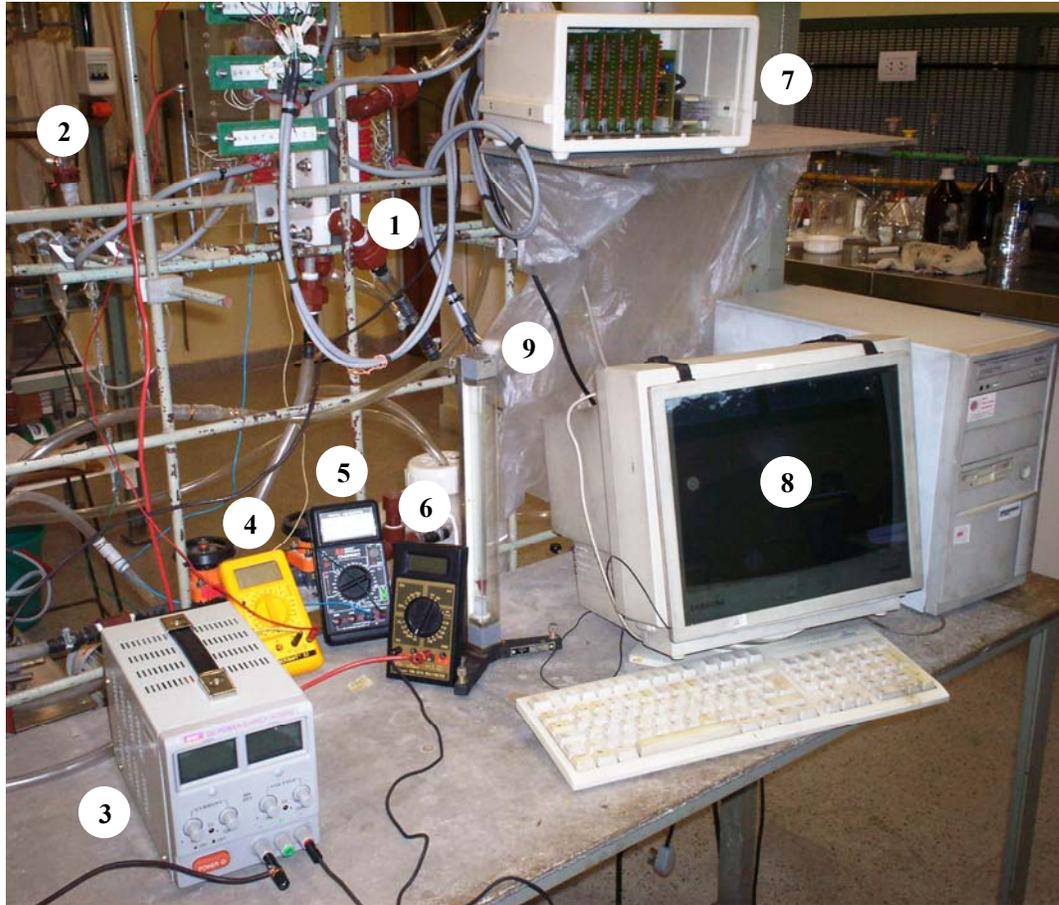


Figura 2.12. Fotografía de los dispositivos presentados anteriormente. Se sigue la misma nomenclatura de la figura anterior. Se incluye el (9) caudalímetro de los circuitos de flujo de electrolito.

$$I = 2\pi l \overline{r(x)j(x)} \quad (2.50)$$

Introduciendo las ecuaciones (2.49) y (2.50) en (2.48), evaluando y acomodando términos se llega a

$$\frac{\Delta r(x)}{\Delta t} = -\frac{M}{\nu_e F \delta} \overline{j(x)} \quad (2.51)$$

Tomando el límite de la ecuación anterior y haciendo que $\Delta t \rightarrow 0$, se obtiene la derivada del radio del alambre en función del tiempo de experimentación

$$\frac{dr(x)}{dt} = -\frac{M}{v_e F \delta} j(x) \quad (2.52)$$

Integrando la ecuación (2.52) entre $r(x)=r(x)\pm\Delta r(x)$ y $r(x)=r(x)$ para los tiempos $t=t$ y $t=0$ respectivamente, se obtiene la variación del radio del alambre mediante

$$\pm\Delta r(x) = -\frac{M}{v_e F \delta} j(x)t \quad (2.53)$$

donde se observa que, dado que $j(x)$ es negativa para reacciones catódicas y positiva para anódicas, el diámetro del alambre se tornará más grueso por la deposición del metal o más delgado por la disolución del sustrato. Experimentalmente, es posible determinar los espesores de los alambres mediante el uso de un microscopio metalográfico, y un programa de análisis y procesamiento de imágenes (ImageJ). De manera teórica, la resolución numérica del modelo matemático permite obtener la distribución de velocidades de reacción $j(x)$ y, utilizando la ecuación (2.53), se tendrán los valores de $\pm\Delta r$.

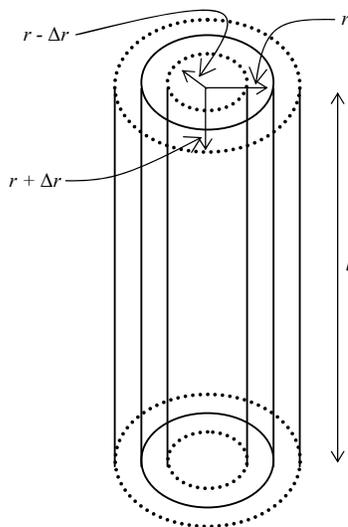


Figura 2.13. Variación del radio del alambre de un electrodo tridimensional en presencia de una reacción electroquímica que modifica la superficie.

La determinación de la variación del radio del alambre con respecto a la posición posibilita el cálculo experimental de la corriente de fuga. De esta manera, a bajos sobrepotenciales, la expresión cinética se simplifica a

$$j(x) = \frac{\frac{\nu_e F}{RT} \eta(x)}{\left(\frac{1}{j_0} + \frac{1}{|j_L|} \right) + \frac{\beta F}{RT} \frac{\eta(x)}{j_L}} \quad (2.54)$$

Tomando la primera derivada de la ecuación (2.54) evaluada en $x = L_c$, recordando que $\eta(L_c) = 0$, se tiene

$$\left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=L_c} = \frac{RT}{\nu_e F} \left(\frac{1}{j_0} + \frac{1}{|j_L|} \right) \left. \frac{dj(x)}{dx} \right|_{x=L_c} \quad (2.55)$$

Combinando las ecuaciones (2.14) y (2.55) junto con la primera derivada de la ecuación (2.53) y reacomodando términos, la corriente de fuga puede ser determinada mediante la expresión

$$I^* = -\frac{\delta}{\rho_s} \frac{RST}{Mt} \left(\frac{1}{j_0} + \frac{1}{|j_L|} \right) \left. \frac{d\Delta r(x)}{dx} \right|_{x=L_c} \quad (2.56)$$

La pendiente de la variación del espesor del alambre en $x = L_c$ se determinó a través del ajuste lineal de resultados experimentales.

Para presentar los resultados teóricos de la modelación, se considera conveniente graficar los perfiles de sobrepotencial y de densidad de corriente con respecto al espesor del electrodo bipolar de manera adimensional. Una variable adimensional puede ser definida de manera general como

$$\Xi^*(\chi) = \frac{\Xi(\chi) - \Xi(\chi = \chi_{\text{origen}})}{\Xi(\chi = \chi_{\text{borde superior o inferior}}) - \Xi(\chi = \chi_{\text{origen}})} \quad (2.57)$$

donde la letra Ξ representa la variable dependiente de la cual se desea obtener el perfil y χ es la magnitud independiente, de modo tal que $0 \leq \Xi^*(\chi) \leq 1$. Así, se proponen las siguientes variables adimensionales:

(i) Coordenada espacial adimensional

$$x^* = \frac{\bar{x}(x=x) - \bar{x}(x=0)}{\bar{x}(x=L) - \bar{x}(x=0)} = \frac{x-0}{L-0} = \frac{x}{L} \quad (2.58)$$

(ii) Sobrepotencial adimensional

$$\eta^*(x) = \frac{\eta(x=x) - \eta(x=0)}{\eta(x=L) - \eta(x=0)} = \frac{\eta(x) - \eta(0)}{\eta(L) - \eta(0)} \quad (2.59)$$

(iii) Densidad de corriente adimensional

$$j^*(x) = \frac{j(x=x) - j(x=0)}{j(x=L) - j(x=0)} = \frac{j(x) - j(0)}{j(L) - j(0)} \quad (2.60)$$

Operando algebraicamente con las expresiones simplificadas de las relaciones densidad de corriente-sobrepotencial, se obtienen los perfiles adimensionales de η y j , cuyas relaciones se encuentran resumidas en la Tabla 2.2.

Para obtener los valores de sobrepotencial y densidad de corriente para cada malla que conforma el electrodo bipolar, se requiere establecer una estrategia matemática que considere los valores de j y η como un valor promedio localizado en el centro de cada alambre, como se muestra en la Figura 2.14. Además, dado que el valor de los diámetros de los alambres de las mallas de los sectores catódico y anódico del electrodo bipolar fueron determinados mediante microscopia y que la compactación de las mallas al momento de armar el electrodo puede modificar la distancia entre alambres adyacentes, se calcula dicha distancia para el lado catódico como

$$d_{w,c} = \frac{L_c - N_c d_c}{N_c - 1} \quad (2.61)$$

y para la región anódica

$$d_{w,a} = \frac{L_a - N_a d_a}{N_a - 1} \quad (2.62)$$

Los valores calculados fueron: 0.192 mm (acero inoxidable) y 0.241 mm (cobre).

Modelo	$\eta(x)$	$j(x)$	$\eta^*(x)$	$j^*(x)$
Aproximación lineal	$\eta(0) \frac{\sinh\left[\Omega\left(\frac{L}{2}-x\right)\right]}{\sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)}$	$\frac{\nu_e F}{RT} j_L \eta(x)$	$\frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\sinh\left[\frac{\Omega L}{2}(1-2x^*)\right]}{\sinh\left(\frac{\Omega L}{2}\right)} \right\}$	$\eta^*(x)$
Lecho inerte	$\eta(0) \left(1 - \frac{2x}{L}\right)$	$\frac{\nu_e F}{RT} j_L \eta(x)$	x^*	$\eta^*(x)$
Sección catódica a j_L	$\eta(0) + \rho_s \frac{I}{S} x - A_s j_L \rho_s \frac{x^2}{2}$	j_L	$\frac{I}{S} x^* - A_s j_L \frac{L}{2} (x^*)^2$ $\frac{I}{S} - A_s j_L \frac{L}{2}$	0
General	Solución numérica de las ecuaciones (2.7)-(2.9)	$\frac{\exp\left[\frac{\nu_e F}{RT} \eta(x)\right] - 1}{\exp\left[\frac{\beta F}{RT} \eta(x)\right] / j_0 + 1/j_L}$	$\frac{\eta(x) - \eta(0)}{\eta(L) - \eta(0)}$	$\frac{j(x) - j(0)}{j(L) - j(0)}$

Tabla 2.2. Expresiones de los perfiles adimensionales de sobrepotencial y densidad de corriente.

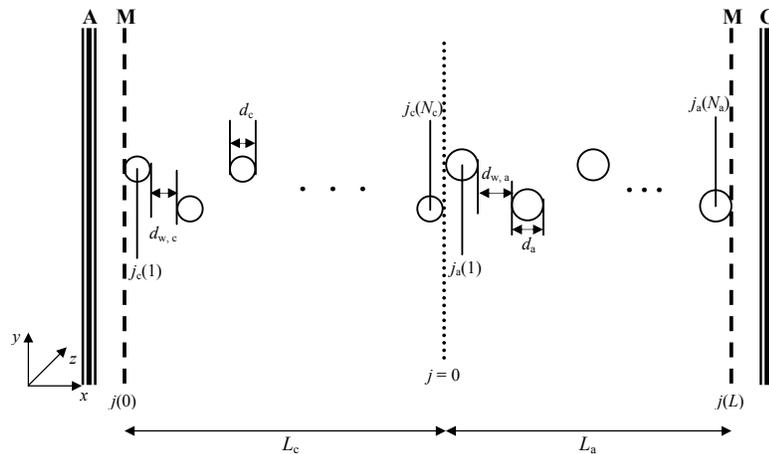


Figura 2.14. Situación idealizada de la variación de la densidad de corriente con respecto al espesor del electrodo bipolar. El subíndice “c” indica que los variables pertenecen a las mallas de acero inoxidable 304, mientras que “a” a las mallas de cobre.

2.3) Análisis y discusión de resultados

Para evaluar el desempeño de la configuración de reactor propuesta en esta tesis, se realizaron experimentos variando diferentes condiciones de operación (corriente aplicada a los electrodos terminales, tiempo de experimentación). La Tabla 2.3 resume los resultados obtenidos a diferentes condiciones, en donde se observa una buena concordancia entre los valores teóricos y los datos experimentales del espesor de la parte catódica del electrodo bipolar, L_c . También es posible reconocer que las fracciones teóricas de corriente parásita con respecto a la corriente total concuerdan satisfactoriamente con los valores estimados a partir de los resultados experimentales.

I (A)	t (min)	$\overline{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ (ppm)	$L_c _{\text{exp}}$ (mm)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	$\psi _{\text{exp}}$ (%)	$\psi _{\text{teo}}$ (%)
2	360	617	12	11.56	5.89	5.75
2.5	180	580	12	11.79	3.81	5.39
3	180	588	12	12.06	8.29	5.53

Tabla 2.3. Resumen de resultados experimentales.

Uno de los aspectos del diseño del reactor electroquímico que se desea conocer en las determinaciones experimentales es la uniformidad de la distribución de corriente en los electrodos terminales en el sentido del flujo de electrolito, ya que ésta influye significativamente en las distribuciones de corriente y potencial en el electrodo bipolar. Así, se obtuvieron los perfiles de corriente aplicada en función de la longitud de reactor, cuyos resultados se ilustran en la Figura 2.15. La barra vertical representa el error estándar del promedio.

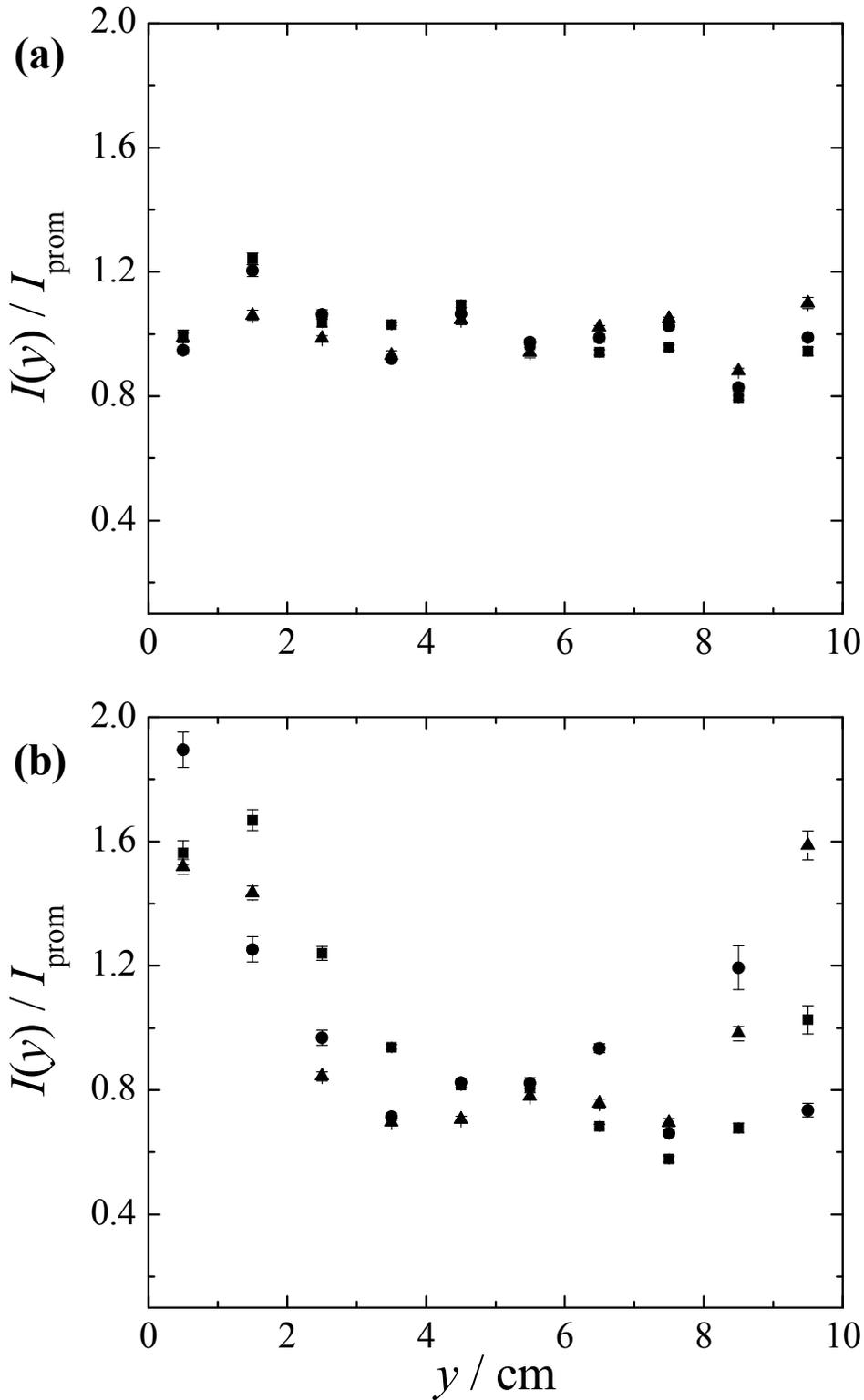


Figura 2.15. Corriente de los electrodos terminales en función de la posición axial y . **(a)** Ánodo terminal; **(b)** cátodo terminal. \blacksquare : $I = 2.0 \text{ A}$; \bullet : $I = 2.5 \text{ A}$; \blacktriangle : $I = 3.0 \text{ A}$.

Se observa que, a pesar del arreglo simétrico del reactor, la distribución de corriente del ánodo terminal es más uniforme que la del cátodo terminal, para el cual se detecta un cambio abrupto de corriente, principalmente, en la región de entrada del reactor. Este comportamiento puede ser atribuido a la reacción anódica que tiene lugar en el electrodo bipolar dado que la resistencia de polarización para la disolución de cobre disminuye drásticamente con el aumento de corriente. De esta manera, la disolución de cobre se favorece en la región de entrada en donde la concentración del ión cúprico es menor. A continuación, se tomaron diversas micrografías de secciones transversales de los alambres (Figura 2.16), con una magnificación de $\times 100$, del electrodo tridimensional bipolar para ilustrar la dependencia de la morfología del depósito con la posición, en las coordenadas x y z .

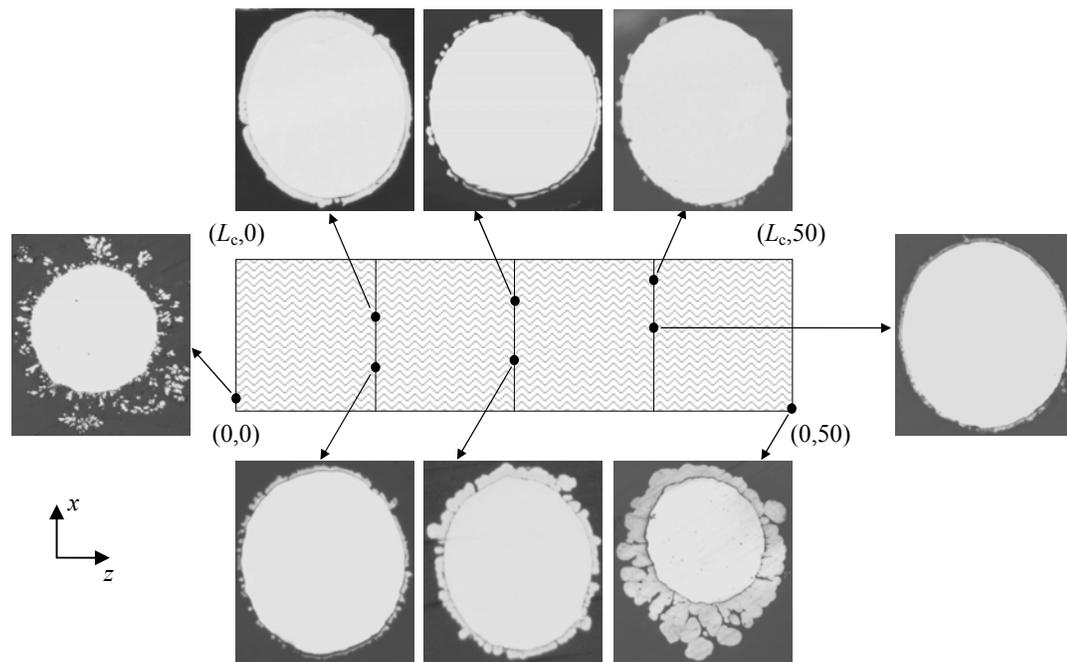


Figura 2.16. Morfología de los depósitos en función de la posición en el área transversal para el lado catódico del electrodo tridimensional bipolar. $I = 2$ A, $t = 360$ min, $y \approx 50$ mm. Dimensiones de las coordenadas x y z en mm. Magnificación $\times 100$.

Los depósitos obtenidos cercanos al ánodo terminal tienen características dendríticas; aquellos electrodepositados en la parte central son nodulares, mientras que los observados en la región más lejana con respecto al ánodo terminal tienen una naturaleza más compacta, dado que en esta zona se presentan los valores menores de sobrepotencial. Como se esperaba, conforme la corriente aumenta se presentan depósitos más dendríticos.

La Figura 2.17 ilustra el espesor catódico en función de la coordenada z , ancho del electrodo, en donde se observa que la deposición de cobre es menor en los bordes del electrodo debido a las diferentes condiciones hidrodinámicas en el interior del electrodo bipolar.

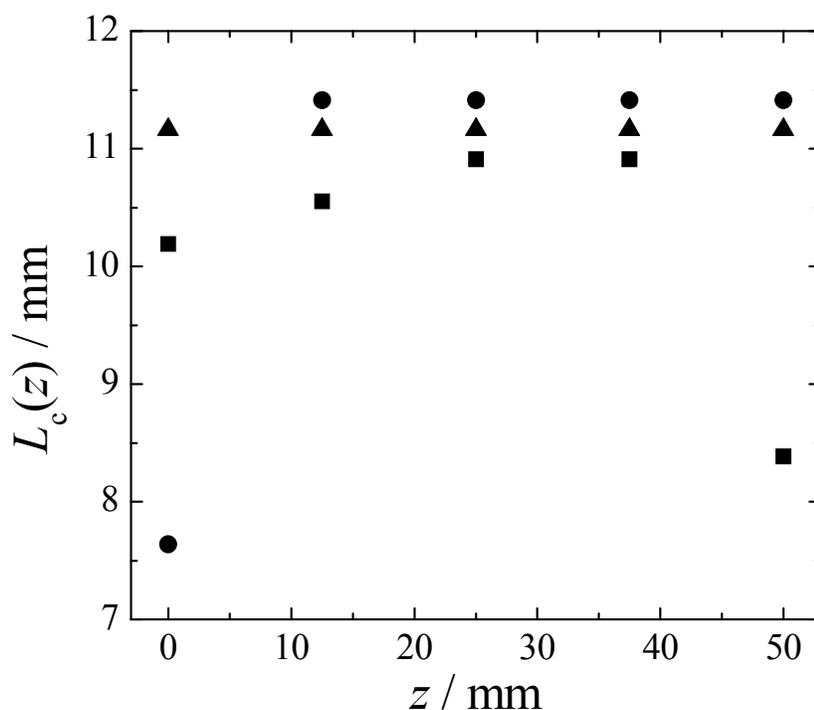


Figura 2.17. Espesor catódico en función de la posición con respecto al ancho del electrodo.

Los símbolos están acordes a la leyenda de la Figura 2.15.

De manera general, los depósitos muestran un espesor similar en todo el perímetro de un alambre. Sin embargo, algunas situaciones anormales fueron

observadas en la intersección de dos alambres, en donde, debido al efecto pantalla, el espesor del depósito es menor en la región de contacto de los alambres (Figura 2.18a). Por otro lado, en la parte anódica del electrodo bipolar, no se encontró una alta uniformidad en la disolución de cobre (Figura 2.18b).

Posteriormente, se procedió a obtener la variación del cambio de radio de los alambres de las mallas que conforman el electrodo bipolar con respecto al espesor del electrodo, tomando como punto de medida el centro del electrodo, es decir, $y \approx 50$ mm. Para un experimento típico, los resultados se muestran en la Figura 2.19; cada punto es el valor promedio del cambio de radio en cinco posiciones diferentes tomadas en el ancho del electrodo, a saber: en ambos bordes, en el centro y en las partes intermedias entre ellos. Debido a la anisotropía del electrodo tridimensional, la distribución de Δr depende de los valores de z . Sin embargo, la misma tendencia se observó en todos los casos. Se obtuvieron ajustes satisfactorios entre los resultados experimentales y teóricos en el centro de la región catódica del electrodo bipolar. La medición del espesor del depósito cerca del ánodo terminal es insegura debido a la naturaleza dendrítica de los depósitos; además, los espesores de los depósitos son pequeños en la zona de bajos sobrepotenciales catódicos. Una alta dispersión de los datos experimentales se observa en la parte anódica del electrodo bipolar dada la disolución no uniforme del cobre. La figura insertada en el gráfico de distribución del cambio de radio de los alambres con respecto al espesor del electrodo tridimensional muestra la región catódica a bajos sobrepotenciales, cuya pendiente se utiliza en la ecuación (2.56) para estimar la corriente de fuga en el interior del electrodo bipolar.

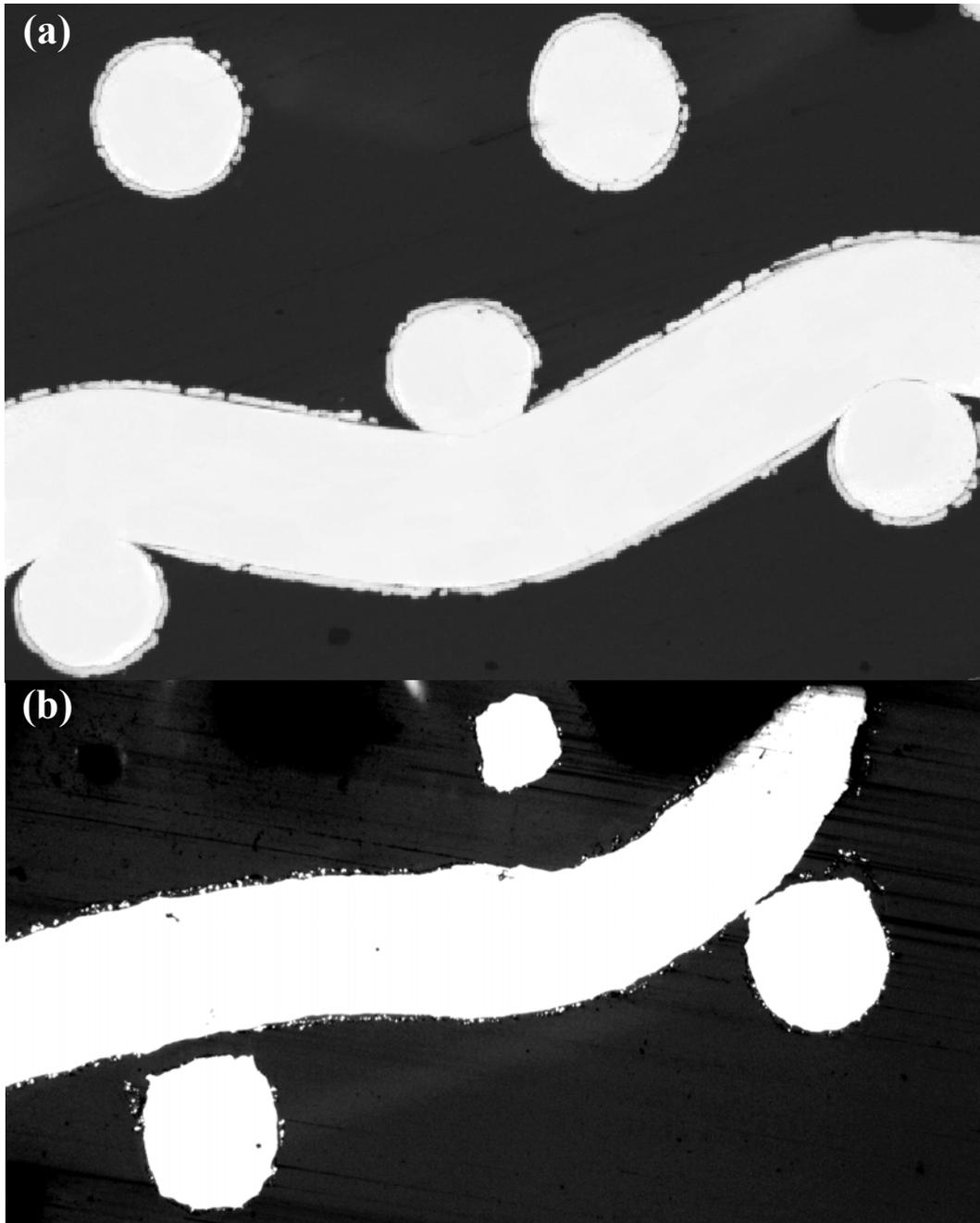


Figura 2.18. Situaciones presentadas en la deposición-disolución de cobre en el interior de las mallas de acero inoxidable 304. **(a)** Deposición anormal de cobre en la intersección de dos alambres, indicando efecto pantalla. **(b)** Disolución no uniforme de los alambres de las mallas de cobre que conforman el lado anódico del electrodo bipolar.

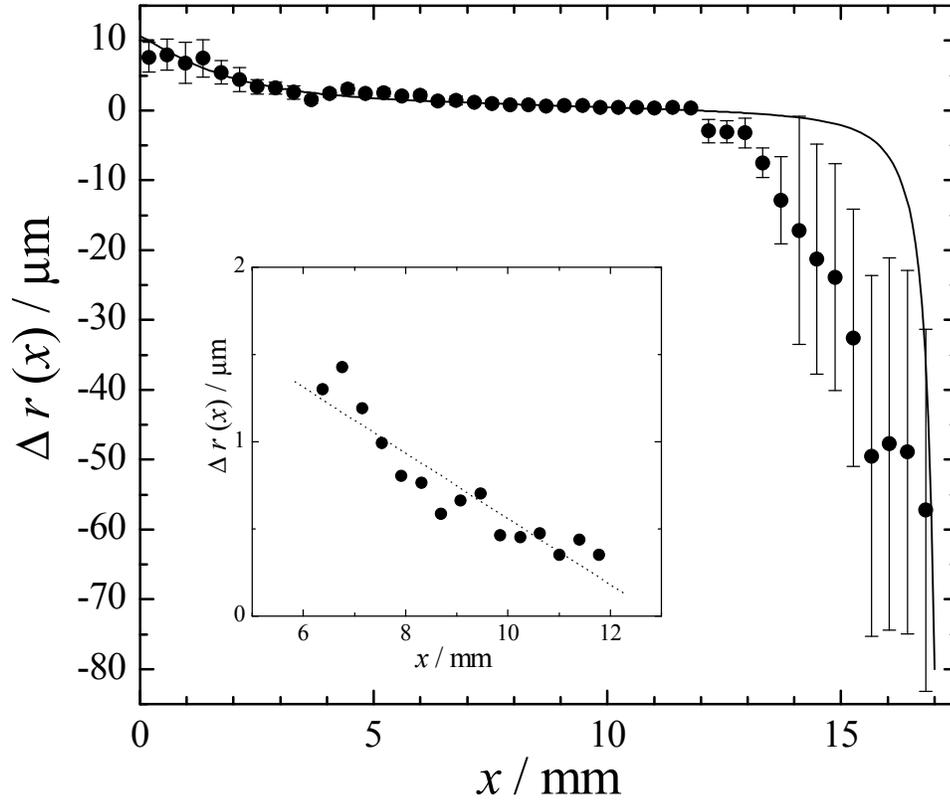


Figura 2.19. Valores promedio del cambio de radio del alambre en función de la coordenada x para $y \approx 50$ mm, $I = 2.5$ A. *Barras verticales:* error estándar del promedio. *Línea continua:* predicción teórica. Figura insertada: ampliación de la región catódica a bajos sobrepotenciales. *Línea punteada:* correlación lineal.

En algunos experimentos, se observó una alta discrepancia entre los valores de sobrepotencial teórico y experimental a ambos lados del electrodo bipolar. Esto puede ser explicado tomando en cuenta que en primer lugar, los valores experimentales fueron medidos en un solo punto en la periferia del electrodo y en segundo término, el electrodo bipolar presenta una variación importante del sobrepotencial con la posición, principalmente en la región anódica. La Tabla 2.4 muestra un comparativo entre los valores teóricos y experimentales de sobrepotencial en ambos extremos del electrodo bipolar.

I (A)	$\overline{\eta(0)} _{\text{exp}}$ (V)	$\overline{\eta(0)} _{\text{teo}}$ (V)	$\overline{\eta(L)} _{\text{exp}}$ (V)	$\overline{\eta(L)} _{\text{teo}}$ (V)
2	-0.605	-0.213	0.362	0.082
2.5	-0.540	-0.264	0.643	0.075
3	-0.639	-0.309	0.353	0.069

Tabla 2.4. Comparativo de valores teóricos y experimentales de sobrepotenciales en los extremos del electrodo tridimensional bipolar.

Los perfiles adimensionales teóricos de densidad de corriente y sobrepotencial se ilustran en la Figura 2.20. Se tienen comportamientos similares para los tres experimentos, lo que sugiere un desempeño similar de estas configuraciones de reactor para los valores de corriente total aplicada. También se observa una marcada distribución de corriente y potencial en los extremos del electrodo bipolar.

Una vez determinada la buena capacidad predictiva del modelo de reactor, se procedió a realizar el estudio de la variación teórica de la corriente de fuga con respecto a la corriente total aplicada, con la finalidad de establecer condiciones de operación adecuadas para obtener el mejor desempeño posible de este tipo de reactores, cuya principal desventaja, como se ha mostrado en el apartado de bibliografía, es la presencia de corriente parásita. En la Figura 2.21 se informan los valores teóricos de ψ en función de la corriente total. La disminución de ψ puede ser explicada considerando que en un reactor bipolar existen 2 caminos para el flujo de corriente: (i) el patrón faradaico, en donde la corriente fluye a través del electrodo bipolar y (ii) el camino de by-pass, en donde la corriente fluye únicamente a través del electrolito. El primero depende de la resistencia a la polarización y el segundo de la resistencia electrolítica en el interior del electrodo. Cuando la corriente aumenta, también lo hace la resistencia a la polarización, por lo que la corriente de fuga se ve favorecida. Sin embargo, el incremento de corriente

faradaica es mayor que la de fuga, por lo que ψ disminuye al aumentar I . El comportamiento contrario se observa a bajas corrientes.

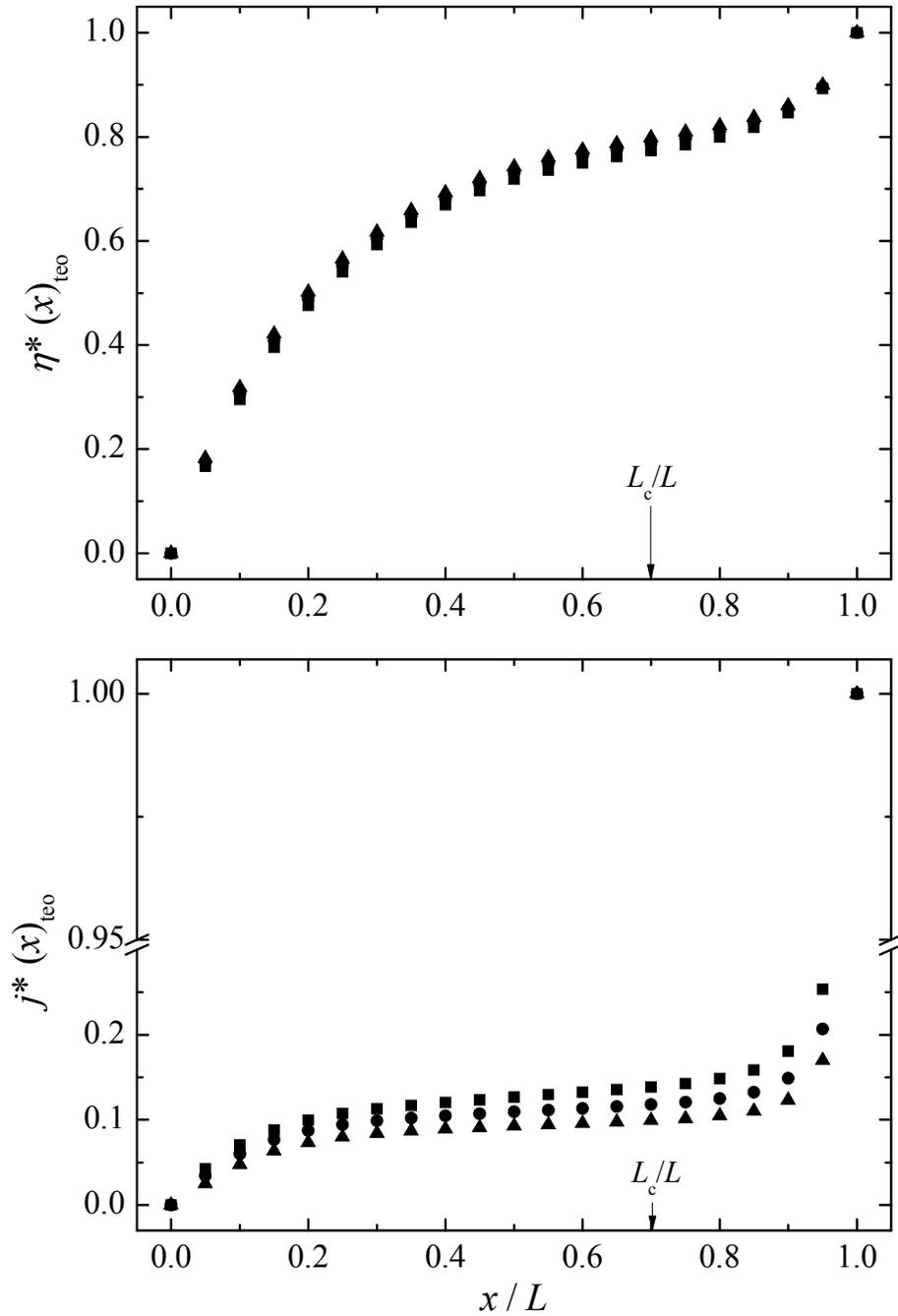


Figura 2.20. Perfiles adimensionales teóricos del sobrepotencial y de la densidad de corriente en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. ■: $I = 2$ A; ●: $I = 2.5$ A; ▲: $I = 3$ A.

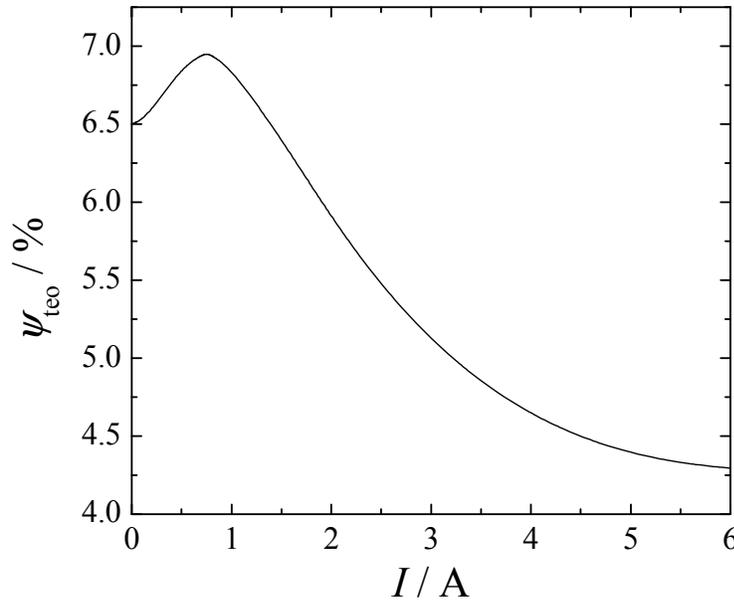


Figura 2.21. Fracción de corriente de fuga teórica en función de la corriente total. Cinética: control mixto. Los parámetros corresponden a los mostrados en la Tabla 2.1. $A_s = 6420 \text{ m}^2$, $\varepsilon = 0.7$, $C = 600 \text{ ppm}$, $Q = 0.36 \text{ L min}^{-1}$, $L = 17 \text{ mm}$.

Por otro lado, se realizaron diversas simulaciones del modelo matemático con el objetivo de observar la influencia de diferentes parámetros de operación del sistema sobre el desempeño del electrodo tridimensional bipolar, en términos de rendimiento de corriente y valores de corriente parásita. En estas instancias, se analizó el efecto de la concentración de cobre en solución al ingresar al reactor, la variación del flujo de electrolito (en base a la obtención de tiempos de residencia aceptables) y la influencia del espesor del electrodo bipolar. Los valores de los parámetros tomados como referencia en las simulaciones fueron: $I = 3 \text{ A}$, $L = 17 \text{ mm}$, $Q = 0.36 \text{ L min}^{-1}$, $C = 600 \text{ ppm}$, $e_c = L_c = 12 \text{ mm}$; demás parámetros geométricos, cinéticos y fisicoquímicos se encuentran en la Tabla 2.1 y en la leyenda de la Figura 2.21. En esta tesis e_c representa el espesor ocupado por las mallas de acero inoxidable 304.

El interés de estudiar el efecto de la concentración de cobre proviene de probar la capacidad de la configuración del reactor electroquímico propuesto para procesar

efluentes con un intervalo amplio de concentración. Dado los bajos valores de las mismas, se requiere un diseño adecuado para minimizar los inconvenientes provocados por la presencia de corriente parásita entre celdas vecinas. Por otro lado, debido a la existencia de una reacción electroquímica controlada por transporte de materia, se considera importante analizar el comportamiento del electrodo tridimensional ante variaciones de velocidad de flujo de electrolito. Aunado a lo anterior, se ha observado en los resultados mostrados anteriormente que el valor del espesor necesario para llevar a cabo la deposición de cobre a partir del electrolito se ha mantenido prácticamente inalterado ante el cambio de corriente aplicada. Por ello, es interesante estudiar si es posible obtener rendimientos de corriente similares utilizando menores espesores de electrodo bipolar. En este caso en particular, se mantuvo la misma relación e_c/L utilizada en los cálculos de la Figura 2.21, es decir, las mallas de acero inoxidable ocupan aproximadamente 70% del electrodo tridimensional, mientras que las de cobre ocupan el 30% restante.

Primeramente, se analizó el efecto de la concentración de cobre sobre el desempeño del reactor. Los resultados obtenidos para cuatro diferentes concentraciones típicas encontradas en efluentes diluidos se muestran en la Tabla 2.6. Como se observa, el valor de corriente utilizada se considera adecuado para tratar soluciones con una concentración de iones cúprico por encima de 100 ppm, ya que el potencial de electrodo para $x = 0$ sugiere que se favorecería la generación de hidrógeno sobre la deposición de cobre. Conforme aumenta la concentración, se tienen valores bajos de corriente parásita, volviéndose una alternativa interesante para el tratamiento de efluentes a partir de soluciones medianamente diluidas. La Figura 2.22 ilustra los perfiles adimensionales de densidad de corriente y de sobrepotencial en función de la coordenada espacial adimensional x^* para la situación descrita en la Tabla 2.6.

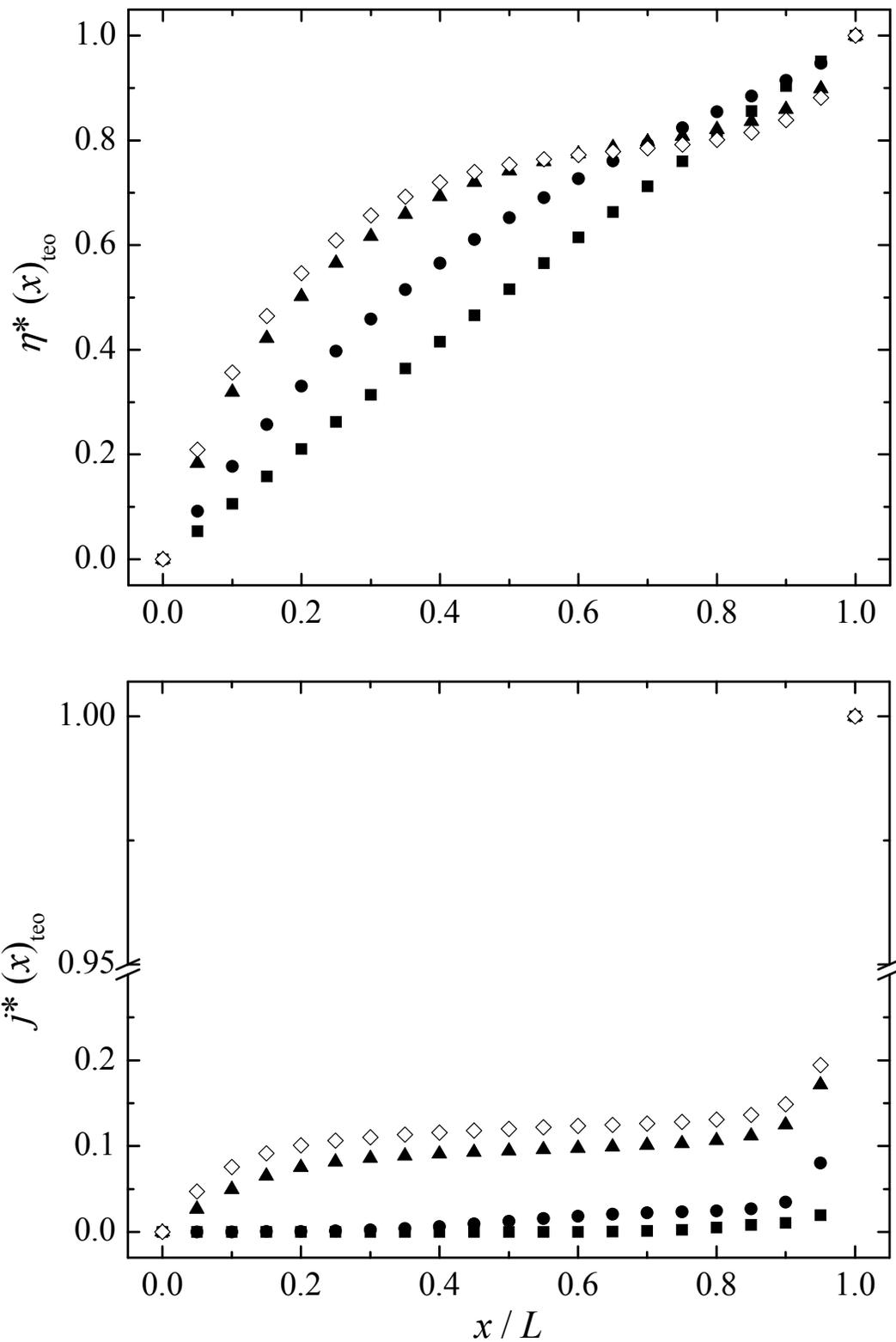


Figura 2.22. Perfiles adimensionales teóricos del sobrepotencial (superior) y de la densidad de corriente (inferior) en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. \blacksquare : $C = 10$ ppm; \bullet : $C = 100$ ppm; \blacktriangle : $C = 600$ ppm; \diamond : $C = 1000$ ppm.

Se observa que el perfil adimensional de sobrepotencial para $C = 10$ ppm es lineal, lo cual indica que toda la parte catódica del electrodo bipolar se encuentra trabajando bajo corriente límite. Conforme aumenta la concentración del ión cúprico, el perfil se torna de carácter hiperbólico hasta alcanzar un comportamiento similar para valores altos de concentración. En cuanto a la distribución de velocidad de reacción, se observa que el aumento de concentración modifica la distribución de corriente en el interior del reactor, provocando que sectores de la zona catódica del electrodo bipolar trabajen a densidades de corriente sub-límite. También es notorio resaltar que, dado que la disolución de cobre está mayoritariamente controlada por la transferencia de carga, existe un aumento abrupto de la corriente en la cara del electrodo enfrentada al cátodo terminal.

$\overline{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ (ppm)	$\overline{\eta(0)} _{\text{teo}}$ (V)	$\overline{\eta(L)} _{\text{teo}}$ (V)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	$e_c / L_c _{\text{teo}}$	ψ (%)
10	-1.445	0.107	15.79	0.76	89.26
100	-0.771	0.100	14.46	0.83	31.56
600	-0.311	0.079	11.97	1.00	5.08
1000	-0.257	0.072	11.28	1.06	2.43

Tabla 2.6. Efecto de la concentración de cobre sobre el desempeño del reactor electroquímico.

Como se ha mencionado anteriormente, otro de los aspectos de operación que merece ser analizado es el cambio de velocidad volumétrica de flujo de electrolito que ingresa en el compartimiento bipolar, dado que se están tratando soluciones que podrían presentar sistemas con control por transporte de materia o control mixto, propios de efluentes diluidos. En la Tabla 2.7 se presentan los resultados obtenidos mediante simulaciones del sistema para diferentes caudales. De acuerdo a los datos mostrados, se observa que el cambio de Q tiene una influencia mínima en los valores de fracción de

corriente parásita, así como en la distancia máxima a la cual se lleva a cabo la deposición de cobre. Además, se tienen valores similares de sobrepotencial en $x = L$, lo cual indica que la disolución de cobre no se ve afectada por el aumento de caudal. Con respecto al sobrepotencial en el borde del electrodo bipolar enfrentado al ánodo terminal, se obtienen valores menores de η al aumentar Q , lo cual podría favorecer la presencia de depósitos más compactos en lugar de los dendríticos. Además, las distribuciones de corriente y potencial están afectadas ligeramente para el intervalo de caudales analizados (Figura 2.23).

Q (L min ⁻¹)	$\overline{\eta(0)} _{\text{teo}}$ (V)	$\overline{\eta(L)} _{\text{teo}}$ (V)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	$e_c / L_c _{\text{teo}}$	ψ (%)
0.036	-0.481	0.079	13.15	0.91	9.58
0.36	-0.311	0.079	11.97	1.00	5.08
1.18	-0.281	0.079	11.73	1.02	4.47
3.6	-0.267	0.078	11.60	1.03	4.18

Tabla 2.7. Resultados teóricos obtenidos para la variación de la velocidad volumétrica de flujo sobre el rendimiento del reactor.

Finalmente, se analizó la influencia del espesor adoptado para el electrodo bipolar sobre las distribuciones de corriente y potencial en el interior del reactor. La Tabla 2.8 presenta los resultados teóricos obtenidos, mientras que la Figura 2.24 ilustra sus correspondientes distribuciones adimensionales. Se observa que el espesor del electrodo bipolar influye significativamente sobre los valores de corriente parásita: un aumento del 600% de espesor logra disminuir dos órdenes de magnitud la corriente de by-pass, aproximadamente. Con respecto a la distribución de corriente, se tiene que el aumento de L uniformiza las velocidades de reacción en el interior del electrodo.

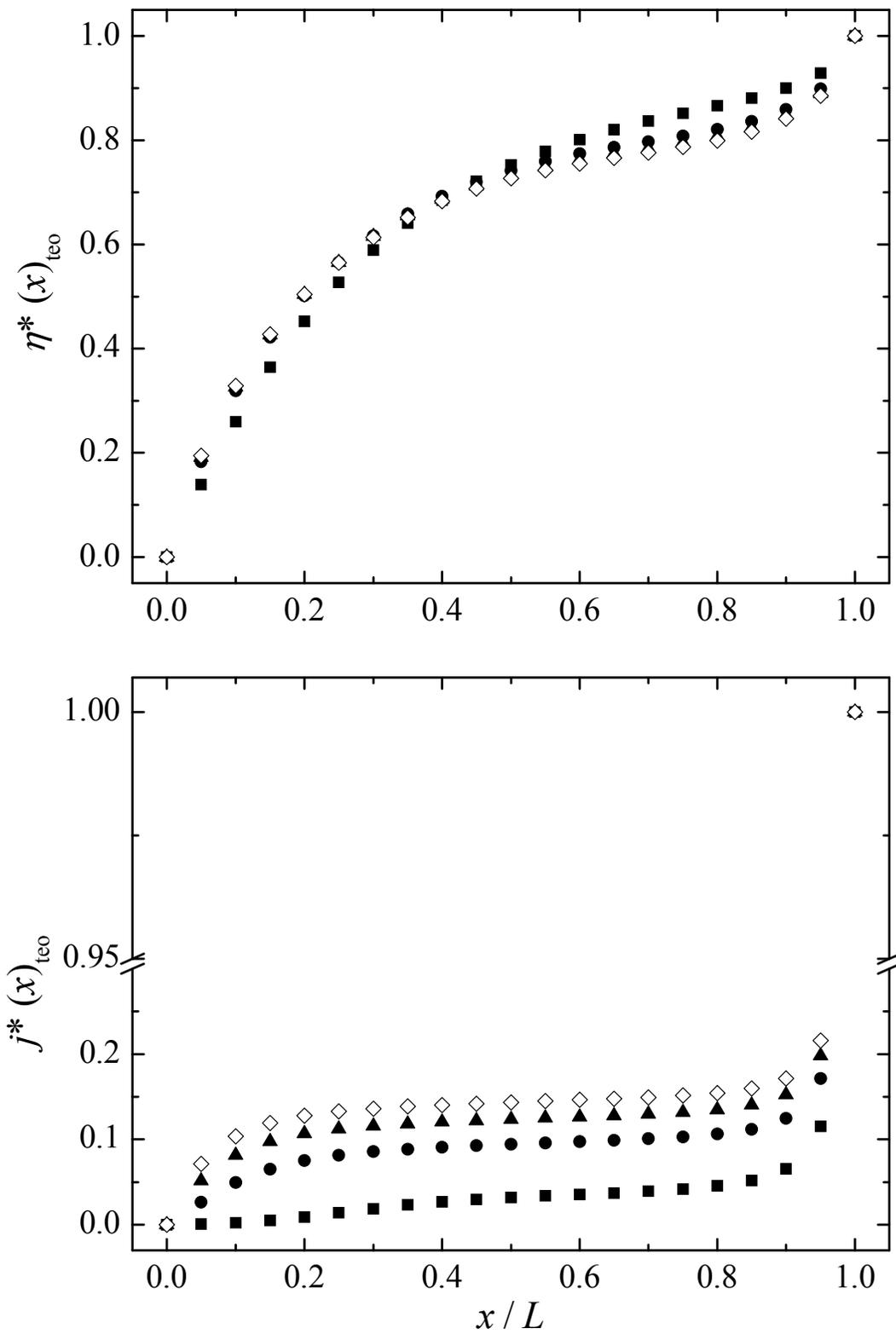


Figura 2.23. Perfiles adimensionales teóricos del sobrepotencial (superior) y de la densidad de corriente (inferior) en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. ■: $Q = 0.036 \text{ L min}^{-1}$; ●: $Q = 0.36 \text{ L min}^{-1}$; ▲: $Q = 1.18 \text{ L min}^{-1}$; ◇: $Q = 3.36 \text{ L min}^{-1}$.

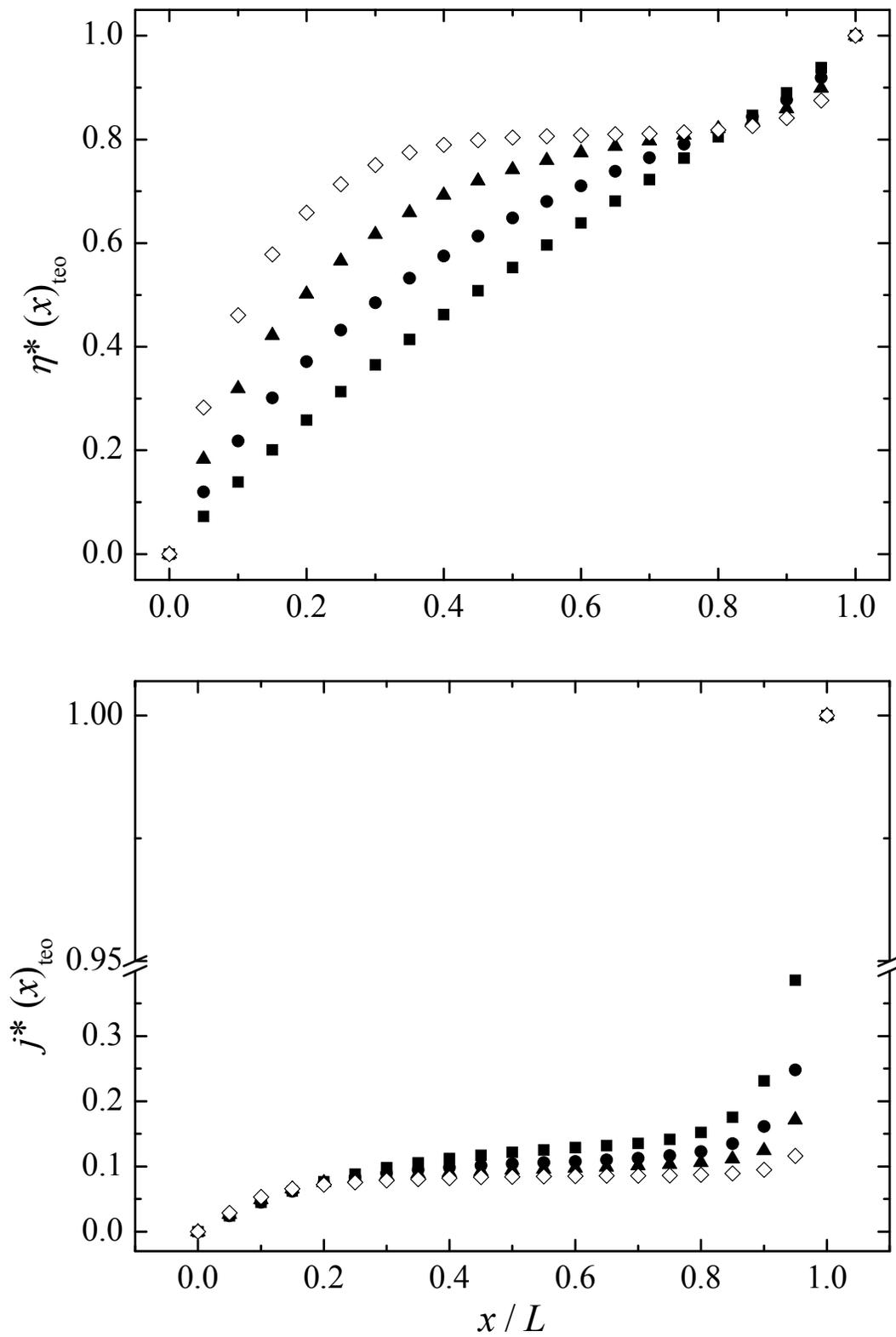


Figura 2.24. Perfiles adimensionales teóricos del sobrepotencial (superior) y de la densidad de corriente (inferior) en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. \blacksquare : $L = 5$ mm; \bullet : $L = 10$ mm; \blacktriangle : $L = 17$ mm; \diamond : $L = 30$ mm.

L (mm)	$\overline{\eta(0)} _{\text{teo}}$ (V)	$\overline{\eta(L)} _{\text{teo}}$ (V)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	e_c (mm)	ψ (%)
5	-0.247	0.073	3.80	3.53	54.12
10	-0.291	0.078	7.46	7.06	19.47
17	-0.311	0.079	11.97	12.00	5.08
30	-0.335	0.079	19.10	21.18	0.42

Tabla 2.8. Influencia del espesor del lecho sobre el desempeño del reactor electroquímico.

De acuerdo a los datos teóricos mostrados en las Tablas 2.6-2.8 y las Figuras 2.22-2.24, las condiciones óptimas de operación del reactor serían: $C = 100\text{-}600$ ppm, $Q = 0.36\text{-}1.18$ L min⁻¹, $L = 10\text{-}17$ mm. Si bien un aumento de C disminuye los sobrepotenciales en $x = 0$ y $x = L$, así como $L_c|_{\text{teo}}$ y ψ , también provoca una mayor distribución de densidad de corriente. Por otro lado, incrementos mayores de Q no representan mejoras significativas en los valores de fracción de corriente de fuga, aunque se tiene una menor distribución de velocidades de reacción. Si bien el aumento de espesor del electrodo bipolar disminuye abruptamente los valores de ψ , para $L > 17$ mm se observa la presencia de una zona que podría considerarse como inactiva dado los valores bajos de j , localizada en $x/L = 0.5\text{-}0.75$, por lo que no sería recomendable utilizar espesores mayores a 17 mm.

Hasta el momento se ha planteado el sistema electroquímico con una única reacción. El siguiente capítulo abordará el sistema de manera más general, incluyendo la posibilidad de contar con dos reacciones irreversibles llevadas a cabo simultáneamente.



Capítulo 3.

Sistemas irreversibles



Joseph John Thomson. (1856 - 1940) Realizó una serie de experimentos en tubos de rayos catódicos que le condujeron al descubrimiento de los electrones: los rayos catódicos estaban hechos de partículas que llamó "corpúsculos", y estos corpúsculos procedían del interior de los átomos de los electrodos, lo que significa que los átomos son, de hecho, divisibles...

Capítulo 3. Sistemas irreversibles

3.1) Modelo matemático

En el capítulo anterior se estudió el comportamiento electroquímico de un reactor con un electrodo tridimensional bipolar considerando la presencia de una única reacción reversible, es decir, la reacción anódica es la contra-reacción de la ocurrida en el lado catódico del electrodo, que en este caso fue la deposición-disolución de cobre. Sin embargo, en la práctica industrial las regiones anódica y catódica generan productos diferentes, por lo cual la distribución de las zonas en el electrodo tridimensional así como las distribuciones de corriente y potencial se modifican con respecto al sistema reversible. En la presente tesis a estos sistemas se los denomina irreversibles.

Otro rasgo que caracteriza al sistema irreversible es la presencia de una zona inerte, donde únicamente fluye corriente parásita, y que existe siempre que haya diferencias entre los potenciales de equilibrio de las dos reacciones faradaicas que se llevan a cabo sobre la superficie del electrodo bipolar. La Figura 3.1 esquematiza un electrodo tridimensional bipolar con reacciones irreversibles. A continuación se ilustra el desarrollo matemático del análisis del reactor. Asumiendo que la fase metal es isopotencial, el potencial del electrodo en la posición axial y se obtiene mediante la resolución de la ecuación diferencial

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} = A_{s,k} \rho_{s,k} j_k(x) \quad (3.1)$$

con las condiciones de borde

$$x = 0, \quad \left. \frac{dE(x)}{dx} \right|_{x=0} = \rho_{s,c} \frac{I}{S} \quad (3.2)$$

$$x = L, \quad \left. \frac{dE(x)}{dx} \right|_{x=L} = \rho_{s,a} \frac{I}{S} \quad (3.3)$$

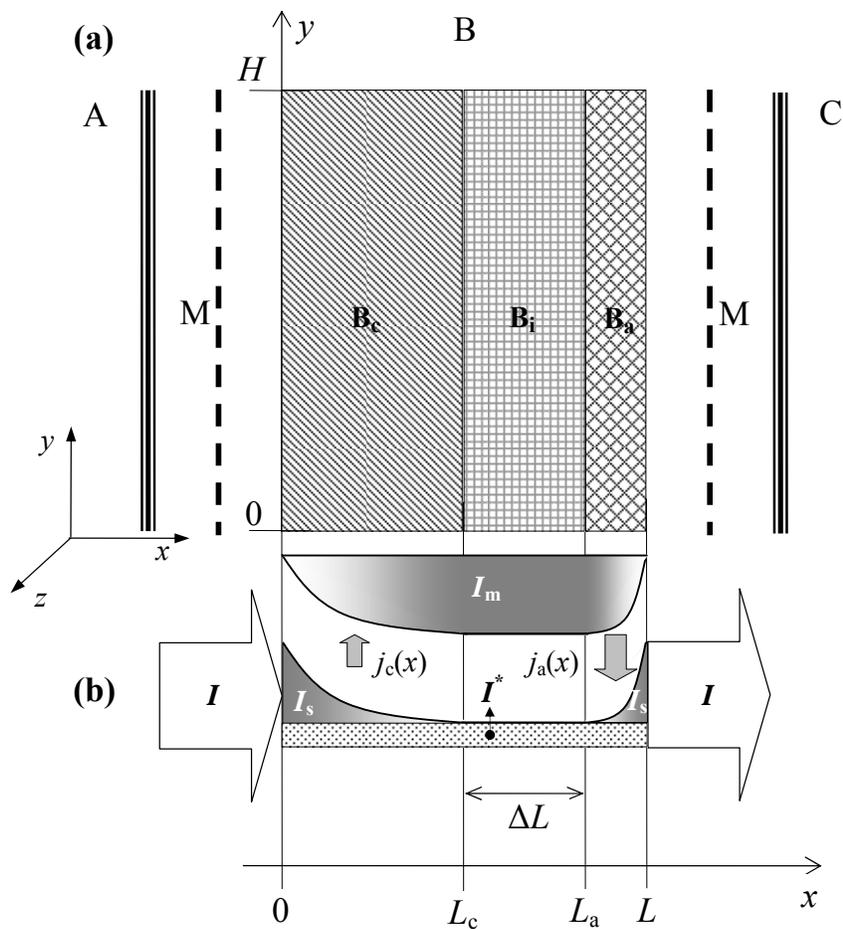


Figura 3.1. (a) Diagrama de un reactor electroquímico con un electrodo tridimensional bipolar. A-ánodo terminal, B-electrodo bipolar: B_a-lado anódico, B_c-parte catódica, B_i-región inerte; C-cátodo terminal, M-separador. **(b)** Representación esquemática de las variaciones de corriente en las fases metal y solución en el interior del electrodo tridimensional.

donde el subíndice k representa el lado catódico “c” o anódico “a” del electrodo bipolar.

Para la cinética en el lado catódico se adopta una expresión de control mixto, típica en deposición de metales, de acuerdo a

$$j_c(x) = \frac{\exp\left\{\frac{\nu_{e,c}F}{RT} [E(x) - E_{0,c}]\right\} - 1}{\frac{\exp\left\{\frac{\beta_c F}{RT} [E(x) - E_{0,c}]\right\}}{j_{0,c}} - \frac{1}{j_{L,c}}} \quad (3.4)$$

siendo

$$j_{L,c} = -\nu_{c,c} F k_m C \quad (3.5)$$

Para la parte anódica se asume una cinética tipo Butler-Volmer, típica para generación de gases, dada por

$$j_a(x) = j_{0,a} \left\langle \exp \left\{ \frac{\alpha_a F}{RT} [E(x) - E_{0,a}] \right\} - \exp \left\{ -\frac{\beta_a F}{RT} [E(x) - E_{0,a}] \right\} \right\rangle \quad (3.6)$$

Así, j es negativa para el lado catódico y positiva para el sector anódico. La Figura 3.1(b) muestra la distribución de corriente a lo largo del espesor del electrodo en ambas fases, así como el flujo de corriente, cuyo balance en la fase solución es

$$\frac{di_s(x)}{dx} = A_{s,k} j_k(x) \quad (3.7)$$

Integrando la ecuación (3.7) en el lado catódico se obtiene

$$I_{F,c} = I - I^* = -SA_{s,c} \int_0^{L_c} j_c(x) dx \quad (3.8)$$

siendo I^* la corriente de fuga que atraviesa al electrodo bipolar. De esta manera, es posible definir la densidad de corriente macro-cinética del sector catódico como

$$i_{b,F} = -A_{s,c} \int_0^{L_c} j_c(x) dx \quad (3.9)$$

Análogamente, la corriente faradaica en la región anódica es

$$I_{F,a} = I - I^* = SA_{s,a} \int_{L_a}^L j_a(x) dx \quad (3.10)$$

Entre las zonas catódica y anódica existe un espacio inactivo en dónde fluye únicamente corriente parásita, la cual viene dada por

$$I^* = \frac{S}{\rho_s} \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{\text{región inactiva}} \quad (3.11)$$

Tomando en consideración que la pendiente del potencial de electrodo es constante en la zona inactiva, se tiene que

$$I^* = \frac{S(E_{0,a} - E_{0,c})}{\rho_s \Delta L} \quad (3.12)$$

donde ρ_s es un valor ponderado que depende de las resistividades efectivas de ambos sectores del electrodo. Para un mejor entendimiento del significado físico de las variables involucradas en la determinación de la corriente de by-pass, se presenta la Figura 3.2.

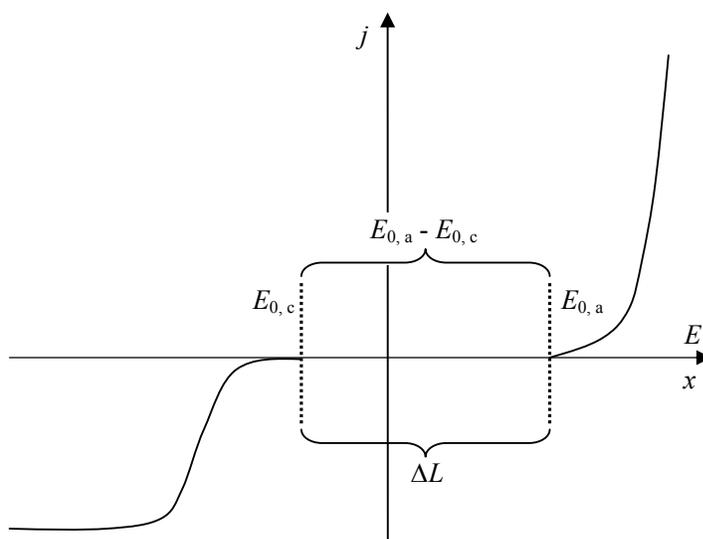


Figura 3.2. Representación esquemática de las polarizaciones, y distribuciones de corriente y potencial para un sistema irreversible, mostrando la presencia de una zona inactiva en el electrodo tridimensional bipolar.

La solución simultánea e iterativa de las ecuaciones (3.1)-(3.12) permite la determinación de las distribuciones de corriente y potencial, la corriente faradaica y la corriente de fuga para un electrodo tridimensional bipolar. Los cálculos fueron realizados utilizando MDF, cuyo diagrama de flujo es mostrado en la Figura 3.3. La Tabla 3.1 informa las propiedades fisicoquímicas y los parámetros cinéticos usados en

los cálculos, los cuales fueron tomados de la literatura en el caso de la deposición de cobre [51] y la generación de oxígeno sobre acero inoxidable [56], o determinados mediante un experimento adicional utilizando un “nervio” del electrodo de metal desplegado como ánodo para la generación de oxígeno, utilizando el formalismo enunciado por Bisang, Jüttner y Kreysa [57].

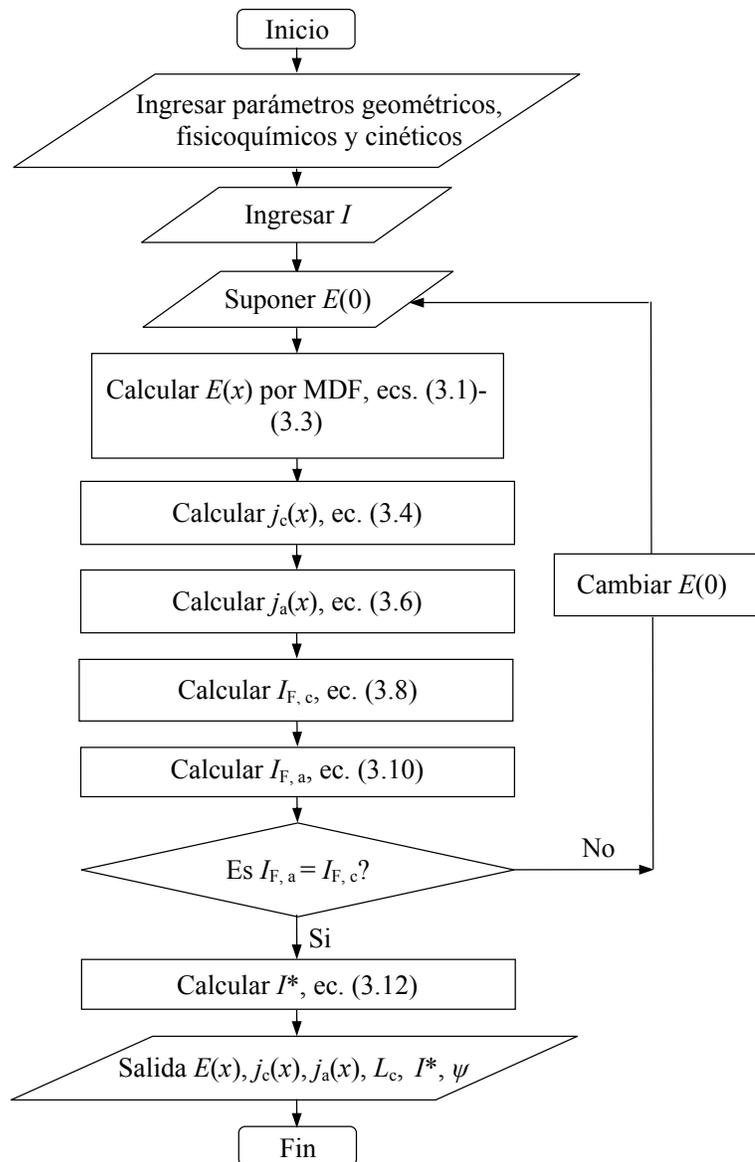


Figura 3.3. Diagrama de flujo ilustrando el procedimiento de cálculo.

ρ° (Ω m)	9.5×10^{-2}
$E_{0,a,ECS}^0$ (V)	0.8685
$E_{0,c,ECS}^0$ (V)	0.1
$A_{s,a} j_{0,a}$ (A m ⁻³), ADE	4.12
$j_{0,a}$ (A m ⁻²), AI 304	6.25×10^{-6}
$j_{0,c}$ (A m ⁻²)	$1.13 \times 10^{-2} C^{0.82}$ (mg dm ⁻³)
α_a , ADE	0.65
β_a , ADE	1.35
α_a , AI 304	0.37
β_a , AI 304	1.63
β_c	0.36
$\nu_{e,c}$	2

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas y parámetros cinéticos utilizados en el modelado.

Los parámetros fisicoquímicos, tales como el coeficiente de transferencia de materia, el potencial reversible de electrodo y el coeficiente de actividad, fueron determinados de manera similar a la mostrada en el Capítulo 2.

Así, el propósito de este capítulo de la tesis es extender el modelo matemático previo considerando la presencia de corriente de fuga cuando tienen lugar reacciones irreversibles dentro del electrodo bipolar. Para ello, se desea determinar la región activa en el electrodo tridimensional para soluciones cuya concentración de electrolito se mantenga constante.

3.2) Determinación experimental

Los experimentos fueron realizados utilizando una configuración de reactor similar al caso del sistema reversible, con la diferencia que en esta ocasión se modificó el espesor de lecho ocupado por las mallas de acero inoxidable 304, pasando de $e_c = 12$ mm a $e_c = 15$ mm. La parte anódica del electrodo tridimensional bipolar fue una malla de metal desplegado de titanio recubierta con capas de óxidos (ánodo dimensionalmente estable, ADE). Las dimensiones geométricas de esta malla están esquematizadas en la Figura 3.4. Siguiendo la nomenclatura internacional, estas dimensiones serían: LD (longitud mayor) = 15 mm, CD (longitud menor) = 7.5 mm, N (longitud del nodo) = 4 mm, l (el ancho del espesor de la malla) = 2 mm. Según la especificación técnica proporcionada por el fabricante, el espesor de la capa de óxidos es del orden de 25 μm .

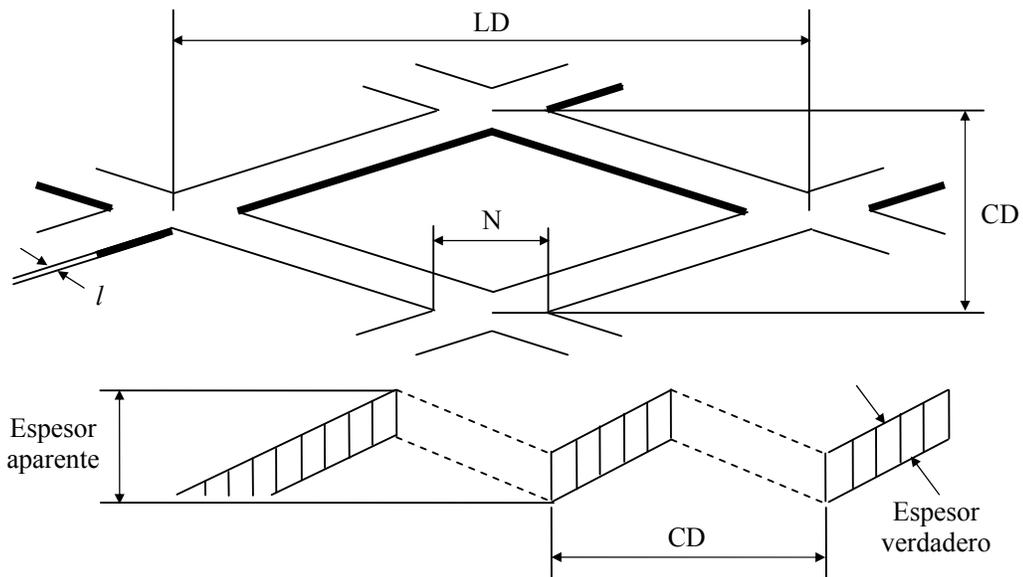


Figura 3.4. Esquema de una malla de metal desplegado, ilustrando las dimensiones geométricas características para este tipo de estructuras.

La caracterización superficial de la malla del ADE se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopia de Energía Dispersa

(MEB-EED, Philips XL30) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET, JEM-1230), localizados en el Instituto de Metalurgia perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (IM-FI-UASLP) en México. Los parámetros cinéticos de la malla se obtuvieron a través del uso de curvas de polarización en sentido anódico para la solución proveniente del primer experimento de esta etapa del proyecto, cuya concentración final de cobre fue 1430 ppm en 1 M Na₂SO₄ y H₂SO₄, pH ~ 2, sin burbujeo de nitrógeno ni rotación del electrodo, utilizando para ello un trozo del ADE.

La disposición de los compartimientos en el interior del reactor electroquímico, la adquisición de datos, los sistemas de circulación de soluciones, la construcción del electrodo tridimensional bipolar, y la determinación de la región activa del electrodo y distribución del espesor de los depósitos de cobre se realizaron de manera similar a la explicada en el capítulo anterior. Las dimensiones de las mallas de acero utilizadas para conformar el electrodo tridimensional bipolar son similares a las usadas para corroborar el modelo de reactor aplicado para sistemas reversibles. El valor promedio del área superficial geométrica es aproximadamente de 6420 m² con una fracción vacía de 0.70.

La solución electrolítica ingresada en el electrodo bipolar fue 1 M Na₂SO₄ y H₂SO₄ para obtener pH 2, con una concentración de cobre promedio menor a 1000 mg dm⁻³. La deposición de cobre tiene lugar en el lado catódico y la generación de oxígeno en la zona anódica del electrodo bipolar. Durante los experimentos, se tomaron muestras de la solución contenida en el tanque de almacenamiento a intervalos de tiempo regulares para determinar la concentración de cobre mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA). Dado que se requiere examinar únicamente la distribución de corriente y potencial en el interior del electrodo tridimensional, se agregaba un volumen conocido de una solución saturada de CuSO₄ al tanque para mantener la

concentración del ión cúprico constante. El volumen del tanque para el compartimiento bipolar fue de 10 L, mientras que 2.5 dm³ de una solución 1 M NaOH fue utilizada en los compartimientos terminales.

La corriente de fuga fue determinada experimentalmente como la diferencia entre la corriente total I y la corriente utilizada para la deposición de cobre $I_{F, c}$, la cual fue calculada a partir de la masa de cobre depositada sobre la parte catódica del electrodo bipolar.

La concentración de oxígeno en el mezclador fue determinada por el método de Winkler [58] estando en el rango de 2.73 a 3.39 mg dm⁻³, que se encuentra en concordancia con la solubilidad de oxígeno en este electrolito, 3.54 mg dm⁻³, calculada con el procedimiento ilustrado en [59]. De esta manera, la reducción de O₂ fue descartada como una reacción secundaria en el lado catódico del electrodo tridimensional debido a su baja concentración en comparación a la de cobre.

3.3) Caracterización del ánodo

3.3.1) Caracterización superficial

Uno de los aspectos que se consideró importante para el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos fue conocer el estado superficial de la malla de metal desplegado. Para ello, se tomaron diversas imágenes de las superficies con MEB (Figura 3.5a), realizándose posteriores análisis mediante EED (Figura 3.5b). Se observa que la superficie de la capa de óxidos presentes sobre el soporte de titanio tiene una apariencia de resquebrajamiento con ciertas zonas hundidas sobre las que puede apreciarse ligeramente el metal base.

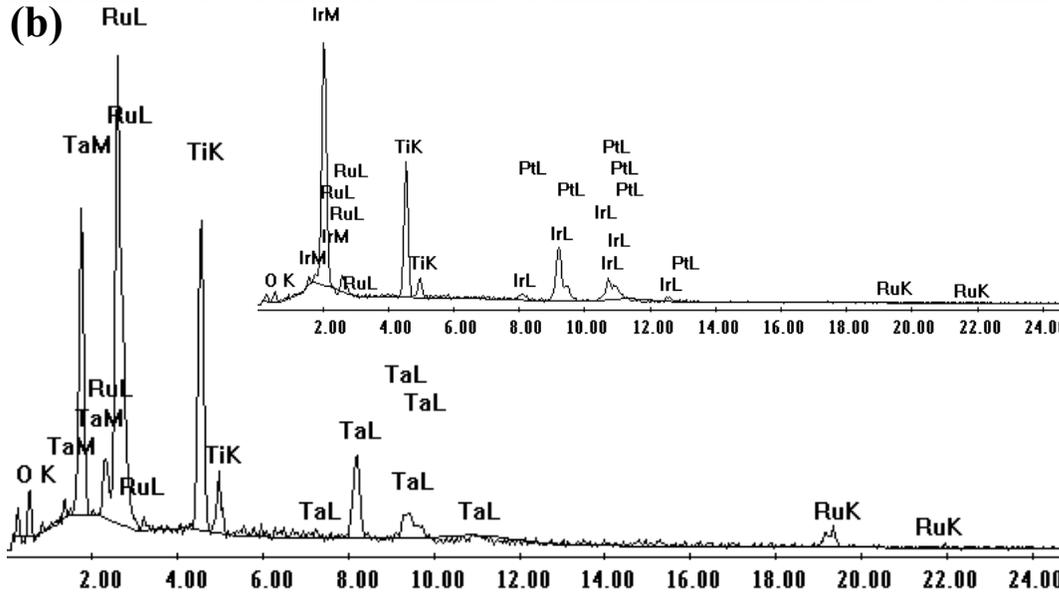


Figura 3.5. (a) Imágenes de las películas delgadas de mezclas de óxidos de rutenio y tantalio soportadas sobre Ti obtenidas con MEB a altas magnificaciones, que recubren la superficie de la malla de metal desplegado. (b) Análisis de Energía Dispersa de Rayos X (EED) de la superficie del ADE. La imagen insertada indica la presencia de impurezas metálicas sobre el recubrimiento. Cortesía: M. C. María del Carmen Ojeda Escamilla.

Este tipo de morfología ha sido observada por otros autores [60-67]. El análisis de EED global de la superficie indica que la fase que se encuentra en mayor proporción

es un óxido de rutenio de la forma RuO_x , probablemente RuO_2 . Además, también se tiene la presencia de una fase conformada por óxido de tantalio, presumiblemente Ta_2O_5 . Como se ilustra en la imagen insertada en la Figura 3.5(b), en ciertas zonas del electrodo se encontraron partículas con mayor brillo que el resto, indicando que corresponden a elementos de mayor número atómico. Realizando análisis puntuales, se determinó la presencia de partículas de Pt, así como óxidos de iridio (posiblemente fases de IrO_2), comunes en este tipo de ánodos.

Posteriormente, se tomaron imágenes con MET y análisis químicos con EED acoplado a este dispositivo, con la finalidad de obtener información más detallada de las partículas que se encuentran sobre la superficie de la malla de metal desplegado. Para ello, fue necesario retirar manualmente con un objeto cortante la capa de óxidos de manera cuidadosa, colocando el polvo obtenido en una mezcla de etanol-agua y después agitándolo en ultrasonido. Las imágenes resultantes, así como sus correspondientes análisis, se muestran en la Figura 3.6. La Figura 3.6(a) muestra imágenes de las películas delgadas de óxidos de Ru y Ta que se encuentran sobre la superficie de la malla de metal desplegado. El intervalo de diámetros de partícula fue 5-15 nm aproximadamente, es decir, son partículas de tamaño nanométrico. Estas micrografías ilustran redes de “clústers” esféricas, aleatoriamente distribuidos los cuales, en realidad, están compuestos de partículas nanométricas aglomeradas. En [68] se presenta una morfología similar a la obtenida en esta tesis. El análisis químico fue similar al obtenido anteriormente con MEB. La Figura 3.6(b) muestra una magnificación mayor de la imagen (a), observándose la presencia de partículas de un brillo mayor al del “bulk”. Esta información respalda la hipótesis de la presencia de impurezas sobre la superficie del material anódico.

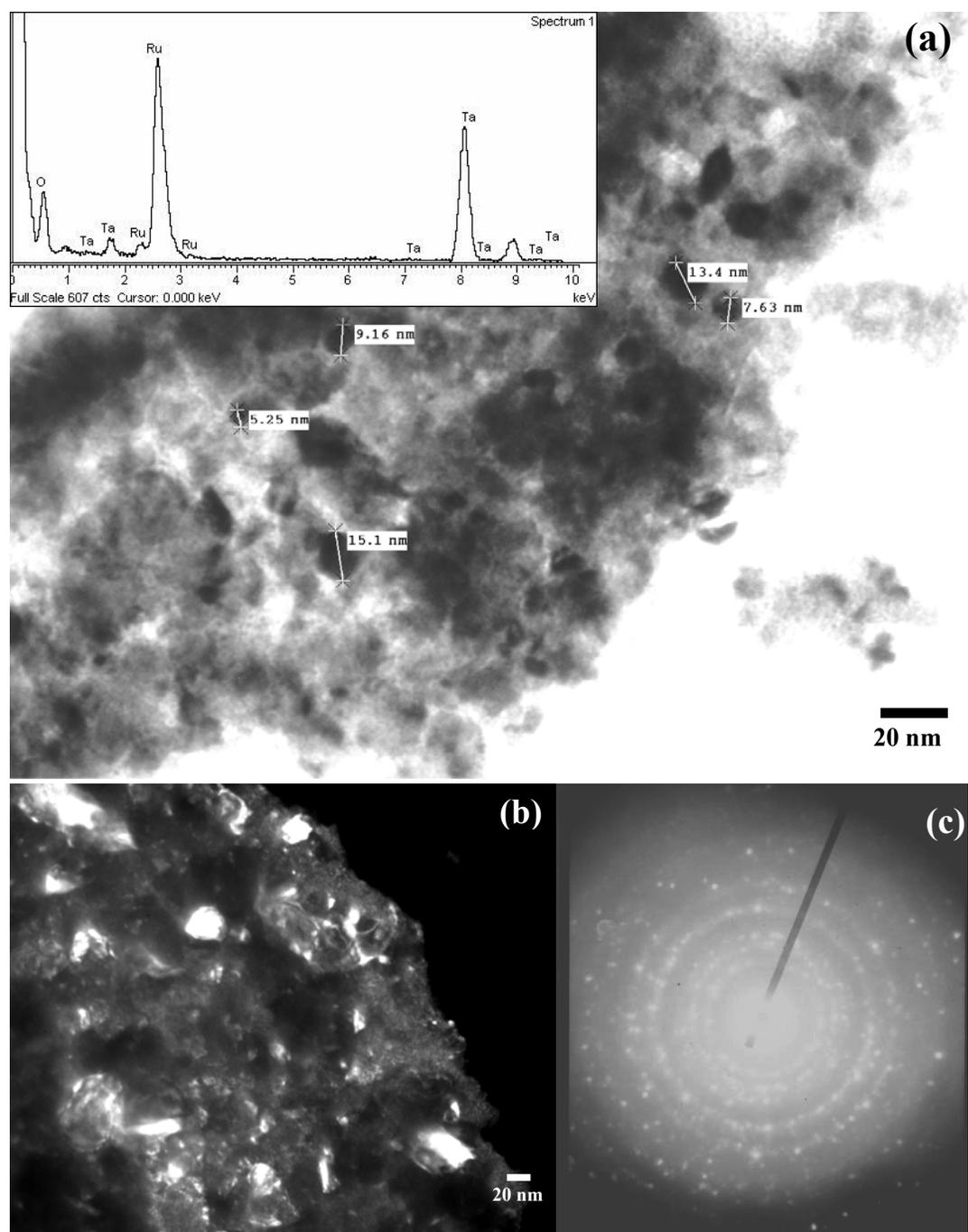


Figura 3.6. (a) Imágenes de películas delgadas de mezclas de óxidos de Ru y Ta soportadas sobre Ti, obtenidas con MET. (b) Imagen de las partículas tomada a una magnificación mayor. (c) Patrón de difracción de electrones de área seleccionada. Cortesía: M. C. Claudia Guadalupe Elías Alfaro.

Los patrones de difracción de electrones sobre áreas seleccionadas presentan partículas de tamaño nanométrico que contienen fases cristalinas. Estos patrones están compuestos de anillos concéntricos, lo que presupone que las difracciones provienen de un gran número de partículas cristalinas ultrafinas.

3.3.2) Caracterización electroquímica

Una vez realizada la caracterización superficial de la malla de metal desplegado que se utilizará como ánodo en el reactor, se procede a caracterizar electroquímicamente la superficie. La Figura 3.7 presenta curvas tipo Tafel para 9 experimentos realizados sobre un “nervio” de la malla de metal desplegado. Se utilizó una solución 1 M Na₂SO₄, pH 2, con una concentración de ión cúprico de 1430 mg dm⁻³. El rango de corriente aplicada al electrodo de trabajo fue 10-100 mA, siendo el área geométrica $A = 0.85 \text{ cm}^2$. Si se realiza un ajuste lineal de los datos experimentales, se obtiene la ecuación

$$\log I = 5.42237\eta(0) - 3.51928 \quad (3.13)$$

donde I está en A y $\eta(0)$ en V, $R^2_{aj.} = 0.96752$. Los datos son procesados de acuerdo al modelo clásico de Tafel

$$\eta(0) = \frac{1}{b_a} \ln \left(\frac{j_a}{j_{0,a}} \right) = \frac{1}{b_a} \ln \left(\frac{I_a}{I_{0,a}} \right) = \frac{\ln 10}{b_a} \log I_a - \frac{\ln 10}{b_a} \log I_{0,a} \quad (3.14)$$

siendo la pendiente de Tafel igual a $\ln 10/b_a$ y la ordenada al origen $-(\ln 10/b_a) \log I_{0,a}$, donde b_a está definida como

$$b_a = \frac{\beta_a F}{RT} \quad (3.15)$$

Así, realizando los cálculos correspondientes para los valores experimentales, se obtiene una pendiente de Tafel igual a 184 mV dec^{-1} , que corresponde a $\beta_a = 0.33$. Operando algebraicamente con la ecuación (3.14) se llega a

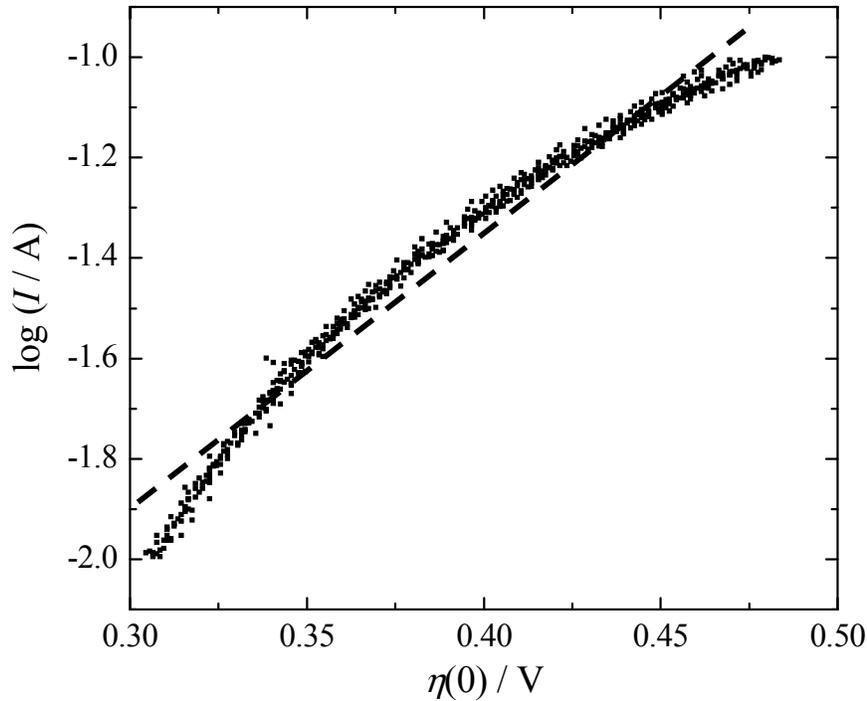


Figura 3.7. Gráficas de Tafel para la reacción de generación de oxígeno sobre la malla de metal desplegado, para una solución 1 M Na₂SO₄, pH 2, [Cu²⁺] = 1430 ppm, 30 °C. La línea punteada indica el ajuste lineal de los datos experimentales.

$$\log j_a = \log j_{0,a} + \frac{b_a}{\ln 10} \eta(0) \quad (3.16)$$

Dado que la variable que puede ser determinada experimentalmente es i_b , es posible igualarla a la velocidad de reacción j_a , por lo que

$$\log I_a = \log I_{0,a} + \log A + \frac{b_a}{\ln 10} \eta(0) = \log(AI_{0,a}) + \frac{b_a}{\ln 10} \eta(0) \quad (3.17)$$

De esta manera, utilizando el valor de la pendiente al origen de la ecuación (3.13) y el área geométrica A , se obtiene un valor de densidad de corriente de intercambio para la generación de oxígeno sobre este material igual a 3.56 A m⁻².

3.3.3) Comparación con resultados de la literatura

Para este tipo de material anódico, ánodos dimensionalmente estables, existe gran cantidad de información acerca de los parámetros cinéticos informados en la literatura. Sin embargo, la enorme dispersión existente entre los valores cinéticos obtenidos por diversos autores dificulta la toma de decisiones acerca de qué valores son adecuados para ingresarlos en las simulaciones de esta tesis. La Tabla 3.2 presenta diversos trabajos referentes a la obtención de parámetros cinéticos para las reacciones de generación (RGO) o de reducción de oxígeno (RRO) sobre diferentes electrodos tipo ADE. b_{Tafel} corresponde al valor de la pendiente de Tafel informada. La temperatura a la cual se llevaron a cabo los experimentos fue 25 °C, a menos que se indique lo contrario. Para los sistemas con RRO, se calculó su correspondiente pendiente de Tafel anódica como forma de comparación con el valor obtenido experimentalmente en esta tesis.

Es importante enfatizar que existe una alta dispersión en las pendientes de Tafel con predominancia de valores bajos, mientras que los valores altos representan casos de excepción. De acuerdo a la Tabla 3.2, b_{Tafel} anódica varía entre 30 y 220 mV dec⁻¹, siendo el intervalo de 30-70 mV dec⁻¹ el más frecuente. Comparando el valor experimental obtenido a través del modelo clásico de Tafel (184 mV dec⁻¹) con los valores de la Tabla 3.2, se observa que excede más del doble el valor esperado, por lo que es necesario considerar al ánodo como un electrodo rugoso, cuyo modelado respectivo se informa en el ítem siguiente.

Material	b_{Tafel} (mV dec ⁻¹)	Electrolito	Notas	Referencia
Ti/RuO ₂	60-120	1 N H ₂ SO ₄		[62]
Películas de RuO ₂ con Pt nanométrico	60 (*), ~100 (**)	1 N HClO ₄	T ambiente	[63]
Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	63 (*), 97 (**)	1 N HClO ₄ , 1 N H ₂ SO ₄	$E_0 = 1.35$ V/EEH, $j \leq 100$ mA cm ⁻²	[64]
RuO ₂ -TiO ₂	Ru(75)-Ti(25): 43 (*), 197 (**)	1 N H ₂ SO ₄		[65]
RuO ₂ -TiO ₂	Ru(75)-Ti(25): 175-204 (**)	1 N H ₂ SO ₄	T ambiente	[66]
Ru _x	-110	1 N H ₂ SO ₄	$j_0 = 4.29 \times 10^{-6}$ mA cm ⁻² , $b_{\text{Tafel}, a} \sim 40$ mV dec ⁻¹	[68]
RuO ₂	65	1 N H ₂ SO ₄	$j_0 = 1.4 \times 10^{-6}$ A cm ⁻²	[69]
RuO ₂	40-45 (*)	H ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , buffer fosfatos, NaOH	A bajos η , j_0 es independiente del pH	[70]
RuO ₂	30-40 (“cracked”); ≥ 40 (compactas)	1 N H ₂ SO ₄ , 1 N HClO ₄	$T = 20-50$ °C	[71]
RuO _x	32 (*), 42 (**)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 7 \times 10^{-13}$ A cm ⁻² , j_0^{**} $= 1 \times 10^{-11}$ A cm ⁻²	[72]
RuTaO _x	30 (*), 40 (**)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 7 \times 10^{-14}$ A cm ⁻² , j_0^{**} $= 2 \times 10^{-12}$ A cm ⁻²	[72]
RuIrO _x	30 (*), 40 (**)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 4 \times 10^{-14}$ A cm ⁻² , j_0^{**} $= 2 \times 10^{-10}$ A cm ⁻²	[72]
Ru _{0.5} Ir _{0.5} TaO _x	30 (*), 40 (**)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 4 \times 10^{-12}$ A cm ⁻² , j_0^{**} $= 2 \times 10^{-11}$ A cm ⁻²	[72]
RuIr _{0.5} Ta _{0.5} O _x	30 (*)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 1 \times 10^{-12}$ A cm ⁻²	[72]
IrO _x	35 (*), 55 (**)	1 N H ₂ SO ₄	$j_0^* = 4 \times 10^{-13}$ A cm ⁻² , j_0^{**} $= 3 \times 10^{-11}$ A cm ⁻²	[72]

Formato: Soporte/Electrocatalizador. * Bajos η . ** Altos η .

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos para las reacciones RGO y RRO en medio ácido.

Material	b_{Tafel} (mV dec ⁻¹)	Electrolito	Notas	Referencia
Ru _{0.3} Ti _(0.7-x) Ce _x O ₂	30-40 (*), 70-120 (**)	HClO ₄ + NaClO ₄	FI _{ClO₄} = 1 M	[73]
Ti/TiO ₂ -Pt	218-667	0.5 M Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄	FI _T = 1.5 M	[74]
RuO ₂	39	1 N H ₂ SO ₄	$v_{H^+} = 1.5$	[75]
Compositos ricos en RuO ₂	~60	1 N H ₂ SO ₄	T ambiente, pH = 0.3	[76]
Ti/Ru _x Mn _{1-x} O ₂	~40	1 N H ₂ SO ₄	$T = 30$ °C	[77]
	Ru = 30% at: 56 (*), 159 (**); Ru = 50% at: 44 (*), 114 (**); Ru = 80% at: 35 (*), (**)			
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅	50% at: 44 (*), 114 (**); Ru = 80% at: 35 (*), (**)	1 N H ₂ SO ₄	T ambiente	[78]
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	59 (*), 130 (**)	1 N H ₂ SO ₄		[79]
Ti/RuO ₂	~120 (**)	1 N H ₂ SO ₄		[80]
Ru/RuO _x	-124	1 N HClO ₄	$b_{Tafel, a} \sim 39$ mV dec ⁻¹	[81]
Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	~40 (*), ~120 (**)	1 N H ₂ SO ₄		[82]
			Ru _x polvo: $j_0 = 8.31 \times 10^{-7}$ mA cm ⁻² , $b_{Tafel, a} \sim 39$ mV dec ⁻¹ ; Ru _x : $j_0 = 4.29 \times 10^{-6}$ mA cm ⁻² , $b_{Tafel, a} \sim 40$ mV dec ⁻¹	
Ru _x	Ru polvo: -119; Ru _x : -110	1 N H ₂ SO ₄		[83]
RuO ₂ comercial	68	1 N H ₂ SO ₄		[84]

Tabla 3.2. Continuación.

3.3.4) Modelado matemático del ánodo

Los valores de las pendientes de Tafel y de las densidades de corriente de intercambio para las reacciones de generación-reducción de oxígeno son temas controversiales al interior de la comunidad electroquímica, ya que dependen enormemente de las condiciones de operación (temperatura, tipo de electrolito), del tipo de material sobre el cual se lleva a cabo la reacción en particular y de los intervalos de potencial analizados para la obtención de dichos parámetros. Por ello, en esta tesis se considero pertinente realizar el análisis propuesto en [57] dada la presencia de rugosidad y clústers de partículas sobre la superficie de la malla de metal desplegado observadas mediante microscopia electrónica.

La Figura 3.8 muestra una situación idealizada de un “nervio” de la malla de metal desplegado al polarizarse mediante la aplicación de un barrido de potencial en sentido anódico, siendo λ el espesor de la capa de óxido de rutenio en donde se lleva a cabo el desprendimiento de oxígeno mediante la oxidación del agua. Sea el balance de corriente en la fase solución para una sección de la malla de metal desplegado

$$I_s(x) = I_s(x + \Delta x) + A_c S \bar{j} \Delta x \quad (3.18)$$

$$i_s(x) = i_s(x + \Delta x) + A_c \bar{j} \Delta x \quad (3.19)$$

$$\frac{i_s(x + \Delta x) - i_s(x)}{\Delta x} = -A_c \bar{j} \quad (3.20)$$

Tomando el límite cuando $\Delta x \rightarrow 0$, se tiene

$$\frac{di_s(x)}{dx} = -A_c j(x) \quad (3.21)$$

Para este caso, la ley de Ohm se enuncia como

$$\frac{d\phi_s(x)}{dx} = \rho_s i_s(x) \quad (3.22)$$

Por lo tanto, se llega a

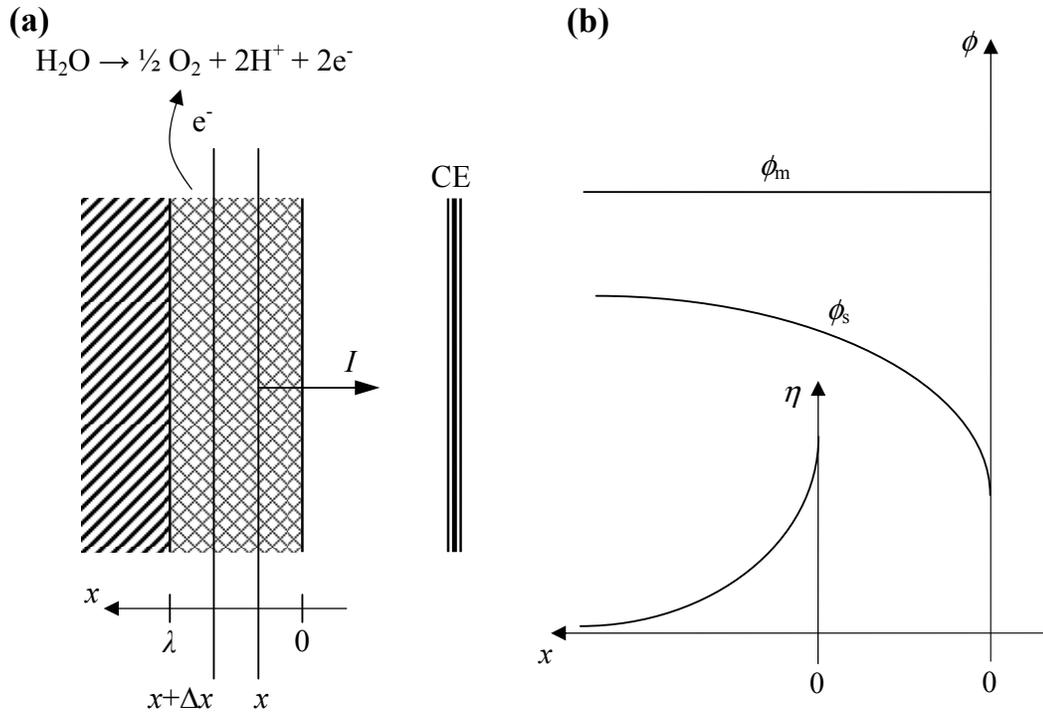


Figura 3.8. Situación idealizada de la polarización de una sección de la malla de metal desplegado. **(a)** Flujo de corriente a través de la capa de óxido; CE corresponde al contra-electrodo. **(b)** Distribución del potencial de electrodo. Incluye un recuadro que muestra la variación del sobrepotencial con respecto al espesor.

$$\frac{d^2\phi_s(x)}{dx^2} = -A_e\rho_s j(x) \quad (3.23)$$

Recordando la definición de sobrepotencial

$$\eta(x) = \phi_m - \phi_s(x) - E_0 \quad (3.24)$$

se tendrá que

$$\frac{d\eta(x)}{dx} = -\frac{d\phi_s(x)}{dx} = -\rho_s i_s(x) \quad (3.25)$$

Por lo tanto, la ecuación diferencial a resolver para obtener la distribución de sobrepotencial para este tipo de experimento es

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} = A_c \rho_s j(x) \quad (3.26)$$

con las condiciones de borde

$$x = 0, \quad \eta(x) = \eta(0) \quad (3.27)$$

$$x = \lambda, \quad \frac{d\eta(x)}{dx} = 0 \quad (3.28)$$

Adoptando una cinética tipo Tafel para la velocidad de reacción electroquímica

$$j(x) = j_{0,a} \exp[b_a \eta(x)] \quad (3.29)$$

Esta situación es idéntica al caso del electrodo resistivo mostrado en [57] haciendo $\rho_m = \rho_s$. La solución general para esta ecuación diferencial junto con las condiciones de borde propuestas es

$$i_b = \frac{I}{A} = j_{0,a} \exp[b_a \eta(0)] \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2\varphi} \quad (3.30)$$

donde la constante φ está dada por la relación implícita

$$\varphi = \lambda \sqrt{\frac{A_c b_a j_{0,a} \rho_s \exp[b_a \eta(0)]}{2}} \cos(\varphi) \quad (3.31)$$

La variación de la constante φ está limitada al intervalo $[0, \pi/2]$. De esta manera, se tienen dos comportamientos límites de la ecuación (3.31):

- Para valores bajos del término que multiplica al coseno, $\varphi \rightarrow 0$, siendo

$$i_b = A_c j_{0,a} \lambda \exp[b_a \eta(0)] \quad (3.32)$$

Así, una gráfica $\eta(0)$ vs. $\log(i_b)$ es una línea recta con pendiente igual a la línea de Tafel obtenida para un electrodo no rugoso, cuya ordenada al origen está modificada por los parámetros geométricos.

- Para valores altos del término que multiplica al coseno, por ejemplo altos $\eta(0)$, $\varphi \rightarrow \pi/2$, dando

$$i_b = \left(\frac{2A_e j_{0,a}}{b_a \rho_s} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{b_a}{2} \eta(0) \right] \quad (3.33)$$

Por lo tanto, graficando los valores de $\eta(0)$ *versus* $\log(i_b)$ resulta una línea recta cuya pendiente duplica el valor comúnmente aceptado de la pendiente de Tafel, y su ordenada al origen depende de los parámetros geométricos y cinéticos, así como de la resistividad de la solución electrolítica.

La realización de experimentos en el rango de validez de la ecuación (3.33), pendiente de Tafel el doble de lo normal, posibilita calcular el producto del área específica por la densidad de corriente de intercambio a partir de la ordenada al origen en gráficas semi-logarítmicas de i_b vs. $\eta(0)$. La porosidad está definida como

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V} = \frac{V - V_m}{V} = 1 - \frac{V_m}{V} \quad (3.34)$$

siendo V_H el volumen de huecos, V_m el volumen de la fase metal y V el volumen de electrodo. Sea la definición de A_e

$$A_e = \frac{A}{V_m} \quad (3.35)$$

donde A es el área del electrodo. Despejando V_m de la ecuación (3.34) y colocándola en la expresión de la porosidad, se llega a

$$A_s = \frac{A}{V} = A_e (1 - \varepsilon) \quad (3.36)$$

Luego

$$A_s j_{0,a} = A_e j_{0,a} (1 - \varepsilon) \quad (3.37)$$

definida así como una densidad de corriente de intercambio por unidad de volumen de reactor. Este valor de $A_s j_{0,a}$ se debe utilizar para la parte anódica en el modelo de electrodos tridimensionales bipolares.

3.3.5) Correlación de resultados

Así, utilizando la ecuación (3.33) y haciendo la aproximación de la igualdad de la densidad de corriente macrocinética con la velocidad de reacción ($i_b = j_a$), conduce a

$$\log I_a = \log \left(A \sqrt{\frac{2A_c j_{0,a}}{b_a \rho_s}} \right) + \frac{b_a}{2 \ln 10} \eta(0) \quad (3.38)$$

Tomando los valores de ajuste de la ecuación (3.13), se tiene que la pendiente de Tafel experimental es 92 mV dec^{-1} , siendo $\beta_a = 0.65$. Comparando el valor experimental con los informados en la literatura (Tabla 3.2), se observa que el resultado de 92 mV dec^{-1} es un valor conservativo.

Con respecto al valor de densidad de corriente de intercambio y del área superficial específica, se toma el valor de la ordenada al origen obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales de las curvas de polarización en sentido anódico, ecuaciones (3.13) y (3.38). Así, se tendrá que

$$A \sqrt{\frac{2A_c j_{0,a}}{b_a \rho_s}} = 10^{-3.51928} = 3.025 \times 10^{-4} \text{ A} \quad (3.39)$$

Dado que: $A = 0.85 \text{ cm}^2$, entonces

$$\sqrt{\frac{2A_c j_{0,a}}{b_a \rho_s}} = 3.56 \text{ A m}^{-2} \quad (3.40)$$

Tomando los valores de la pendiente de la ecuación (3.13) y haciendo la aproximación $\rho_s \approx \rho^0 = 0.095 \Omega \text{ m}$, el producto del área superficial específica y la densidad de corriente de intercambio viene dado por la magnitud

$$A_c j_{0,a} = 10.85 \text{ A m}^{-3} \quad (3.41)$$

Para la malla de metal desplegado se tiene que $\varepsilon = 0.62$. Por tanto, el parámetro deseado es

$$A_s j_{0,a} = 4.12 \text{ A m}^{-3} \quad (3.42)$$

De esta manera, se tienen todos los parámetros necesarios para realizar las simulaciones de la configuración de reactor propuesta para sistemas electroquímicos que contengan reacciones irreversibles en ambos extremos del electrodo bipolar. A continuación se presenta la discusión de los resultados experimentales obtenidos.

3.4) Análisis y discusión de resultados

La Figura 3.9 muestra la distribución de corriente en los electrodos terminales en función de la posición axial y , para diferentes corrientes totales y velocidades volumétricas de flujo. La barra vertical representa el error estándar del promedio. Se observa que la distribución axial de corriente es uniforme en ambos electrodos terminales, a diferencia de lo presentado en el sistema reversible, por lo que resulta correcta la hipótesis de atribuir el comportamiento anómalo de distribución de corriente en el cátodo terminal para sistemas reversibles a la resistencia de polarización para la disolución de cobre.

La Tabla 3.3 resume las condiciones principales de los resultados experimentales. La columna 7 muestra que la fracción de corriente parásita es muy alta en comparación con los valores mostrados en el Capítulo 2, donde la reacción anódica fue la disolución de cobre. Cabe recordar que la corriente en el electrodo bipolar puede fluir en dos caminos paralelos. El primero de ellos es como corriente faradaica y en el segundo patrón, la corriente fluye a través de los poros del electrodo tridimensional, llamada corriente de fuga. En el caso que el voltaje de celda reversible es alto, la diferencia de potencial aplicada al electrodo bipolar aumenta y, para un valor dado de corriente total, la corriente de by-pass aumenta mientras que la corriente faradaica disminuye.

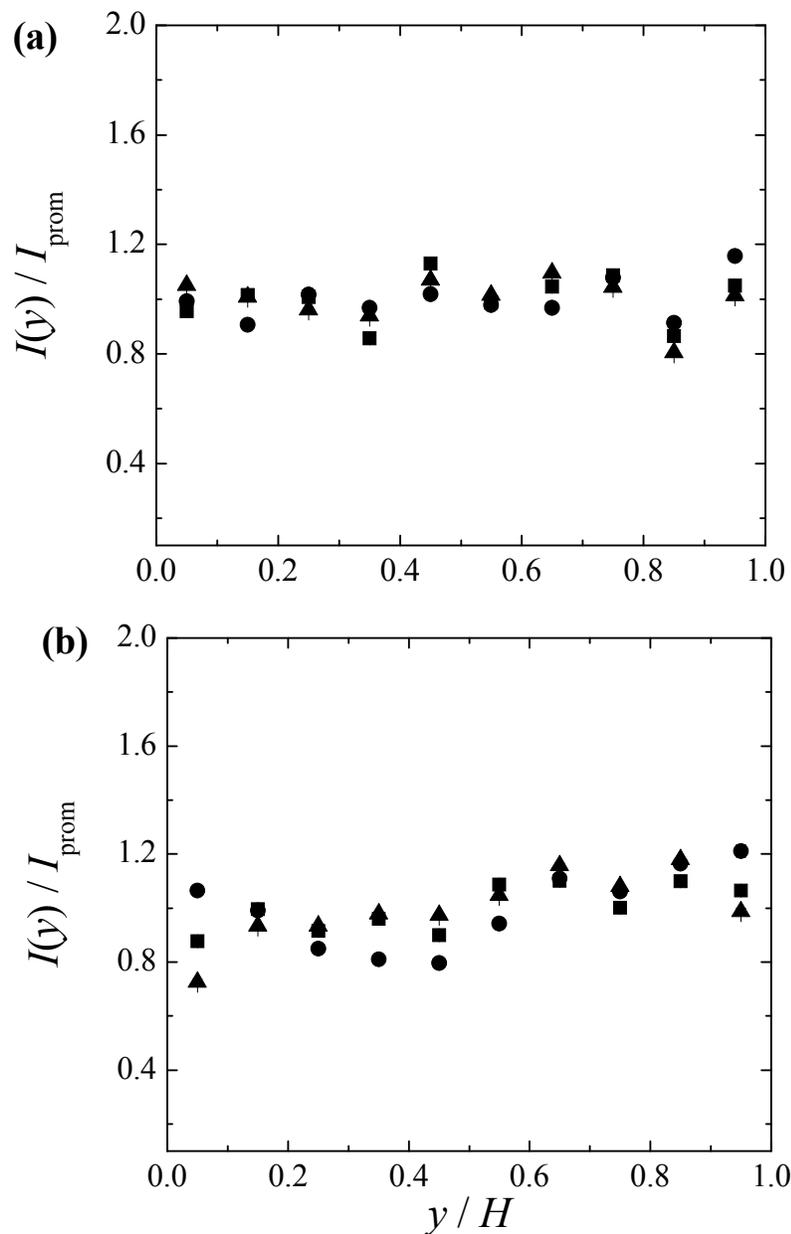


Figura 3.9. Distribución de corriente en función de la posición axial y . **(a)** Ánodo terminal; **(b)** cátodo terminal. ■: $I = 2 \text{ A}$, $C_{\text{prom}} = 1015 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; ●: $I = 3 \text{ A}$, $C_{\text{prom}} = 382 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; ▲: $I = 3 \text{ A}$, $C_{\text{prom}} = 472 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 1.97 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Las barras verticales indican el error estándar del promedio.

Cuando en el electrodo bipolar tiene lugar la deposición de cobre como reacción catódica y la generación de oxígeno como proceso anódico, el voltaje de celda reversible es 0.85 V, aproximadamente. Así, es necesario aplicar al electrodo

tridimensional una diferencia de potencial mayor a este último valor para llevar a cabo procesos faradaicos. Esta alta diferencia de potencial genera una corriente parásita importante, lo cual produce una caída óhmica marcada en la fase solución en el interior del electrodo bipolar, de manera tal que los procesos faradaicos únicamente pueden presentarse en un espesor pequeño a ambos lados del electrodo tridimensional, como se informa en la tercera columna de la Tabla 3.4 para el espesor catódico.

Exp.	I (A)	t (min)	$Q \times 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	U (V)	C_{prom} (mg dm^{-3})	$\psi _{\text{exp}}$ (%)	$\text{EC} _{\text{exp}}$ (%)
1	2	350	6	5.51	1015	78.31	21.69
2	3	360	6	7.40	382	75.46	24.54
3	3	360	19.7	6.92	472	55.95	44.05

Tabla 3.3. Resumen de resultados experimentales.

Exp.	ρ_s , correl ($\Omega \text{ m}$)	$L_c _{\text{prom, exp}}$ (mm)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	$E(0) _{\text{prom, exp, ECS}}$ (V)	$E(0) _{\text{teo, ECS}}$ (V)	$E(L) _{\text{prom, exp, ECS}}$ (V)	$E(L) _{\text{teo, ECS}}$ (V)
1	0.254	2.04	1.63	-0.238	-0.137	1.116	1.236
2	0.196	5.61	2.86	-0.575	-0.285	1.230	1.250
3	0.266	3.82	2.93	-0.565	-0.321	1.201	1.267

Tabla 3.4. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales.

Se consideró pertinente graficar los perfiles adimensionales de E y j en función del espesor de electrodo adimensional (x/L), ilustrados en la Figura 3.10, para analizar cualitativamente el desempeño del reactor. Con respecto al potencial de electrodo, se observa un perfil lineal para los tres experimentos simulados, indicando un desempeño de reactor similar. Además, la presencia de una alta corriente de fuga provoca que la mayor parte del electrodo sea sub-utilizada. En referencia a la densidad de corriente, se

tiene un comportamiento completamente diferente al mostrado en el capítulo anterior debido a que la forma del perfil recuerda una curva característica tipo escalón. Dada la presencia de una zona inactiva ocupando gran parte del espesor del electrodo tridimensional, se tiene una marcada distribución de corriente y potencial en el interior del electrodo bipolar.

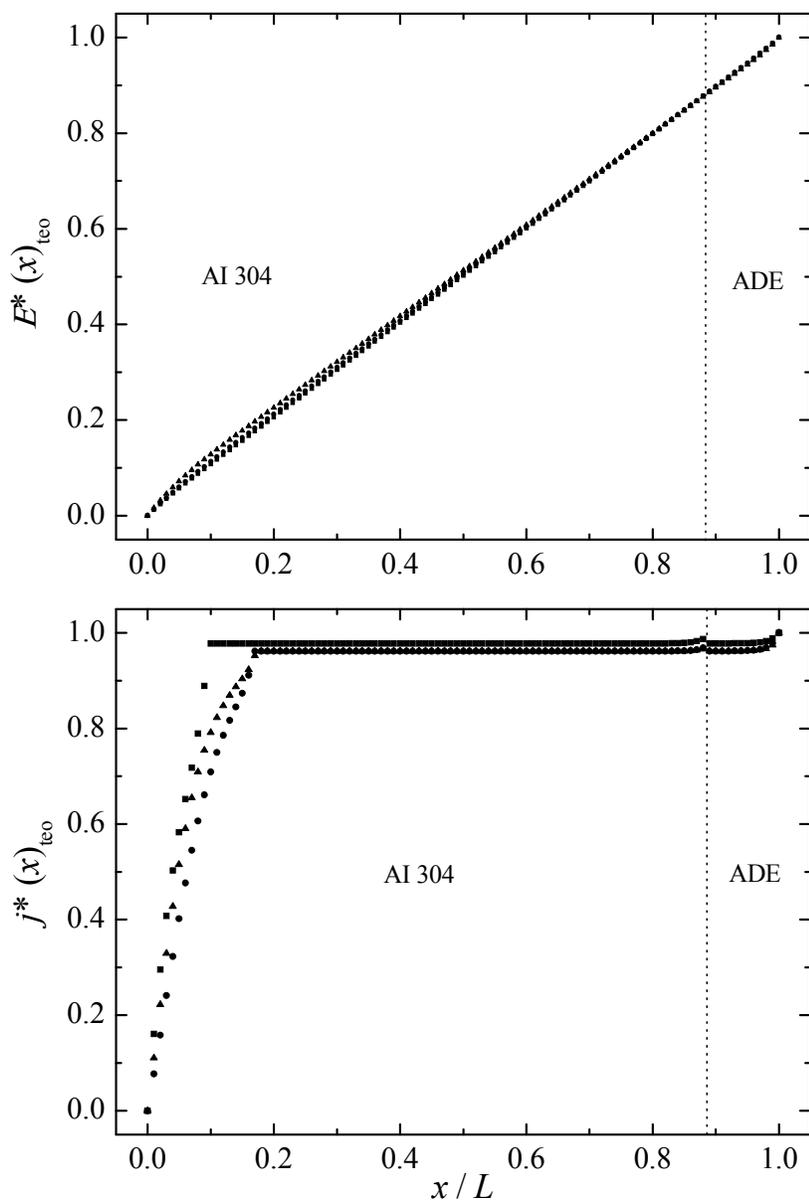


Figura 3.10. Perfiles adimensionales teóricos del potencial (superior) y de la densidad de corriente (inferior) en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. Los símbolos están acordes a la leyenda de la Figura 3.9.

Para una mejor comprensión de los resultados mostrados en la figura anterior, se propone representar las distribuciones de corriente en la forma convencional, es decir, como una gráfica $j(x)/j_{\text{prom}}$ vs. x/L , ilustrada en la Figura 3.11. Se observa que la parte catódica ocupa menos del 20% del electrodo bipolar, mientras que la zona anódica está dividida en dos sub-secciones, una correspondiente al AI 304 ($0.8 \leq x/L \leq 0.88$) y otra al ADE ($x/L \geq 0.88$). En ambos sectores, catódico y anódico, se tienen marcadas distribuciones de corriente, estando las zonas más activas en los extremos del electrodo bipolar enfrentados a los electrodos terminales. Al aumentar la corriente total aplicada entre los electrodos terminales, se tiene un aumento significativo del espesor catódico, el cual está influido ligeramente por el aumento de la velocidad volumétrica de flujo. Con respecto a la región anódica, se observa que las zonas activas ocupan un porcentaje pequeño de las superficies del acero y del ADE, aproximadamente 7%, debido a que la reacción anódica está controlada por transferencia de carga.

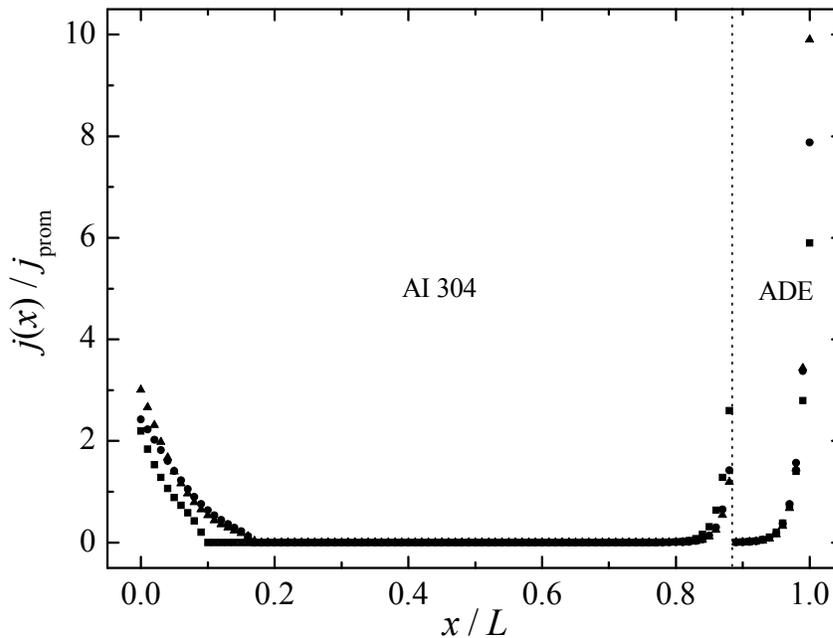


Figura 3.11. Distribución de densidad de corriente en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar. Los símbolos están acordes a la leyenda de la Figura 3.9.

Otro de los aspectos que se estudió es la influencia de la velocidad volumétrica de flujo sobre la distribución de espesores catódicos con respecto al ancho del electrodo (Figura 3.12). Se observa que la deposición de cobre es menor en los bordes del electrodo debido a las diferentes condiciones hidrodinámicas. Sin embargo, la deposición se vuelve más uniforme en la coordenada z conforme Q aumenta.

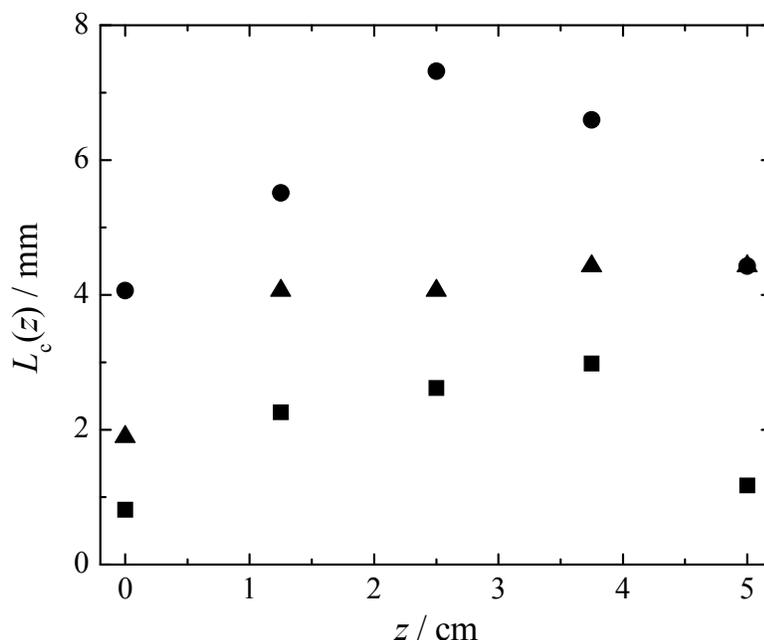


Figura 3.12. Espesor catódico en función de la posición con respecto al ancho del electrodo. Los símbolos están acordes a la leyenda de la Figura 3.9.

Por otro lado, la generación de oxígeno en el lado anódico del electrodo tridimensional produce la formación de una dispersión de burbujas, lo cual incrementa la resistividad efectiva del electrolito de una forma no predecible. Por lo tanto, para mejorar la concordancia entre los resultados experimentales y los datos teóricos, se resolvió el tratamiento matemático utilizando la resistividad efectiva como parámetro de ajuste, de manera tal que se ajustó ρ_s hasta obtener el valor gravimétrico de la corriente para la deposición de cobre. Como se esperaba, la resistividad efectiva de correlación, informada en la segunda columna de la Tabla 3.4, fue siempre mayor que el valor

utilizado en el capítulo previo, $0.16 \Omega \text{ m}$, para un sistema sin generación de gas. Sin embargo, sólo se obtuvo un ligero mejoramiento entre los datos experimentales y los resultados relacionados con el espesor catódico a partir de cálculos realizados con valores mayores de resistividad efectiva. La Figura 3.13 presenta los valores promedio de los cambios de radio en la sección catódica del electrodo bipolar en función del espesor del electrodo para un experimento típico ($I = 2 \text{ A}$). Se observa que los datos teóricos representan la tendencia de los resultados experimentales. Otro rasgo distintivo que se presenta es la alta dispersión de los valores promedio de radio de alambre, lo cual indica que la deposición de cobre en el interior del electrodo bipolar no es uniforme debido a las diferentes condiciones hidrodinámicas.

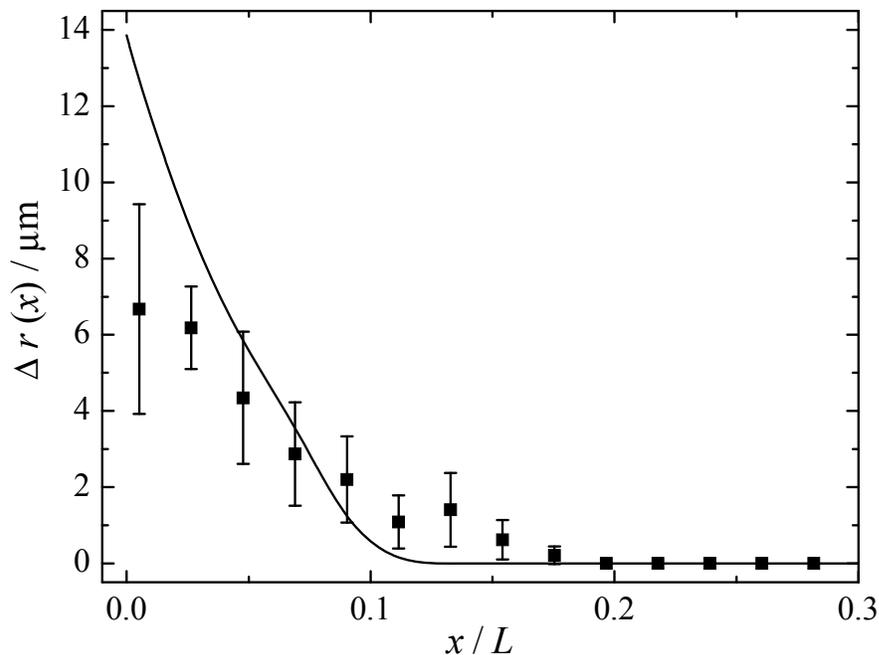


Figura 3.13. Valores promedio del cambio de radio del alambre en función de la coordenada x para $y \approx 50 \text{ mm}$. $I = 2 \text{ A}$, $t = 350 \text{ min}$, $Q = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $C_{\text{prom}} = 1015 \text{ mg dm}^{-3}$. Barras verticales: error estándar del promedio. Línea continua: predicción teórica.

Los datos experimentales y los resultados teóricos relacionados al espesor catódico y al potencial en ambos extremos del electrodo bipolar están resumidos en la

Tabla 3.4, en donde los resultados experimentales corresponden a valores promedio. Así, la Figura 3.14 muestra la respuesta temporal del potencial en ambos extremos del electrodo bipolar para un experimento típico, donde las líneas continuas representan el modelo teórico. Se infiere que este modelo es capaz de describir cualitativamente la tendencia observada en los datos experimentales, y que corrobora los pequeños valores de los espesores catódicos.

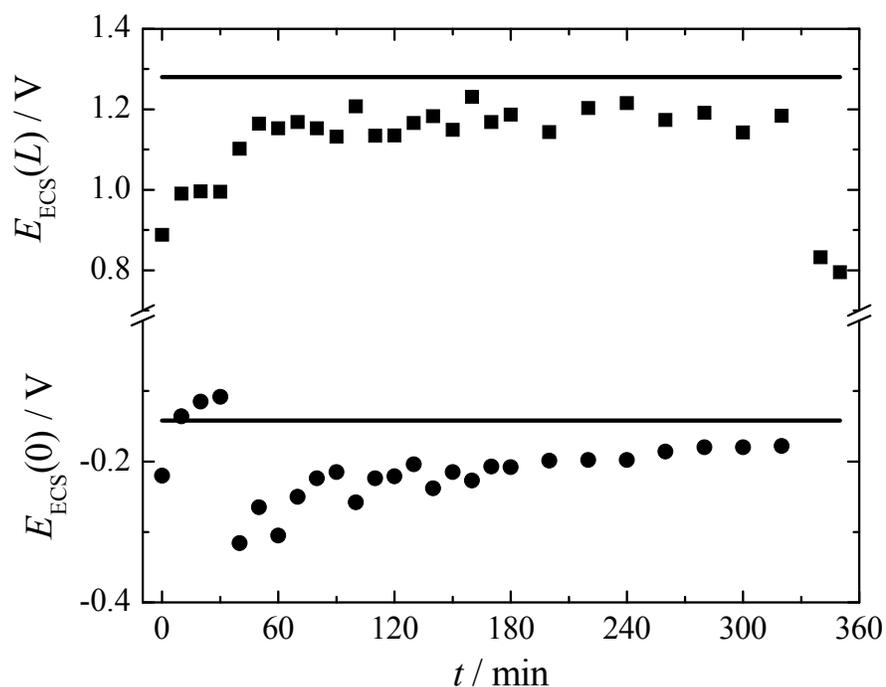


Figura 3.14. Potencial en ambos extremos del electrodo bipolar en función del tiempo. $I = 2 \text{ A}$, $C_{\text{prom}} = 1015 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. ●: $E_{ECS}(0)$, lado catódico. ■: $E_{ECS}(L)$, región anódica. Líneas continuas: Comportamiento teórico.

La discrepancia entre los potenciales teóricos y experimentales puede explicarse teniendo en cuenta que los valores experimentales fueron medidos únicamente en un punto de la periferia del electrodo en donde, de acuerdo a la Figura 3.12, la deposición de cobre tiene lugar a una densidad de corriente baja. El alto valor de la corriente de fuga también provoca una disminución de la eficiencia de corriente, como se informa en

la última columna de la Tabla 3.3. Sin embargo, la eficiencia de corriente aumenta significativamente al aumentar la velocidad volumétrica de flujo debido al mejoramiento de las condiciones de transporte de materia para la deposición de cobre.

A partir de los resultados mostrados en este capítulo, se considera conveniente que los potenciales reversibles de las reacciones que se estén llevando a cabo en el interior del electrodo tridimensional sean lo más cercanos posibles, para evitar que la mayor parte de la corriente se convierta en corriente de fuga y así obtener eficiencias de corriente adecuadas. Se debe enfatizar que en reactores electroquímicos es frecuente que sólo una de las reacciones de electrodo es útil. Por ejemplo, en la electrodeposición de metales, la reacción anódica de generación de oxígeno no origina un producto de valor comercial. En este caso, su reemplazo por una reacción anódica alternativa con un potencial de equilibrio más cercano al de la deposición del metal mejora el desempeño del equipo. Una reacción anódica alternativa que cumple con este requisito es la oxidación de dióxido de azufre a sulfato.

Por otro lado, se constató la fiabilidad del modelo de reactor presentado para sistemas con reacciones irreversibles, lo cual representa un avance en el diseño y puesta a punto de este tipo de dispositivos. En los siguientes capítulos se tratará la aplicación de reactores con electrodos tridimensionales bipolares, considerando la presencia de corrientes parásitas y reacciones diferentes en ambos extremos del electrodo bipolar.



Capítulo 4.

Aplicación de los electrodos tridimensionales bipolares.

I. Tratamiento de efluentes



Walther Hermann Nernst. (1864 - 1941) Sus trabajos ayudaron a establecer la fisicoquímica moderna. Trabajó en los campos de la electroquímica, termodinámica, química del estado sólido y fotoquímica. Sus descubrimientos incluyen la ecuación de Nernst, utilizada para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar...

Capítulo 4. Aplicación de los electrodos tridimensionales

bipolares. I. Tratamiento de efluentes

4.1) Modelo matemático

Como se mencionó en el Capítulo 1, diversas reacciones electroquímicas tienen lugar a densidades de corriente bajas, por lo que surge como alternativa viable el uso de electrodos tridimensionales. Entre este grupo de reacciones se encuentra la remoción de contaminantes a partir de efluentes, cuyo procesamiento provocaría la disminución en concentración de la especie que se desea eliminar a través de un diseño adecuado de reactor. Con esta idea en mente se propone el uso de electrodos tridimensionales bipolares para el tratamiento y eliminación de especies potencialmente peligrosas mediante la modelación del sistema, teniendo en cuenta la presencia de reacciones irreversibles a ambos lados del electrodo bipolar. Además, se debe considerar la existencia de corrientes de fuga como un camino alternativo de la corriente que circula a través del reactor. También es posible añadir la distribución espacio-temporal de la concentración como otra variable del sistema, quitando de esta manera la restricción de concentración constante en el interior del reactor.

A continuación, se presenta la modelación del sistema en vistas de obtener un algoritmo matemático que permita conocer la distribución de corriente y potencial en el interior del electrodo bipolar, así como la variación temporal de concentración de la especie de interés en el tanque de almacenamiento. Para obtener los valores del potencial de electrodo y la densidad de corriente en función del espesor de la estructura tridimensional, es posible aplicar la resolución de ecuaciones similares a las presentadas en el capítulo anterior, (3.1)-(3.12), con la diferencia que los parámetros dependientes de la concentración de la especie electroactiva pueden variar en x (a lo largo del espesor

del electrodo bipolar), y (con respecto a la longitud del electrodo tridimensional paralela al flujo de electrolito) o t (tiempo).

La Figura 4.1 muestra un reactor electroquímico cuyo compartimiento bipolar está asociado a un tanque de almacenamiento. Realizando un balance de materia en el reactor, Figura 4.1(b), se tiene

$$QC(t, y) - QC(t, y + \Delta y) - \frac{\bar{I}_F(t)}{\nu_{e,c}F} = \varepsilon LW \Delta y \frac{\partial C(t, y)}{\partial t} \quad (4.1)$$

donde $\bar{I}_F(t)$ está promediado con respecto a y . Ordenando la ecuación anterior, se llega

a

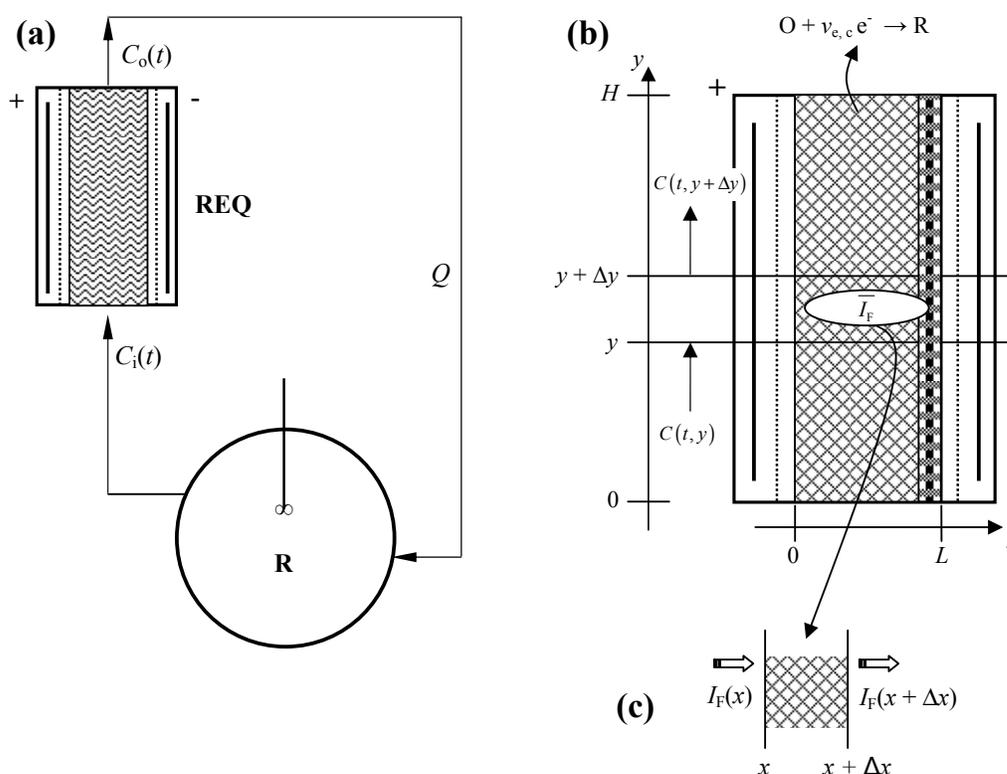


Figura 4.1. (a) Arreglo experimental de un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento. (b) Representación esquemática del balance diferencial de concentración en sentido axial. (c) Diagrama del balance diferencial de corriente faradaica en función del espesor del electrodo tridimensional bipolar.

$$\frac{\varepsilon LW}{Q} \frac{\partial C(t, y)}{\partial t} = - \frac{C(t, y + \Delta y) - C(t, y)}{\Delta y} - \frac{\bar{I}_F(t)}{\nu_{c,c} F Q \Delta y} \quad (4.2)$$

Observando la Figura 4.1(c), el balance de corriente faradaica se expresa en forma diferencial para la fase solución como

$$I_F(t, x, \Delta y) - I_F(t, x + \Delta x, \Delta y) + A_s W \bar{j}(t, \Delta x, \Delta y) \Delta x \Delta y = 0 \quad (4.3)$$

Acomodando términos, se obtiene

$$\frac{I_F(t, x + \Delta x, \Delta y) - I_F(t, x, \Delta y)}{\Delta x} = A_s W \bar{j}(t, \Delta x, \Delta y) \Delta y \quad (4.4)$$

Tomando el límite cuando $\Delta x \rightarrow 0$, se tiene la derivada de la función

$$\frac{dI_F(t, x, \Delta y)}{dx} = A_s W j(t, x, \Delta y) \Delta y \quad (4.5)$$

Para obtener la funcionalidad de la corriente faradaica con respecto a la posición, se integra la ecuación (4.5) recordando que, para $x = 0$, toda la corriente faradaica está en fase solución y se anula cuando $x = L_c$, es decir

$$\int_{I_F(t, x, \Delta y)}^0 dI_F(t, x, \Delta y) = A_{s,c} W \Delta y \int_0^{L_c} j(t, x, \Delta y) dx \quad (4.6)$$

obteniéndose

$$I_F(t, x, \Delta y) = -A_{s,c} W \Delta y \int_0^{L_c} j(t, x, \Delta y) dx \quad (4.7)$$

Definiendo la densidad de corriente macro-cinética como

$$i_{b,F}(t, y) = \frac{I_F(t, x, \Delta y)}{W \Delta y} \quad (4.8)$$

Sustituyendo la ecuación (4.7) en (4.8), se tiene

$$i_{b,F}(t, y) = -A_{s,c} \int_0^{L_c} j(t, x, \Delta y) dx \quad (4.9)$$

Agregando la expresión (4.8) a la ecuación (4.2), da como resultado

$$\frac{\varepsilon LW}{Q} \frac{\partial C(t, y)}{\partial t} = -\frac{C(t, y + \Delta y) - C(t, y)}{\Delta y} - \frac{Wi_{b,F}(t, y)}{v_{e,c} FQ} \quad (4.10)$$

Tomando el límite cuando $\Delta y \rightarrow 0$, se obtiene

$$\frac{\varepsilon LW}{Q} \frac{\partial C(t, y)}{\partial t} = -\frac{\partial C(t, y)}{\partial y} - \frac{Wi_{b,F}(t, y)}{v_{e,c} FQ} \quad (4.11)$$

Definiendo el tiempo de residencia del reactor como la relación entre el volumen ocupado por el electrolito en el electrodo bipolar y la velocidad de flujo volumétrica, es decir

$$\tau_R = \frac{\varepsilon HLW}{Q} \quad (4.12)$$

entonces, la ecuación (4.11) queda como

$$\tau_R \frac{\partial C(t, y)}{\partial t} = -H \frac{\partial C(t, y)}{\partial y} - \frac{HWi_{b,F}(t, y)}{v_{e,c} FQ} \quad (4.13)$$

Es habitual que en la práctica industrial se utilice un reactor electroquímico pequeño asociado a un tanque de almacenaje de mayor volumen. Cuando $\tau_R \rightarrow 0$, la ecuación (4.13) se simplifica a

$$\frac{dC(t, y)}{dy} = -\frac{Wi_{b,F}(t, y)}{v_{e,c} FQ} \quad (4.14)$$

Integrando la ecuación anterior a lo largo de la longitud del reactor (0, H) para obtener la variación temporal de las concentraciones de ingreso y egreso del reactor, se tendrá que

$$\int_{C_i(t)}^{C_o(t)} dC(t, y) = -\frac{W}{v_{e,c} FQ} \int_0^H i_{b,F}(t, y) dy \quad (4.15)$$

$$C_o(t) - C_i(t) = -\frac{W}{v_{e,c} FQ} \int_0^H i_{b,F}(t, y) dy \quad (4.16)$$

El balance de materia en el tanque de almacenamiento conduce a

$$V_M \frac{dC_i(t)}{dt} = QC_o(t) - QC_i(t) \quad (4.17)$$

El tiempo de residencia para el mezclador viene definido como la relación entre el volumen del tanque con respecto al flujo de electrolito

$$\tau_M = \frac{V_M}{Q} \quad (4.18)$$

quedando la ecuación (4.17) como

$$\tau_M \frac{dC_i(t)}{dt} = C_o(t) - C_i(t) \quad (4.19)$$

Combinando las ecuaciones (4.16) y (4.19), se obtiene

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = -\frac{W}{v_{e,c} F V_M} \int_0^H i_{b,F}(t, y) dy \quad (4.20)$$

Sin embargo, cuando la longitud del reactor es pequeña, la conversión por paso es baja, por lo que no es necesario tomar en cuenta la variación de la concentración con la posición axial y . Así, la ecuación (4.20) es simplificada a

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = -\frac{I_F(t)}{v_{e,c} F V_M} \quad (4.21)$$

La integración de la ecuación anterior permite obtener la variación temporal de la concentración de entrada al reactor $C_i(t)$ (igual a la de salida del mezclador) como sigue

$$\int_{C_i(0)}^{C_i(t)} dC_i(t) = -\frac{1}{v_{e,c} F V_M} \int_0^t I_F(t) dt \quad (4.22)$$

$$C_i(t) = C_i(0) - \frac{1}{v_{e,c} F V_M} \int_0^t I_F(t) dt \quad (4.23)$$

Para estudios de remoción de cobre a partir de soluciones diluidas, el valor teórico de la concentración del ión cúprico se obtuvo mediante la ecuación (4.23). Los cálculos se realizaron con MDF; el diagrama de flujo que muestra el algoritmo utilizado se presenta en la Figura 4.2. Las propiedades fisicoquímicas y los parámetros cinéticos

utilizados en la modelación son similares a los ilustrados en la Tabla 3.1, con el debido ajuste por concentración.

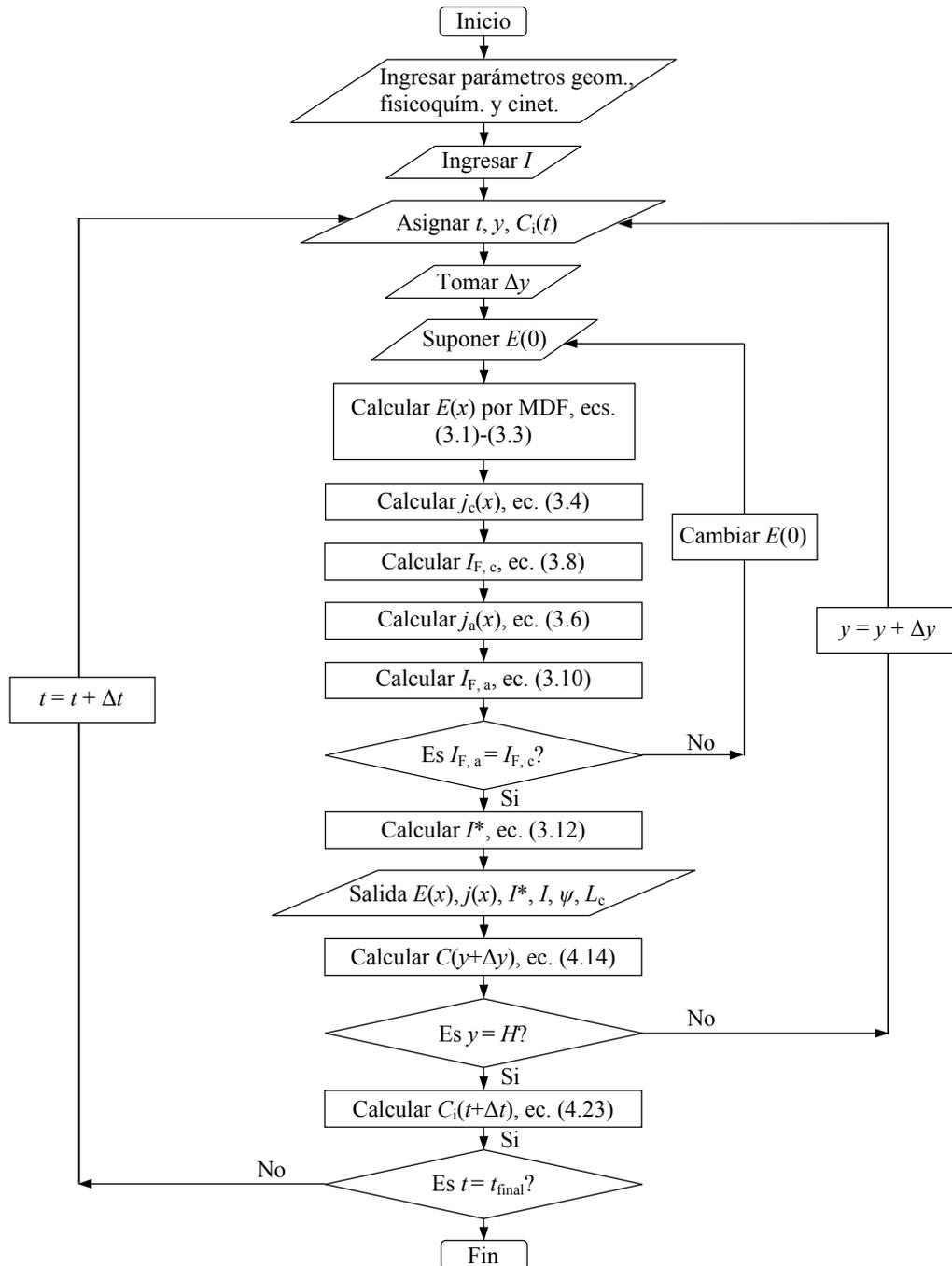


Figura 4.2. Diagrama de flujo ilustrando el procedimiento de cálculo.

4.2) Determinación experimental

Los detalles de construcción y operación del reactor, así como la obtención de los datos experimentales han sido declarados en capítulos anteriores. Para evaluar el desempeño del reactor electroquímico con electrodos tridimensionales bipolares en el tratamiento de efluentes, se realizaron experimentos contando con uno o dos electrodos bipolares (Figura 4.3), manteniendo el largo, ancho y espesor declarados en los capítulos anteriores (10, 5 y 1.7 cm, respectivamente). Las mallas de acero inoxidable 304 y la de metal desplegado son similares a las utilizadas anteriormente. Sin embargo, en experimentos con un electrodo bipolar, el espesor del sector catódico fue de 15 mm (42 mallas) y 6 mm para cada lado catódico cuando se utilizaron dos electrodos bipolares (17 mallas cada uno), separados por dos mallas plásticas, cada una de 0.5 mm de espesor, cuyas dimensiones geométricas fueron similares a las mallas de acero para evitar el by-pass de electrolito a través del separador. La zona anódica de los electrodos bipolares fue una malla de metal desplegado tipo ADE, 2 mm de espesor.

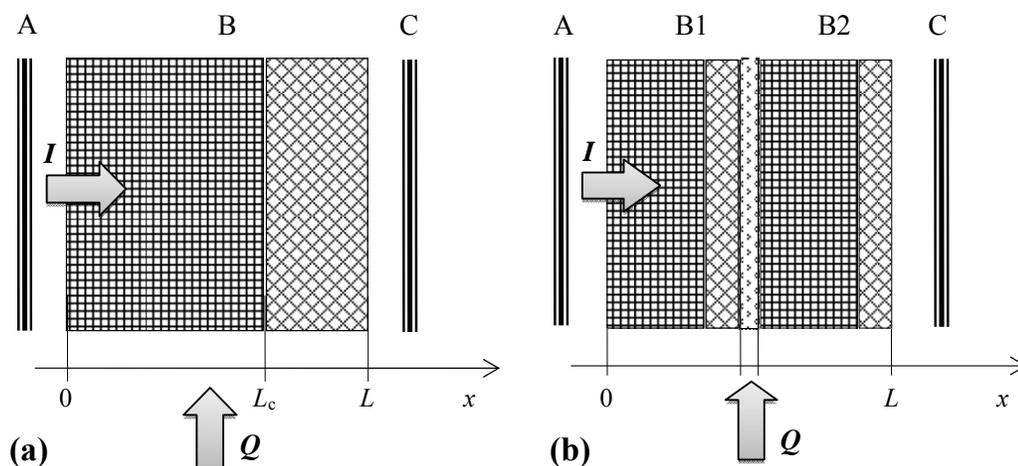


Figura 4.3. Esquemas de reactores electroquímicos con uno (a) o dos (b) electrodos tridimensionales bipolares. (A) Ánodo terminal, (B) electrodo bipolar y (C) cátodo terminal.

Los experimentos fueron realizados galvanostáticamente ($I = 3 \text{ A}$) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron dos electrodos de calomel saturado (ECS) como electrodos de referencia, cada uno conectado a capilares Haber-Luggin posicionados a ambos lados del compartimiento bipolar. Cuando se colocó un solo electrodo bipolar, fue posible determinar los potenciales en la fase solución para ambos sectores del electrodo tridimensional, caso contrario para dos electrodos bipolares, en donde la única medición de potencial realizada fue el potencial de la reacción catódica.

La concentración inicial de cobre fue de 604 mg dm^{-3} para el sistema con un electrodo bipolar y de 440 mg dm^{-3} para dos electrodos bipolares, ambos en $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ y H_2SO_4 , para dar pH 2. La deposición de cobre tiene lugar en el lado catódico y la generación de oxígeno en el sector anódico de los electrodos bipolares. Durante los experimentos, se tomaron muestras de la solución del reservorio a intervalos regulares de tiempo para determinar la concentración del ión cúprico mediante complejometría con soluciones de EDTA y EAA. El volumen del mezclador para el compartimiento bipolar fue de 10 L , mientras que 2.5 dm^3 de una solución 1 M NaOH se utilizaron para los electrodos terminales, siendo la generación de hidrógeno y oxígeno las reacciones catódica y anódica, respectivamente.

La corriente de fuga se determinó experimentalmente como la diferencia entre la corriente total y la corriente utilizada para la deposición de cobre, la cual fue calculada gravimétricamente a partir de la masa de cobre depositado sobre el sector catódico del electrodo bipolar. Nuevamente, se desprecia la reducción de oxígeno como reacción secundaria dada su baja solubilidad en este electrolito, alrededor de 2.75 mg dm^{-3} , determinada por el método de Winkler.

4.3) Análisis y discusión de resultados

La Figura 4.4 muestra la distribución de corriente en los electrodos terminales en función de la posición axial y cuando el reactor cuenta con uno o dos electrodos bipolares. La barra vertical representa el error estándar del promedio. Se puede observar que la distribución axial de corriente es uniforme en ambos electrodos terminales cuando se utiliza un electrodo bipolar, lo cual está en concordancia con lo informado en el Capítulo 3, a pesar de que en estos últimos experimentos existe una variación importante en la concentración del ión cúprico. No obstante, al usar dos electrodos tridimensionales se detecta un comportamiento diferente para el cátodo terminal que, como se mostrará más adelante, se atribuye a las condiciones fluidodinámicas en el interior del reactor o a la generación de gases sobre el sector anódico del electrodo bipolar.

La Tabla 4.1 resume las condiciones de operación de los datos experimentales. Se observa que, bajo condiciones de trabajo similares, el reactor opera con corrientes de fuga altas dado que la diferencia de potencial aplicado para este sistema tiene que superar alrededor de 0.9 V para que comiencen a llevarse a cabo procesos faradaicos. De esta manera, se produce una marcada caída óhmica en la fase solución, lo que restringe las reacciones de deposición de cobre y generación de oxígeno a espesores pequeños a ambos lados del electrodo bipolar, como se ilustra en la tercera columna de la Tabla 4.2.

Exp.	I (A)	t (min)	$Q \times 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	U (V)	$C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}$ (mg dm^{-3})	$\psi _{\text{exp}}$ (%)	$EC _{\text{exp}}$ (%)
1	3	480	19.7	7.64	604-60	80.81	19.19
2 ^a	3	300	19.7	8.99	439-23	87.73	12.27

Tabla 4.1. Resumen de resultados experimentales. ^a Dos electrodos bipolares.

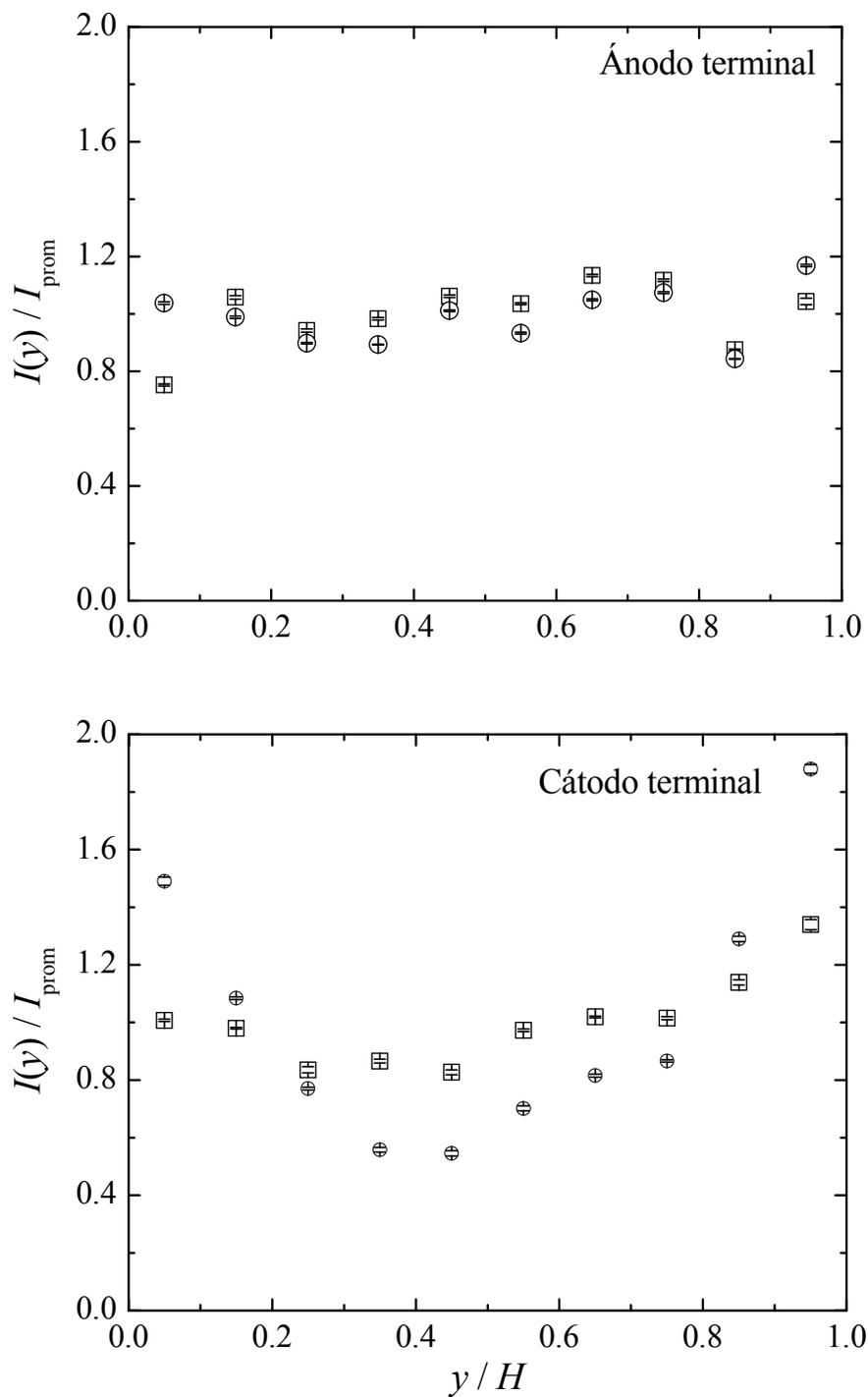


Figura 4.4. Distribución de corriente en función de la posición axial y . \square : Un electrodo bipolar, $I = 3 \text{ A}$, $C = 604\text{-}60 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 19.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $t = 480 \text{ min}$. \circ : Dos electrodos bipolares, $I = 3 \text{ A}$, $C = 439\text{-}23 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 19.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $t = 300 \text{ min}$. Las barras verticales indican el error estándar del promedio.

Exp.	ρ_s , correl (Ω m)	$L_c _{\text{prom, exp}}$ (mm)	$L_c _{\text{teo}}$ (mm)	$E(0) _{\text{prom, exp, ECS}}$ (V)	$E(0) _{\text{teo, ECS}}$ (V)	$E(L) _{\text{prom, exp, ECS}}$ (V)	$E(L) _{\text{teo, ECS}}$ (V)
1	0.23-0.16	6.31	2.83 ^a	-0.411	-0.302 ^a	1.201	1.311 ^a
2	0.87-0.16	0.87 4.53	1.76 ^a	-0.653	-0.510 ^a	-	1.281 ^a

Tabla 4.2. Comparación de resultados teóricos con datos experimentales. ^a Valores promedio.

La Figura 4.5 muestra el espesor catódico en función del ancho del electrodo bipolar. Se observa que la deposición de cobre es menor en los bordes debido a diferentes condiciones hidrodinámicas en el interior del electrodo tridimensional. En el caso del uso de un solo electrodo bipolar, se observa una menor distribución del espesor del lecho catódico en función de la coordenada z ; cuando se utilizan dos electrodos tridimensionales se tienen dos comportamientos diferentes: el electrodo bipolar enfrentado al ánodo terminal presenta valores bajos de espesores catódicos con poca distribución del mismo, mientras que el segundo electrodo presenta mayores espesores catódicos con una distribución marcada en los bordes del electrodo bipolar.

Como sucedió en el capítulo anterior, la generación de oxígeno en el lado anódico del electrodo bipolar produce la formación de una cortina de burbujas sobre la superficie de la malla de metal desplegado, lo cual incrementa sustancialmente la resistividad efectiva del electrolito debido al efecto de enmascaramiento de los procesos faradaicos, en donde la corriente suministrada a través de los electrodos terminales tiene que vencer una resistencia adicional en una manera no predicha. Por ello, nuevamente se recurrió a la resistividad efectiva como parámetro de ajuste, con la intención de mejorar la concordancia entre los resultados experimentales y los datos teóricos suministrados por el modelo matemático.

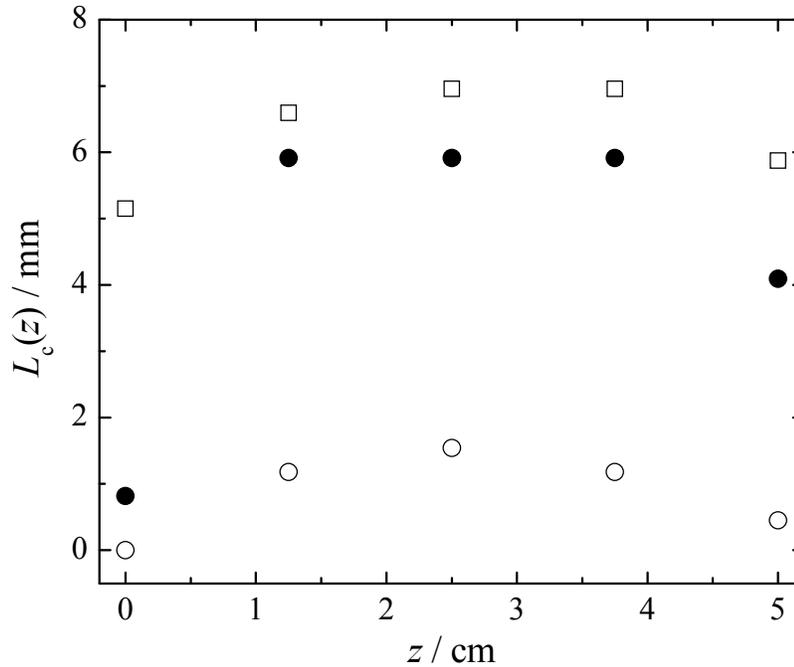


Figura 4.5. Espesor catódico en función de la posición con respecto al ancho del electrodo. □ Exp. 1. ○ Exp. 2, electrodo bipolar enfrentado al ánodo terminal. ● Exp. 2, electrodo bipolar enfrentado al cátodo terminal.

Los datos experimentales y teóricos relacionados al espesor catódico y potenciales en ambos extremos de los electrodos bipolares están resumidos en la Tabla 4.2, donde los resultados experimentales corresponden a valores promedio. Así, la Figura 4.6 muestra la respuesta temporal del potencial en ambos lados del electrodo bipolar para un experimento típico. El modelo teórico es capaz de describir cualitativamente la tendencia observada en los resultados experimentales y, además, corrobora los pequeños valores de los espesores catódicos. La diferencia entre los potenciales teóricos y experimentales radica en el hecho de realizar la toma de datos en un solo punto en la periferia del electrodo bipolar donde, en el sector catódico (Figura 4.5), la deposición de cobre tiene lugar a bajas densidades de corriente. También se observa que el alto valor de la corriente de fuga produce una disminución marcada en la eficiencia de corriente, última columna Tabla 4.1.

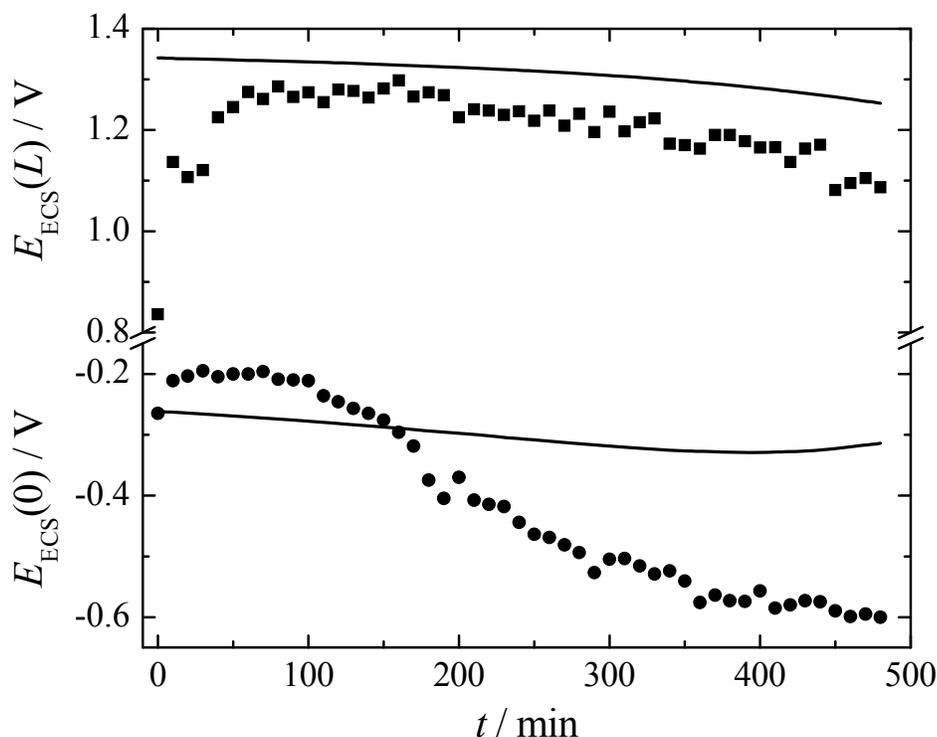


Figura 4.6. Potencial en ambos extremos del electrodo bipolar en función del tiempo. Un electrodo bipolar, $I = 3 \text{ A}$, $C = 604\text{-}60 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 19.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $t = 480 \text{ min}$. \bullet : $E_{\text{ECS}}(0)$, lado catódico. \blacksquare : $E_{\text{ECS}}(L)$, región anódica. *Líneas continuas*: Comportamiento teórico.

La Figura 4.7 ilustra el cambio de concentración en función del tiempo para un experimento típico con un electrodo bipolar, con el objetivo de determinar el desempeño del reactor para el procesamiento de efluentes. Los datos adicionales de este experimento están dados en la segunda fila de las Tablas 4.1 y 4.2. Se observa un cambio pronunciado de concentración en las primeras etapas del experimento y, posteriormente, se presenta un decaimiento menos marcado. La línea continua representa el comportamiento teórico de acuerdo al modelo matemático asumiendo una disminución lineal de la resistividad efectiva del electrolito con el tiempo. Así, al comienzo del experimento cuando la corriente faradaica es importante, se tomó para la resistividad efectiva el valor promedio de los experimentos a concentración constante de cobre informados en la segunda columna de la Tabla 3.4, es decir, $0.23 \text{ } \Omega \text{ m}$ y $0.16 \text{ } \Omega \text{ m}$

al final del experimento. Este último valor fue calculado con la ecuación de Bruggeman despreciando la generación de gas al interior del electrodo bipolar, dado que la generación de oxígeno es baja al final del experimento. Se observa una buena concordancia entre los valores experimentales y teóricos.

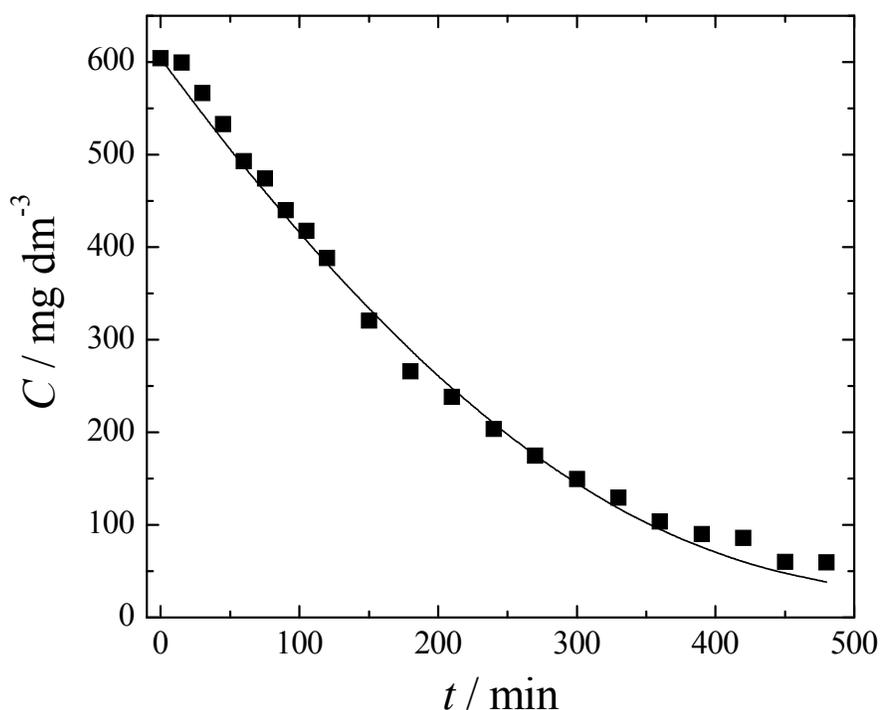


Figura 4.7. Concentración de cobre en función del tiempo. Un electrodo bipolar, $I = 3 \text{ A}$, $C = 604\text{-}60 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q = 19.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $t = 480 \text{ min}$. Línea continua. Comportamiento teórico. $\rho_s(0) = 0.23 \text{ } \Omega \text{ m}$, $\rho_s(480 \text{ min}) = 0.16 \text{ } \Omega \text{ m}$.

A partir de los valores de masa de cobre depositado al interior de los electrodos tridimensionales es posible evaluar el desempeño de este tipo de reactores. De esta manera, la conversión de remoción de Cu fue de 90.1% luego de 480 min de operación para un electrodo bipolar, y 94.8% para 300 min con dos electrodos bipolares, ambos experimentos realizados a una corriente total aplicada de 3 A. El uso de este tipo de estructuras tridimensionales en el compartimiento bipolar produce un cambio importante en la concentración del tanque de almacenamiento, a pesar de contar con

bajas eficiencias de corriente como consecuencia de las altas corrientes de fuga debido a pequeños espesores en cada electrodo. Cabe señalar, sin embargo, que el uso de dos electrodos bipolares en serie mostró cantidades diferentes de cobre depositado en cada uno de los electrodos, lo cual puede ser atribuido a la acumulación de gases en el separador o a diferencias en el comportamiento hidrodinámico en el interior del reactor. Por esta razón, en el caso de dos electrodos tridimensionales, es difícil correlacionar los resultados experimentales.

De acuerdo a la ecuación (4.21), la corriente utilizada para la reducción de iones cúprico también puede ser obtenida a partir de la pendiente de la curva experimental concentración del reservorio *versus* tiempo. Así, la Figura 4.8 informa la fracción de corriente de by-pass en función del tiempo, donde se observa el incremento de la corriente de fuga con el tiempo como consecuencia de la disminución de la concentración de cobre. La línea continua representa el comportamiento según el modelo teórico. Se observa que se tiene una buena concordancia entre los valores experimentales y los resultados teóricos. La Figura 4.9 muestra que la eficiencia de corriente (EC) teórica disminuye con el tiempo debido al incremento de la corriente parásita. El valor promedio de la EC teórica, línea punteada, está en concordancia con la determinada experimentalmente.

Para evaluar el desempeño de un reactor electroquímico que tenga por objetivo el procesamiento de efluentes a partir de soluciones diluidas, es necesario introducir parámetros de operación que caracterizan a estos equipos. Entre ellos se tiene el consumo energético específico, E_s , definido como la cantidad de energía consumida para depositar la unidad de masa de la especie de interés. En el presente caso está dado por

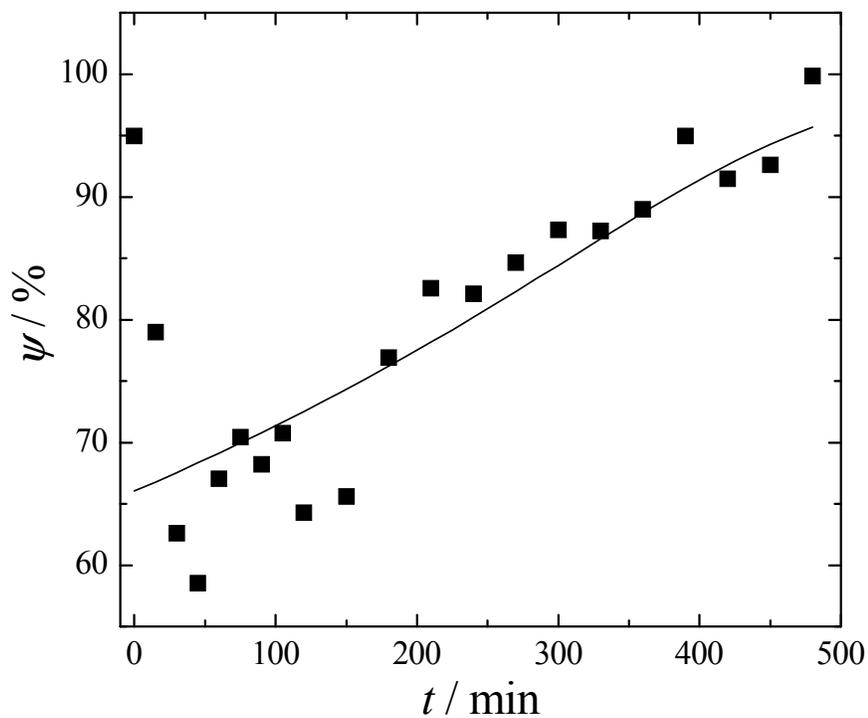


Figura 4.8. Fracción de corriente de fuga en función del tiempo para el experimento informado en la Figura 4.7.

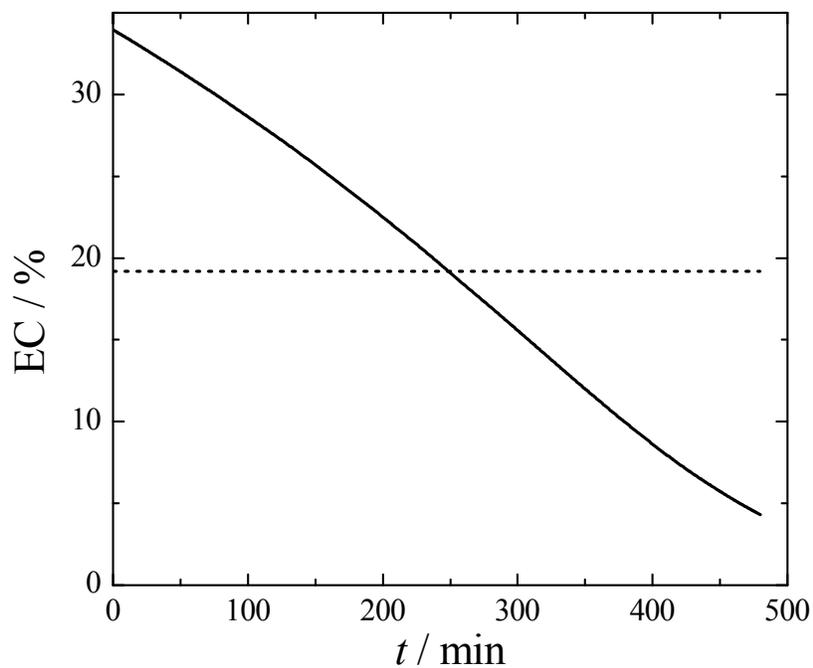


Figura 4.9. Eficiencia de corriente en función del tiempo para el experimento informado en la Figura 4.7. *Línea continua* - valor teórico, *línea punteada* – determinación gravimétrica.

$$E_s = \frac{UIt}{V_s [C(0) - C(t)]} \quad (4.24)$$

Tomando en consideración los datos de la Tabla 4.1, para el experimento con un electrodo bipolar se tiene que $E_s = 33.71 \text{ kW h (kg Cu recuperado)}^{-1}$, mientras que para dos electrodos tridimensionales se determinó que $E_s = 32.42 \text{ kW h (kg Cu recuperado)}^{-1}$. Se observa que existe reproducibilidad en las determinaciones experimentales dado que el consumo energético es prácticamente el mismo valor.

La remoción de cobre a partir de soluciones diluidas de sulfato cúprico en medio ácido es la reacción test más utilizada para evaluar el desempeño de los reactores electroquímicos que contengan electrodos tridimensionales, con la intención de eliminar iones metálicos de efluentes contaminados. Por ello, existe una cantidad considerable de trabajos en la literatura que informan los consumos energéticos, conversiones, eficiencias de corriente y velocidades espaciales normalizadas para este tipo de sistemas. Sasaki y colaboradores [20, 21] recuperaron cobre a partir de soluciones diluidas de CuSO_4 (500-10 ppm) con electrodos bipolares apilados rotatorios, obteniendo $E_s = 3-7.2 \text{ kW h (kg Cu recuperado)}^{-1}$. Grau y Bisang [47] depositaron Cu sobre 2 electrodos bipolares construidos a partir de mallas tejidas, cuyo consumo energético específico fue de $3.27 \text{ kW h (kg Cu recuperado)}^{-1}$. Al-Shammari, Rahman y Chin [85] utilizaron un reactor tipo barril oblicuo rotatorio para la remoción de Cu(II) a partir de aguas residuales sintéticas, requiriendo entre 4 y 21.4 kW h por kg de Cu recuperado. Los valores típicos de consumo energético específico para procesos de electrorecuperación de cobre a partir de soluciones de sulfato cúprico y ácido sulfúrico van de 1.7 a 3.8 kW h (kg Cu recuperado)⁻¹ [86-88].

El mayor consumo energético específico observado en el presente estudio puede atribuirse a las siguientes causas:

- Presencia de corrientes parásitas.

-
-
- El valor informado es acumulativo entre el inicio y el final del experimento y no un valor puntual a un determinado tiempo. La Figura 4.8 informa que la corriente parásita incrementa con el tiempo, con lo cual el consumo energético específico es menor a tiempos cortos.
 - Debido a la construcción especial del reactor usado en esta tesis, en el cátodo terminal no se produjo la deposición de cobre, lo que ocasionará valores más altos del consumo energético específico del reactor bipolar. Es necesario remarcar que la configuración especial del reactor se adoptó para estudiar específicamente el comportamiento del electrodo bipolar.

No obstante, el mayor valor de E_s no invalida el uso de estos electrodos debido a que al trabajar con soluciones diluidas, la energía requerida para la deposición del contaminante no representa una fracción significativa del requerimiento energético global del proceso. Prueba de ello es que otros sistemas electroquímicos con altos valores de E_s se consideran promisorios. Ejemplos de este tipo de procesos son: la remoción electroquímica de arsénico en soluciones de ácido fosfórico [89], la electrooxidación de cianuro sobre ánodos de óxido de cobalto [90] y el tratamiento de efluentes que contengan compuestos orgánicos [91-93].

De lo expuesto se puede concluir que se ha corroborado como principal dificultad de la conexión bipolar la existencia de corriente parásita, lo cual disminuye el rendimiento de corriente y aumenta el consumo energético específico, sin que ello constituya una condición invalidante para el empleo de estos equipos. Por otra parte, estos aspectos son contrarrestados por el buen desempeño para el procesado de efluentes que permite alcanzar una conversión apropiada de la especie contaminante y también ofrece aspectos constructivos más simples que las unidades monopolares.

Capítulo 5.

Aplicación de los electrodos tridimensionales bipolares.

II. Producción de sustancias



Charles William Tobias. (1920 - 1996) Considerado el padre de la Ingeniería Electroquímica.

Estudió la producción de ozono en celdas electroquímicas, investigó la deposición de aleaciones y metales, el maquinado electroquímico de aleaciones duras, y se interesó en cómo los metales reactivos se depositan sobre los electrodos....

Capítulo 5. Aplicación de los electrodos tridimensionales

bipolares. II. Producción de sustancias

5.1) Introducción

5.1.1) Aspectos generales

En el capítulo anterior se trató la posibilidad de utilizar reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales bipolares para el tratamiento de efluentes que contengan especies metálicas susceptibles de ser eliminadas. Como ejemplo de ello, se estudió la deposición de cobre a partir de soluciones de sulfato cúprico en medio ácido, considerando que la reacción anódica era la generación de oxígeno a partir de la oxidación del medio. Sin embargo, las opciones de uso de este tipo de dispositivos son amplias, y dentro de ellas se puede enmarcar la producción de sustancias con valor comercial.

Uno de los procesos que resultan interesantes desde el punto de vista económico es la obtención de polvos de óxido cuproso (Cu_2O) a partir de rezagos de cobre. Una característica importante del Cu_2O es su baja toxicidad y una buena aceptabilidad del medio ambiente. Este compuesto tiene diversas aplicaciones industriales: precursor de reactivos de cobre, agente reductor en productos agrícolas para vinos y cosechas tropicales, y pigmento (particularmente para pintura marina anti-fouling, así como en cerámicos) [1]. Además, ha sido ampliamente utilizado en los ámbitos de fotocatalisis, conversión de energía solar y en materiales para descomposición de agua [94]. Los métodos tradicionales para producir óxido cuproso pueden ser agrupados en las siguientes técnicas: procesos a alta temperatura, reducción química de soluciones que contengan Cu(II) y oxidación electroquímica de cobre metálico [38]. El proceso electroquímico, la disolución anódica de cobre en soluciones alcalinas de cloruro de sodio (NaCl), parece ser el más adecuado a escala industrial en vista de su diagrama de

flujo simple, menores costos, fácil operación, alta productividad, condiciones de operación flexibles y alta calidad del producto [39-42, 94]. Mediante la alteración del electrolito y las condiciones de electrólisis se puede obtener un amplio rango de colores, tamaños de partícula y capacidades reductoras. Sin embargo, la mayoría de procesos proporcionan óxido cuproso de color rojo en forma de polvo, con un tamaño de partícula promedio de 3-4 μm . La pureza varía, pero para aplicaciones rutinarias se desea un nivel de Cu_2O del 97% w, siendo las principales impurezas cobre metálico, cloruros y CuO , todas $< 0.5\%$ w [1].

La celda que se utiliza industrialmente para producir óxido cuproso es simple, sin divisiones y monopolar, similar a las de electro-recuperación de metales, y cuenta con electrodos de placa paralela inmersos en tanques abiertos. El ánodo y el cátodo son de cobre, algunas veces corresponde a material fundido obtenido de hornos de refinación o material de desecho. El electrolito es usualmente NaCl ($140\text{-}180\text{ g dm}^{-3}$) a pH 8-10 y una temperatura de $65\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$; las densidades de corriente están en el rango de $10\text{-}30\text{ mA cm}^{-2}$, con un voltaje de celda de 2 a 2.6 V. La eficiencia de corriente anódica para Cu_2O es típicamente 60-90%. Las celdas son operadas en modo batch. El óxido cuproso cae de los ánodos hacia el fondo de los tanques; cada cierto intervalo de tiempo, la electrólisis se detiene, se remueven los electrodos residuales para refundición, se agita el lodo de $\text{Cu}_2\text{O}\text{-NaCl}$ y se bombea fuera de la celda para una separación externa del óxido cuproso. Para evitar la pasivación de los ánodos y proveer un producto más uniforme, se invierte automáticamente la polaridad de la celda cada cierto tiempo, de manera tal que los electrodos de cobre son ánodos durante la mitad de su tiempo de vida. En algunas celdas, los electrodos son limpiados en forma manual [1].

5.1.2) *Mecanismo de reacción y termodinámica del sistema Cu-Cl-H₂O*

Uno de los aspectos fundamentales en el análisis de sistemas electroquímicos es realizar estudios termodinámicos previos de los procesos de electrodo o de hidrólisis que se podrían llevar a cabo en solución. Por ello, generalmente se recurre al uso de diagramas de especiación, de zonas de predominancia y tipo Pourbaix (Eh vs. pH). De entre estos diagramas, el de Pourbaix es ampliamente utilizado para explicar ciertos resultados electroquímicos. De esta manera, es importante saber cuales especies (fases sólidas, fluidos, acuo-complejos iónicos o sin carga y gases) deben ser incluidos en los cálculos termodinámicos en un sistema químico dado. Algunas especies no son estables en soluciones acuosas, mientras que otras únicamente se pueden formar a altas temperaturas o presiones, o bajo otras condiciones extremas.

Por tanto, es necesario evaluar críticamente las especies que se espera existan en un sistema antes de realizar los cálculos termodinámicos, los cuales, en caso de estar basados en especies erróneas u omitidas, darían información equivocada sobre los equilibrios químicos. Es particularmente importante incluir todas las especies disueltas en los cálculos termodinámicos para los diagramas de Pourbaix dado que aquéllas afectan el tamaño de las áreas de corrosión, o de disolución en el caso de la oxidación de cobre en soluciones concentradas de cloruros en medio alcalino.

Beverkog y Pettersson [95] han publicado una colección completa de diagramas de Pourbaix y de zonas de predominancia para el sistema ternario Cu-Cl-H₂O a diferentes temperaturas y concentraciones totales de cobre en solución, para una concentración total de cloruro igual a 5 m. A continuación se muestran los diagramas termodinámicos para 25 y 80 °C, temperaturas de interés para este trabajo de tesis debido a las recomendaciones de Ji y Cooper [39].

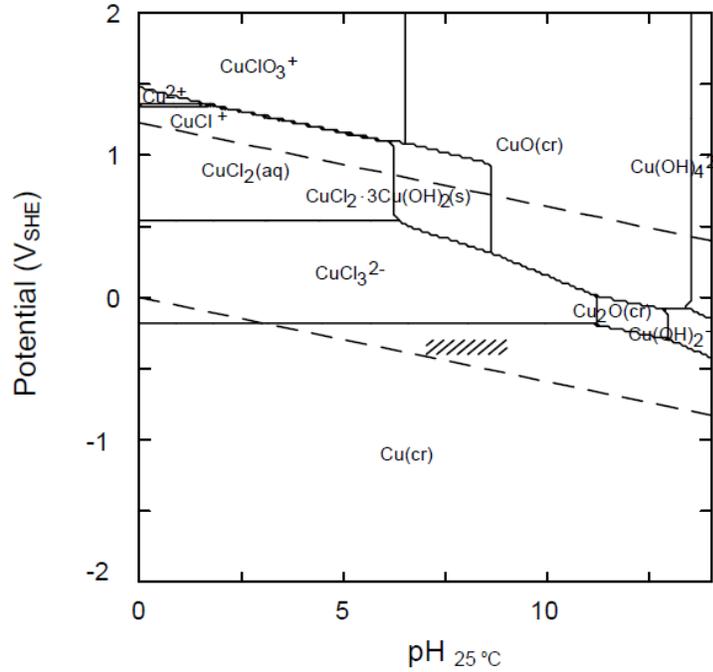


Figura 5.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Cl-H₂O en $[\text{Cl}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 5 \text{ m}$, a 25 °C y $[\text{Cu}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ m}$.

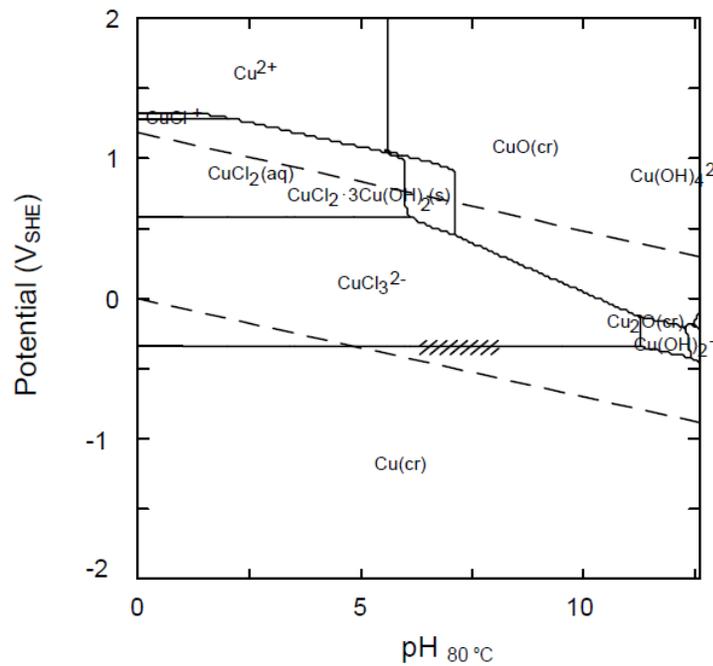


Figura 5.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Cl-H₂O en $[\text{Cl}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 5 \text{ m}$, a 80 °C y $[\text{Cu}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ m}$.

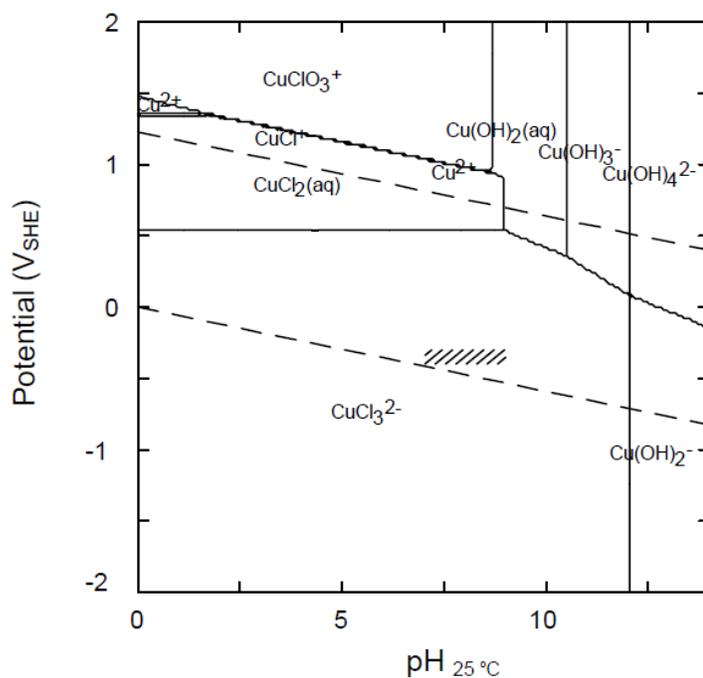


Figura 5.3. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-Cl-H₂O en $[\text{Cl}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 5 \text{ m}$, a 25 °C y $[\text{Cu}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ m}$.

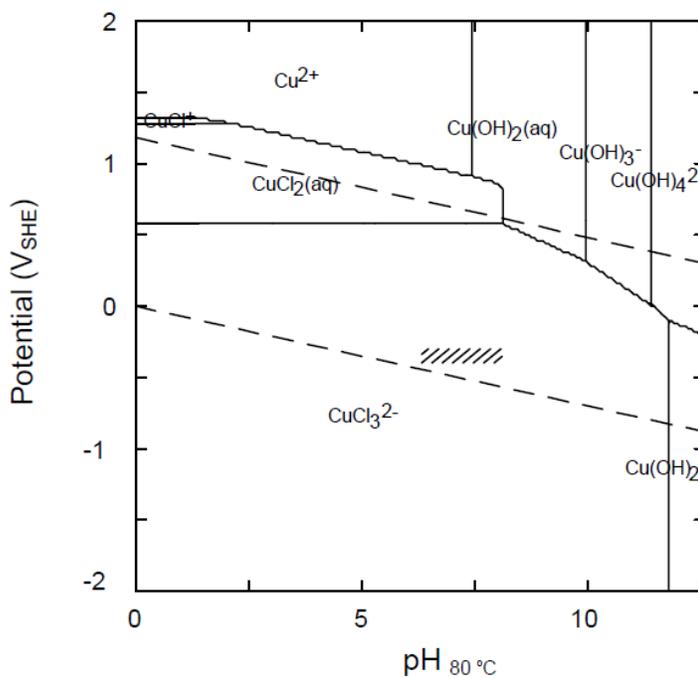


Figura 5.4. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-Cl-H₂O en $[\text{Cl}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 5 \text{ m}$, a 80 °C y $[\text{Cu}(\text{ac})]_{\text{tot}} = 10^{-4} \text{ m}$.

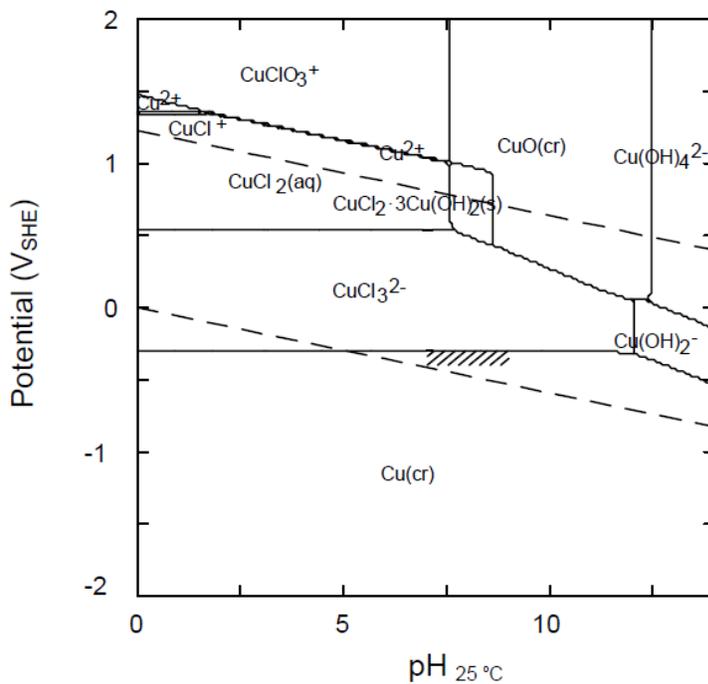


Figura 5.5. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Cl-H₂O en [Cl(ac)]_{tot} = 5 m, a 25 °C y [Cu(ac)]_{tot} = 10⁻⁶ m.

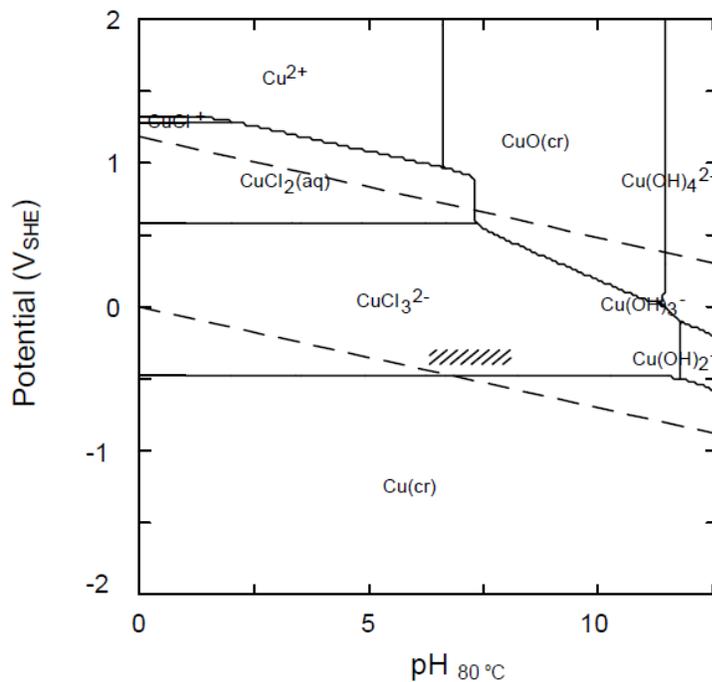


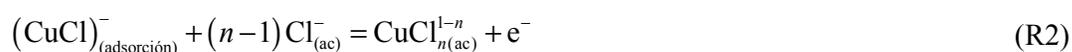
Figura 5.6. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Cl-H₂O en [Cl(ac)]_{tot} = 5 m, a 80 °C y [Cu(ac)]_{tot} = 10⁻⁶ m.

A partir de los diagramas mostrados, donde SHE corresponde a las siglas en inglés del Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH), los autores concluyen que la disolución de cobre en 5 m Cl⁻ y bajas concentraciones de Cu(I) en solución tiene lugar mediante la formación del complejo CuCl₃²⁻ tanto en soluciones ácidas como básicas. Este cloro-complejo es oxidado a potenciales mayores para dar lugar a CuCl_{2(ac)}, el cual, al incrementar el potencial puede formar CuCl⁺, Cu²⁺ o CuClO₃⁺, éste último predominando para temperaturas menores a 50 °C. Por otro lado, encontraron que el cobre metálico se pasiva por la formación de Cu₂O_(cr), CuO_(cr) o la fase mixta CuCl₂·3Cu(OH)_{2(s)}. También mencionan que el óxido cuproso no se forma para [Cu(ac)] ≤ 10⁻⁶ m (Figuras 5.5 y 5.6). Se observa un ligero efecto de la temperatura en las zonas de existencia de Cu₂O y CuO (Figuras 5.1 y 5.2).

El diagrama de predominancia para especies de cobre a [Cu(ac)]_{tot} = 10⁻⁴ m, [Cl(ac)]_{tot} = 5 m y 25 °C se muestra en la Figura 5.3. La especie disuelta predominante en equilibrio con Cu en soluciones fuertemente ácidas a altamente alcalinas es CuCl₃²⁻, no Cu⁺. Para pH aún mayor, Cu está en equilibrio con la segunda etapa de hidrólisis del Cu(I), Cu(OH)₂⁻. Las especies solubles en equilibrio con CuO son: Cu²⁺ para temperaturas superiores a 50 °C, CuClO₃⁺, Cu(OH)_{2(aq)}, Cu(OH)₃⁻ o Cu(OH)₄²⁻, dependiendo del potencial y pH. En el caso del sólido mixto CuCl₂·3Cu(OH)₂, las especies disueltas en equilibrio con esta fase son CuClO₃⁺, CuCl_{2(aq)} o Cu(OH)_{2(aq)}, dependiendo del *Eh* y pH. El diagrama de predominancia para [Cu(ac)]_{tot} = 10⁻⁶ m en [Cl(ac)]_{tot} = 5 m y 25 °C es similar al elaborado para [Cu(ac)]_{tot} = 10⁻⁴ m. La concentración de las especies solubles de cobre está por debajo del umbral de formación de las especies poli-nucleares.

Con respecto a las reacciones que tienen lugar en solución para dar como resultado la obtención de óxido cuproso, el mecanismo de disolución-hidrólisis-precipitación en forma genérica puede ser utilizado razonablemente para describir la formación de Cu_2O durante la electro-disolución de cobre en soluciones alcalinas concentradas de NaCl [39, 94]

Ánodo:



Cátodo:



Reacción global:

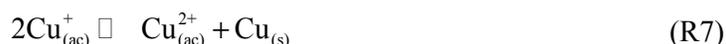


donde la reacción (R4) es la etapa controlante del proceso global. Los iones oxidrilo necesarios para la formación del óxido cuproso, (R4), son generados en la reacción catódica (R5) y arriban al compartimiento anódico por migración, difusión y convección. La reducción de Cu_2O a cobre metálico por contacto con el cátodo es evitado con un separador o mediante el uso de ciertos aditivos. Entonces, el óxido cuproso finamente dividido es removido de la celda (usualmente del fondo) en forma continua o discontinua.

El cloruro inicial de la celda electrolítica, el cual se provee para formar los aniones de cloro-complejos cuprosos, es regenerado en la etapa de reacción química

(R3). Así, a partir de la reacción neta de celda (R6), es evidente que los reactivos que se consumen en la electrólisis son el agua y el cobre metálico que funciona como ánodo, únicamente. El pH del electrolito y la concentración de cloruros no deberían cambiar con la electrólisis si el mecanismo de reacción planteado se cumple, (R1)-(R6), y no hay reacciones secundarias.

Uno de los aspectos más importantes a ser tenido en cuenta al producir óxido cuproso mediante un proceso electroquímico es la falta de estabilidad de este compuesto en contacto con aire húmedo. Se oxida rápidamente u ocurre la reacción de dismutación expresada por la siguiente reacción



que puede ocasionar contaminación en el producto deseado. Considerando el valor de la constante de equilibrio de la reacción ($K = 1.59 \times 10^7$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$), se tiene que el proceso de dismutación está fuertemente favorecido [38].

Las principales reacciones de electrodo que pueden llevarse a cabo para una solución concentrada de NaCl en medio básico se muestran en la Tabla 5.1. La Figura 5.7 ilustra un eje de potenciales de electrodo reversibles corregidos por pH. Se observa que la reacción anódica más favorecida termodinámicamente es la oxidación de cobre a óxido cuproso (R8, $E_{0, \text{ECS}} = -0.37\text{ V}$). No obstante, los valores de potencial estándar de las reacciones de oxidación de cobre a óxido cúprico (R9, $E_{0, \text{ECS}} = -0.27\text{ V}$) y la re-oxidación de Cu_2O a CuO (R10, $E_{0, \text{ECS}} = -0.17\text{ V}$) están muy próximos, por lo que podría ocurrir la formación de óxido cúprico a partir del óxido cuproso producido a partir de la disolución anódica del cobre metálico. Por ello, con la finalidad de evitar la formación de CuO , se deben aplicar bajos sobrepotenciales anódicos y el potencial del ánodo no debería ser más positivo que -0.26 V con respecto al ECS. Asimismo, se

descarta la generación de oxígeno como reacción secundaria parásita debido a que requieren altos potenciales, (R11, $E_{0, ECS} = 0.4 \text{ V}$).

Reacciones de electrodo	$E_{0, EEH} \text{ (V)}$	$E_{0, ECS} \text{ (V)}$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}_{(ac)}^-$ (R8)	-0.1289	-0.3701
$\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + 2\text{OH}_{(ac)}^-$ (R9)	-0.0274	-0.2686
$2\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{OH}_{(ac)}^-$ (R10)	0.0741	-0.1671
$(1/2)\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}_{(ac)}^-$ (R11)	0.6376	0.3964
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}_{(ac)}^-$ (R5)	-0.5916	-0.8328

Tabla 5.1. Reacciones de electrodo para soluciones de NaCl a pH = 10 y 25 °C.

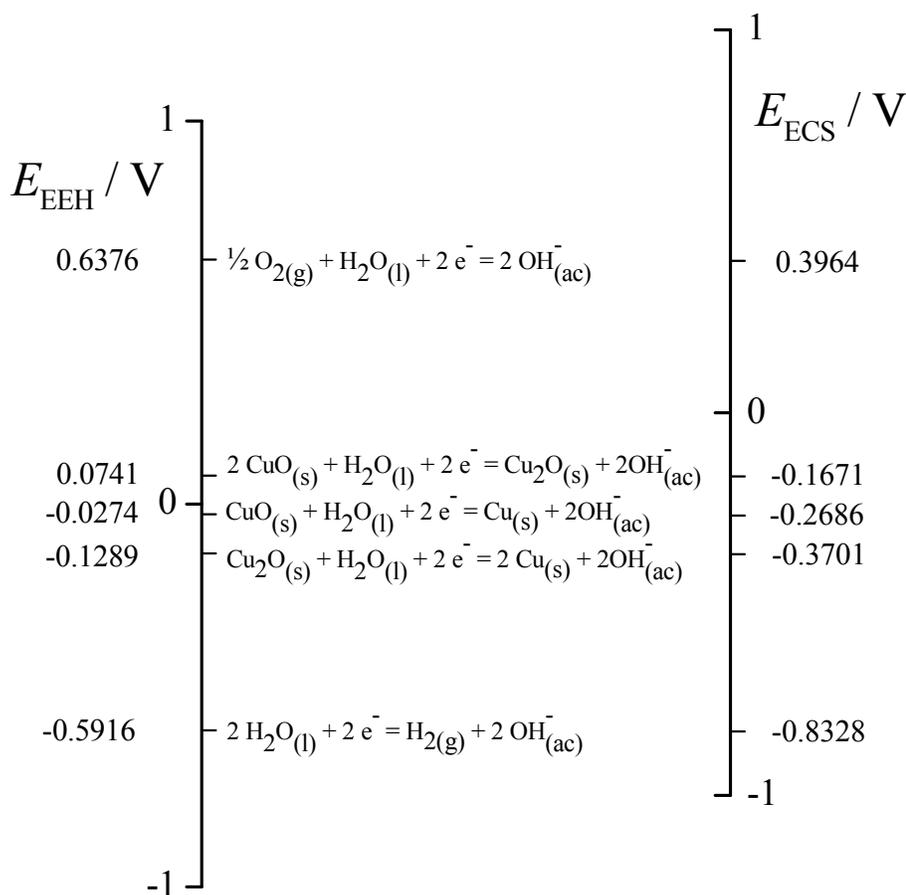


Figura 5.7. Reacciones posibles para el sistema Cu-Cl-H₂O a 25 °C, 250 g L⁻¹ NaCl, pH 10.

La reacción catódica más favorecida es la reducción de Cu_2O a cobre metálico. Para generar hidrógeno, se deberá polarizar el cátodo a potenciales más negativos que -0.83 V con respecto al ECS (R5). Así, desde el punto de vista termodinámico, para minimizar la pérdida de óxido cuproso es necesario disponer de áreas catódicas pequeñas, con lo cual se tendrán densidades de corriente altas y la corriente en el cátodo sea asumida preferentemente por la generación de hidrógeno.

De acuerdo a los valores de potencial estándar de reducción para este sistema, la diferencia de potencial mínima que se deberá aplicar al reactor para llevar a cabo las reacciones deseadas a 25 °C, U_{\min} , viene dada por

$$U_{\min} = E_{0,a} - E_{0,c} = -0.1289 \text{ V} - (-0.5916 \text{ V}) = 0.4627 \text{ V} \quad (5.1)$$

5.1.3) *Aditivos*

Para la producción de óxido cuproso, en la literatura [39] se propone el uso de dos categorías de aditivos, los cuales tienen diferentes acciones. La primera categoría, denominados inhibidores, corresponde a reactivos químicos que tienen la habilidad de prevenir la reducción del óxido cuproso a polvo de cobre sobre el cátodo. Ejemplos de este tipo de sustancias son: gluconato de calcio (CaG), cromato sódico y dicromato de sodio. La segunda categoría de aditivos es, en realidad, un agente reductor químico de mediana capacidad que puede reducir únicamente iones cúprico a cuproso en lugar de reducirlo hasta cobre metálico. De este grupo de reactivos se pueden citar: azúcar invertida (mezcla equimolecular de glucosa y fructuosa), sucrosa, hidroxilamina e hidracina [39]. En este trabajo de investigación se probó el uso de gluconato de calcio.

5.2) Determinación experimental

En este trabajo se ha investigado la producción de óxido cuproso empleando una solución electrolítica de la siguiente composición: 250 g L⁻¹ NaCl (Cicarelli) y NaOH (Cicarelli) para obtener pH 10. Los electrolitos que contienen CaG se prepararon a partir de 5.07 g L⁻¹ gluconato de sodio (NaG, Anedra) y 1.29 g L⁻¹ CaCl₂ anhidro (Cicarelli) para obtener 5 g L⁻¹ CaG.

Para el trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas, el reactor fue una celda de 100 mL provista con camisa de calefacción; cuenta con diversos orificios distribuidos fuera del eje de simetría para el electrodo de referencia, el contra-electrodo y la manguera de burbujeo de nitrógeno (Figura 5.8). El electrodo de trabajo fue la sección transversal de un cilindro de Cu (3 mm diámetro) insertado en un tubo de teflón de 10 mm de diámetro y 50 mm de longitud para tratar de disminuir los efectos de borde. El contra-electrodo fue un espiral de alambre de Pt, con mayor área a la del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado en KCl (ECS) colocado en un capilar Haber-Luggin próximo a la superficie del electrodo de trabajo para disminuir la caída óhmica en la solución. Previo a cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo fue pulida con lija 1200 y polvo de alúmina de 0.3 μm (Aro) con el objetivo de contar siempre con un área de electrodo similar en cada una de las corridas. Posteriormente, era lavado en varias ocasiones con agua destilada, secado con aire caliente y colocado nuevamente en el sistema rotatorio para el siguiente experimento.

Las curvas de polarización fueron realizadas en sentido anódico y catódico para la solución de trabajo a 1 mV s⁻¹. Para ello, se utilizó un potencióstato-galvanostato (Wenking HP96-20) acoplado a un generador de barrido de potencial (Wenking VSG 83). Los datos de corriente-potencial fueron obtenidos mediante un adquisidor de datos

digital (Agilent 34405A) que permitía la colección de 19 puntos por segundo. La temperatura de trabajo fue 80 °C, controlada a través de un baño de recirculación (Lauda). El electrodo de trabajo fue rotado a 1000 rpm mediante un sistema rotatorio (Metrohm 1.628.0020) acoplado a un controlador (Metrohm 628-10). Para evitar la presencia de oxígeno disuelto en la solución de trabajo, se burbujeó nitrógeno (Linde), y se mantuvo un flujo constante sobre la superficie del electrolito durante el experimento.

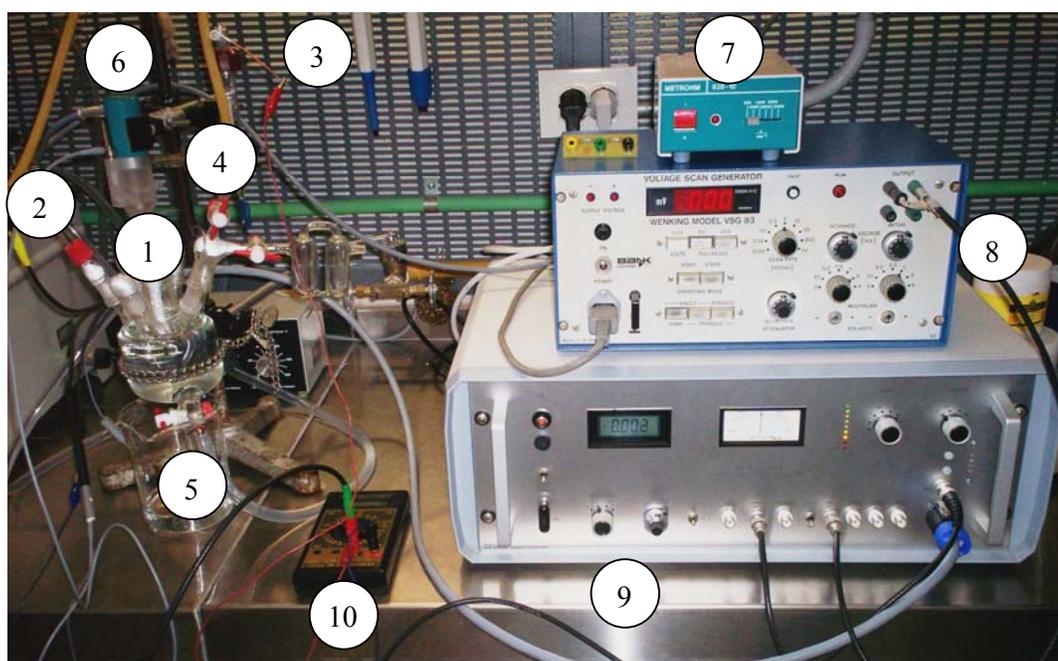


Figura 5.8. Dispositivo experimental de la celda con tres electrodos utilizado para obtener las curvas de polarización. (1) Electrodo de trabajo, (2) contra-electrodo, (3) electrodo de referencia, (4) burbujeador de nitrógeno, (5) agua de calefacción, (6) sistema rotatorio, (7) controlador del sistema rotatorio, (8) generador de barrido de potencial, (9) potenciostato-galvanostato, (10) voltímetro.

El intervalo de potencial en sentido anódico fue de 250 mV, comenzando en el potencial de reposo (aproximadamente $E_{ECS} = -0.41$ V) hasta -0.16 V con respecto al ECS. Para el barrido en dirección catódica, la ventana de potencial analizada fue de 1 V,

a partir del potencial de reposo hasta -1.4 V con respecto al ECS, aproximadamente. Para observar el efecto del óxido cuproso sobre el comportamiento electroquímico de la solución, se agregó polvo de Cu_2O con bajo contenido de impurezas.

Obtenida la información referente a los efectos del CaG y del Cu_2O sobre el comportamiento electroquímico del sistema, se procedió a realizar el estudio de producción de polvos de óxido cuproso a escala laboratorio. Se utilizó un reactor de configuración cilíndrica en régimen discontinuo (Figura 5.9). Se elige esta configuración de reactor debido a los problemas de extracción del producto que se pueden generar al permitir que el polvo obtenido fluya libremente a través de un sistema de flujo. Además, se requiere obtener productos con alta pureza y con la menor contaminación posible. También, se considera que esta disposición espacial proporciona una distribución de corriente uniforme en el reactor. Para minimizar la presencia de corrientes de fuga a través del fondo de la celda, se colocó una placa circular de plástico a la que se le han maquinado ranuras de 1×2 mm, en las que se alojan los electrodos terminales y el electrodo bipolar.

Se emplearon dos reactores de tamaño diferente, con volúmenes de electrolito de 220 o 540 mL. Se armaron cinco electrodos tridimensionales fabricados a partir de una placa cilíndrica externa de cobre, de espesor considerable, con un arrollamiento interno de mallas de cobre de idénticas características geométricas a las empleadas en los capítulos anteriores. Las dimensiones de estos electrodos están resumidas en la Tabla 5.2. Como cátodo terminal se utilizó una barra cilíndrica de cobre de las siguientes dimensiones: Cátodo 1, diámetro 6.15 mm, $S = 13.52 \text{ cm}^2$; Cátodo 2, diámetro 11.75 mm, $S = 25.84 \text{ cm}^2$. Los electrodos tenían 70 mm de altura expuesta al electrolito. La Figura 5.10(a) muestra el arreglo monopolar y la Figura 5.10(b) el bipolar.

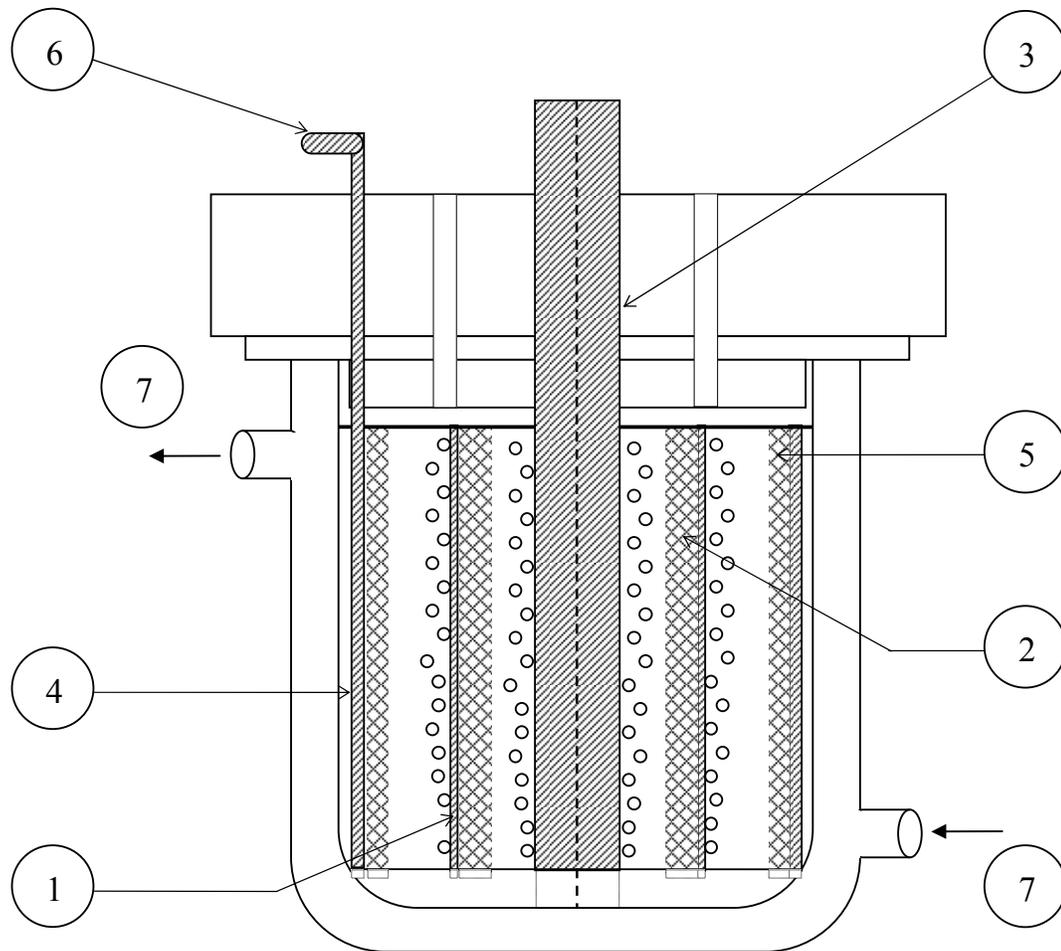


Figura 5.9. Representación esquemática del reactor electroquímico de configuración cilíndrica con un electrodo tridimensional bipolar. (1) Zona catódica del electrodo bipolar, (2) región anódica del electrodo tridimensional bipolar, (3) cátodo terminal, (4) ánodo terminal, (5) mallas de cobre arrolladas al ánodo terminal, (6) alimentador de corriente anódico, (7) entrada y salida del agua de calefacción.

En este caso la placa cilíndrica de cobre opera como lado catódico y el arrollamiento de mallas como parte anódica del electrodo bipolar. Los cinco electrodos tridimensionales conjuntamente con los dos cátodos terminales fueron combinados para generar diferentes configuraciones del reactor con el objetivo de estudiar la influencia de la geometría en el desempeño del equipo. La Figura 5.11 presenta una fotografía del dispositivo experimental empleado.

	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Electrodo 5
d_{ext} (mm)	98.53	63.88	51.04	36	31.68
Δr_{pared} (mm)	1.38	1.85	1.29	1.30	1.50
$d_{\text{int, mallas}}$ (mm)	91.95	54.42	44.02	27.64	25.78
Δr_{malla} (mm)	1.91	2.88	2.22	2.88	1.45
l (cm)	100	100	45.50	56.10	26
S (cm ²)	210.61	132.34	106.57	73.45	63.07

Tabla 5.2. Dimensiones geométricas promedio de los electrodos cilíndricos. d_{ext} corresponde al diámetro externo del electrodo, Δr_{pared} espesor de la placa de cobre, $d_{\text{int, mallas}}$ diámetro de la sección libre de malla, Δr_{malla} espesor de las mallas de cobre, l longitud de malla de cobre arrollada internamente al electrodo, S área de membrana.

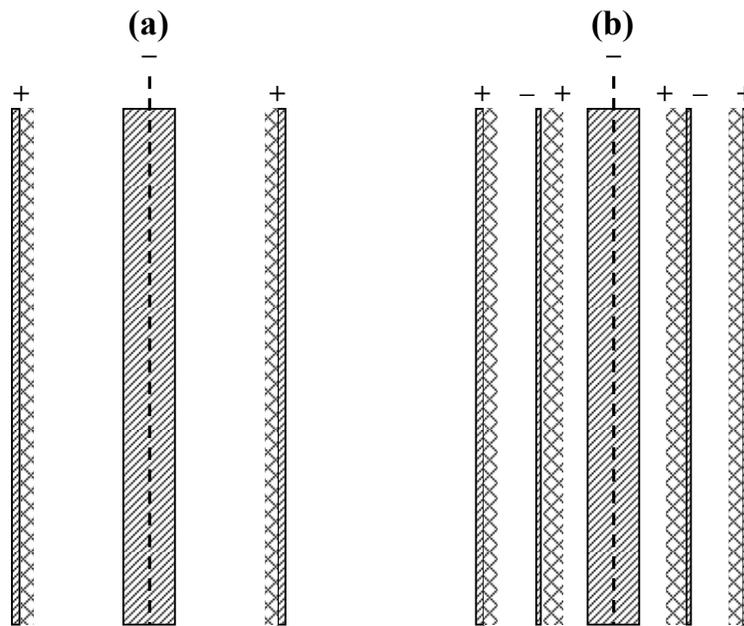


Figura 5.10. Tipos de conexión eléctrica del reactor electroquímico de configuración cilíndrica conteniendo mallas de cobre arrolladas. **(a)** Monopolar. **(b)** Bipolar con un electrodo tridimensional.

Una de las preocupaciones principales en este tipo de configuración geométrica es la uniformidad de la distribución de corriente en el reactor. Para mantener a los electrodos en posición concéntrica, se colocaron aros plásticos de polímeros de alta

densidad y resistentes a la temperatura de trabajo, que sirvieron de guía para armar el conjunto de electrodos cilíndricos. Asimismo, también se emplearon placas delgadas de acrílico colocadas en ángulos de 120° para obtener estabilidad mecánica de la estructura tridimensional.

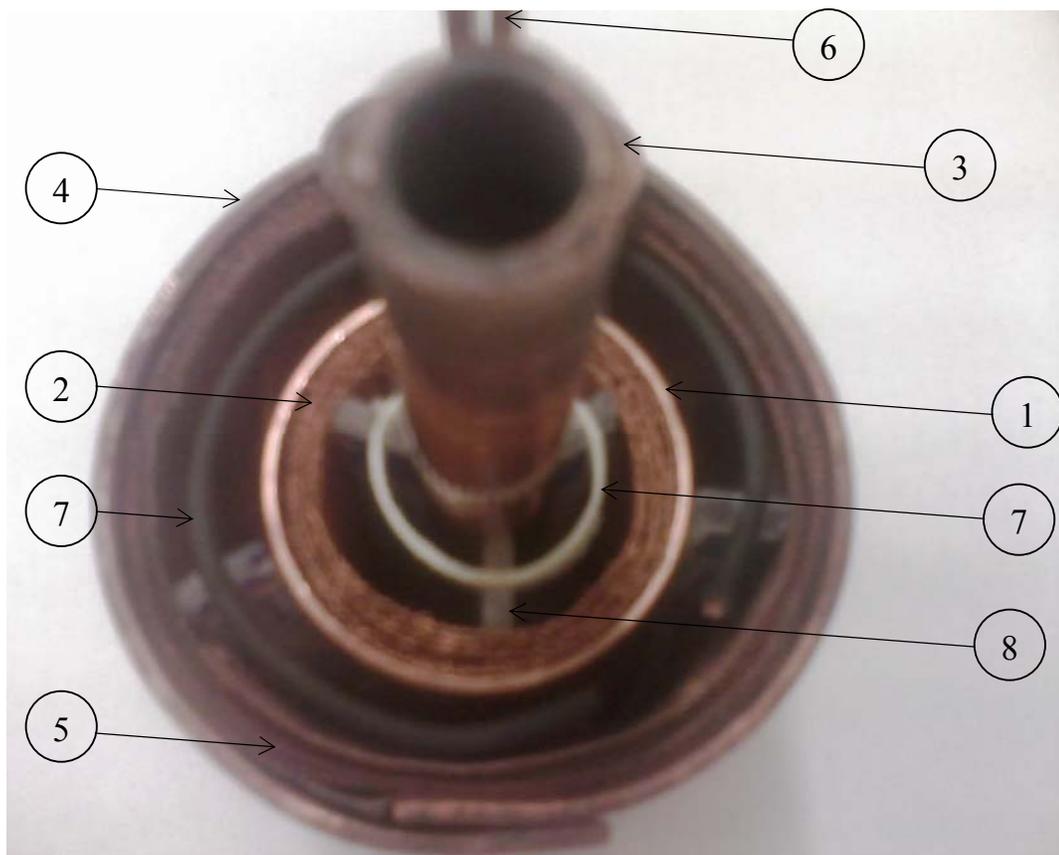


Figura 5.11. Fotografía del dispositivo experimental de configuración cilíndrica con un electrodo tridimensional bipolar. (1) Zona catódica del electrodo bipolar, (2) región anódica del electrodo tridimensional, (3) cátodo terminal, (4) ánodo terminal, (5) mallas de cobre arrolladas al ánodo terminal, (6) alimentador de corriente anódico, (7) aros plásticos, (8) placas delgadas de acrílico.

Las condiciones de operación fueron iguales a las empleadas en los experimentos de curvas de polarización: 250 g L^{-1} NaCl, 80°C , pH 10, en ausencia o presencia (5 g L^{-1}) de CaG. En algunos experimentos se utilizaron mallas separadoras

plásticas de dimensiones geométricas similares a las mallas de cobre y adosadas al cátodo. Los reactores estaban provistos de un sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura en el valor deseado, corroborándose con un termómetro digital (Testo 925). Se operó galvanostáticamente durante un intervalo de tiempo determinado por la corriente aplicada, registrándose el voltaje de celda mediante un voltímetro digital (Voltcraft 92).

La morfología de los polvos obtenidos fue caracterizada con MEB (JEOL JSM-35C) equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales (SemAfore). La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios, utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. Para obtener el espécimen, una porción de la muestra se adhirió con cinta conductora doble faz sobre un porta-muestra metálico. A continuación, se recubrió con oro empleando un sistema de deposición combinado metal/carbono (SPI SUPPLIES 12157-AX), operado en atmósfera de Argón a 18 mA durante 100 segundos.

Para procesar el polvo obtenido, se utilizó sedimentación fraccionada que permitió separar el cobre del Cu_2O por su mayor densidad. Durante esta operación, se burbujeó nitrógeno debido a que el óxido cuproso tiene una alta tendencia a ser oxidado a CuO . Los polvos obtenidos fueron secados en estufa al vacío y caracterizados mediante técnicas analíticas apropiadas. El procedimiento de análisis de cobre metálico fue realizado según el método informado por Vetere y Romagnoli [38]:

- Pesar 250 mg de la muestra del polvo.
- Agregar 30 g KI, 20 mL de una solución buffer 2 M ácido acético - 2 M acetato de sodio y 40 mL de una solución 0.1 M EDTA.
- Agitar y calentar hasta ebullición, garantizando la disolución de los compuestos cuproso y cúprico.

-
-
- Filtrar en caliente, lavando el sólido en papel filtro con solución 10% w KI (el residuo sólido en el papel filtro es cobre metálico).
 - Lavar el sólido con agua desmineralizada.
 - Secarlo al vacío y determinar su masa por pesado.

Para llevar a cabo el análisis de cobre metálico más óxido cuproso (denominado poder reductor total), se siguió la norma ASTM D 283-84:

- (a) Pesar 150 g de la muestra.
- (b) Colocar la muestra en un matraz kitasato, burbujeando nitrógeno para evitar la oxidación del ión cuproso a cúprico.
- (c) Adicionar 10 mL de una solución concentrada de FeCl_3 .
- (d) Calentar y agitar durante 15 min manteniendo el flujo de nitrógeno en la solución resultante.
- (e) Enfriar y adicionar 50 mL de agua destilada a temperatura ambiente.
- (f) Titular con una solución 0.1 N Ce^{4+} .

El porcentaje de óxido cúprico se obtuvo por diferencia.

Antes y después de cada experimento, los electrodos eran limpiados de acuerdo a las recomendaciones emitidas por las normas ASTM G 1-90:

- Lijar la superficie con lija 600 y utilizar un cepillo de cerdas plásticas para limpiar la parte interna (mallas de cobre) de los electrodos.
 - Lavar copiosamente con agua común, colocando los electrodos en agua destilada y ultrasonido hasta el momento en que el agua de enjuague sea transparente.
 - Ingresar los electrodos en una solución al 50% v HCl durante 5 min con burbujeo de nitrógeno para evitar la oxidación del metal base.
-
-

-
-
- Lavar copiosamente los electrodos en agua destilada y colocarlos en ultrasonido hasta que el agua de lavado sea transparente.
 - Secar al aire durante 5 min y poner los electrodos en una estufa de vacío a 40 °C.
 - Pesar los electrodos para determinar la pérdida de masa.

Los valores de eficiencia de corriente anódica fueron determinados en base a la pérdida de masa de los electrodos.

5.3) Análisis y discusión de resultados

5.3.1) Curvas de polarización potenciodinámicas

A continuación se ilustran las curvas de polarización anódica (Figura 5.12) y catódica (Figura 5.13) para soluciones que contienen 250 g L⁻¹ NaCl a pH 10 (denominadas “base”), en ausencia y presencia de CaG (5 g L⁻¹) y de Cu₂O. Se debe destacar que los valores de E cuando comienza a observarse corriente anódica son todos muy parecidos, aproximadamente -0.41 V con respecto al ECS. Para el barrido en sentido anódico y potenciales comprendidos entre -0.35 y -0.26 V con respecto al ECS se tiene un aumento abrupto de corriente, lo cual indicaría que se está llevando a cabo la disolución de cobre para formar óxido cuproso; los valores de densidad de corriente son mayores en el electrolito base. Como ya se ha señalado al realizar el estudio termodinámico de este sistema, no se recomienda trabajar a potenciales más positivos que $E_{ECS} = -0.26$ V debido que podría ocurrir la oxidación de cobre para dar lugar a CuO directamente.

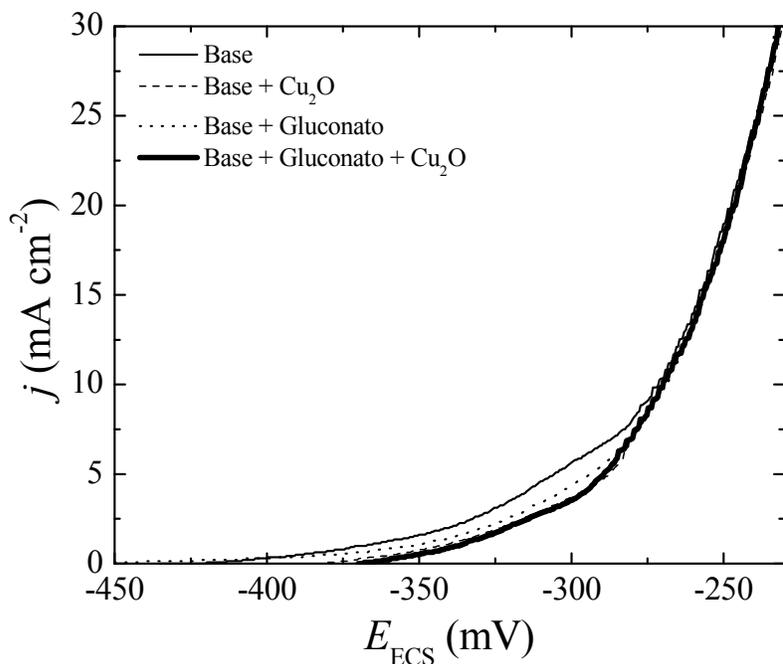


Figura 5.12. Curva de polarización anódica para una solución de $250 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 10, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, en ausencia o presencia de CaG (5 g L^{-1}) y Cu_2O . Electrodo de trabajo: disco rotatorio de cobre, $\omega = 1000 \text{ rpm}$. Velocidad de barrido de potencial = 1 mV s^{-1} .

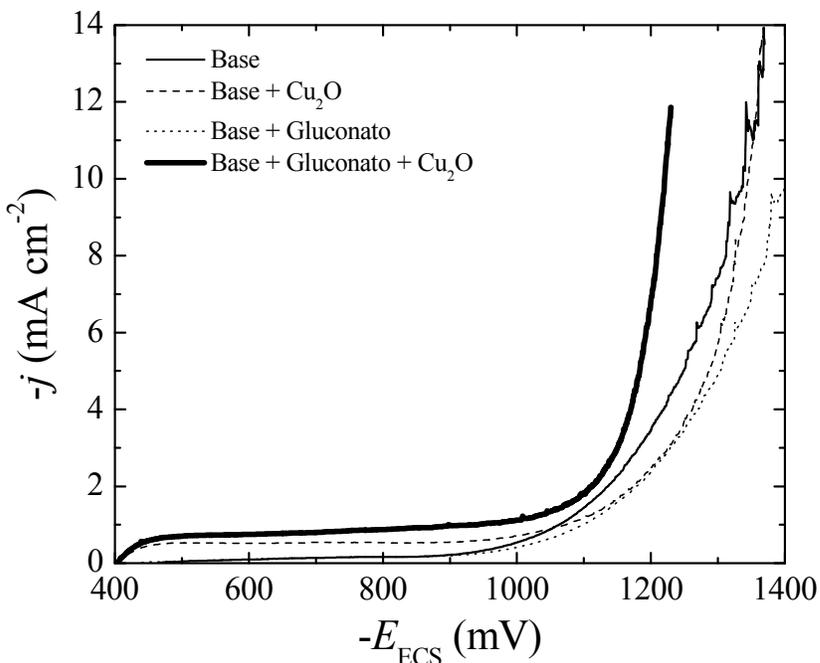


Figura 5.13. Curvas de polarización catódica para una solución de $250 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 10, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, en ausencia o presencia de CaG (5 g L^{-1}) y Cu_2O . Electrodo de trabajo: disco rotatorio de cobre, $\omega = 1000 \text{ rpm}$. Velocidad de barrido de potencial = 1 mV s^{-1} .

Conforme el potencial se torna más positivo, se observa que el comportamiento electroquímico de todas las soluciones es similar, por lo que cabe destacar que no hay influencia del Cu_2O disuelto ni del gluconato para E más anódicos que -0.26 V con respecto al ECS. Dado que el paso de Cu^0 a CuO se verifica a potenciales más positivos que -0.26 V con respecto al ECS y de acuerdo a la Figura 5.12, la máxima densidad de corriente a la que se debería trabajar para obtener óxido cuproso evitando la formación de CuO sería 24 mA cm^{-2} , para un disco rotatorio.

Con respecto a las curvas de polarización en sentido catódico (Figura 5.13), se tienen comportamientos totalmente diferentes ante la presencia o ausencia del gluconato de calcio y del óxido cuproso en solución. Para potenciales más negativos que -0.9 V con respecto al ECS, se observa un aumento abrupto de corriente que puede atribuirse a la generación de hidrógeno en medio básico, cuyo $E_{0, \text{ECS}} = -0.83\text{ V}$ para estas condiciones de operación.

Ahora bien, si se agrega Cu_2O al electrolito base, se presenta una meseta de corriente para los potenciales menos catódicos. Esta corriente catódica corresponde a la reducción del óxido cuproso a cobre metálico, ya que este proceso comenzó a $E_{\text{ECS}} \approx -0.4\text{ V}$, que concuerda satisfactoriamente con el valor teórico de $E_{0, \text{ECS}}$ del par $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^0$, -0.37 V . Conforme E sobrepasa -1.1 V con respecto al ECS, se observa la generación de H_2 junto con la reducción de Cu_2O para todas las soluciones. Cabe señalar que la reducción del óxido cuproso se verifica antes que la generación de hidrógeno, siendo ésta última despolarizada por la presencia simultánea de gluconato y Cu_2O . Estos resultados corroboran la información bibliográfica [39]. También, se concluye que el CaG no muestra efecto inhibitorio para la reducción del óxido cuproso en el rango de potenciales en que ella tiene lugar como única reacción. No obstante, esta reacción resulta enmascarada por la generación de H_2 a potenciales más negativos, lo

cual justifica la realización de experimentos con el reactor cilíndrico monopolar. Además, se confirmó experimentalmente que, a potenciales más catódicos, la reducción del Cu_2O a cobre metálico ocurre simultáneamente con la generación de hidrógeno. Así, la elección del valor de potencial catódico como criterio técnico para separar ambas reacciones no es posible.

De esta manera, las curvas de polarización convalidan la predicción termodinámica y muestran que es conveniente operar la sección catódica del electrodo bipolar a altas densidades de corriente. De este modo se favorece la generación de hidrógeno y se evita que gran parte del Cu_2O se reduzca a cobre metálico. Así, se recomienda utilizar una zona catódica con área proyectada menor que la del ánodo o, en el caso de configuración cilíndrica concéntrica, el cátodo deberá ocupar la parte central del reactor electroquímico.

Adicionalmente, para evitar la reducción del óxido cuproso se pueden plantear otras alternativas, tales como:

- (a) Uso de otros materiales catódicos que inhiban la reducción del óxido cuproso a cobre metálico.
- (b) Utilizar separadores entre los compartimientos anódico y catódico.
- (c) Agregar aditivos a la solución base.

Analizando brevemente las opciones planteadas, se tiene que la primera alternativa es difícil de realizar debido a que se desea utilizar rezago de cobre para producir Cu_2O mediante un electrodo bipolar, además no sería posible realizar la limpieza de los electrodos invirtiendo la polaridad. Por lo tanto, en esta tesis se focalizó el estudio en el agregado de un aditivo, el gluconato de calcio.

5.3.2) Evaluación del desempeño del reactor electroquímico

Las curvas de polarización mostraron que la presencia de gluconato en la solución despolariza la reacción de producción de hidrógeno, por lo que el voltaje de celda debería disminuir. Así, la Figura 5.14 presenta la variación temporal de U para un experimento con un reactor de configuración cilíndrica, cuyo ánodo corresponde a Electrodo 2 (ver Tabla 5.2) y el cátodo central tiene un diámetro externo, d_{ext} , de 11.75 mm. Se observa que el voltaje de celda es mayor para soluciones que no contienen gluconato, debido al mayor sobrepotencial requerido para llevar a cabo la generación de H_2 .

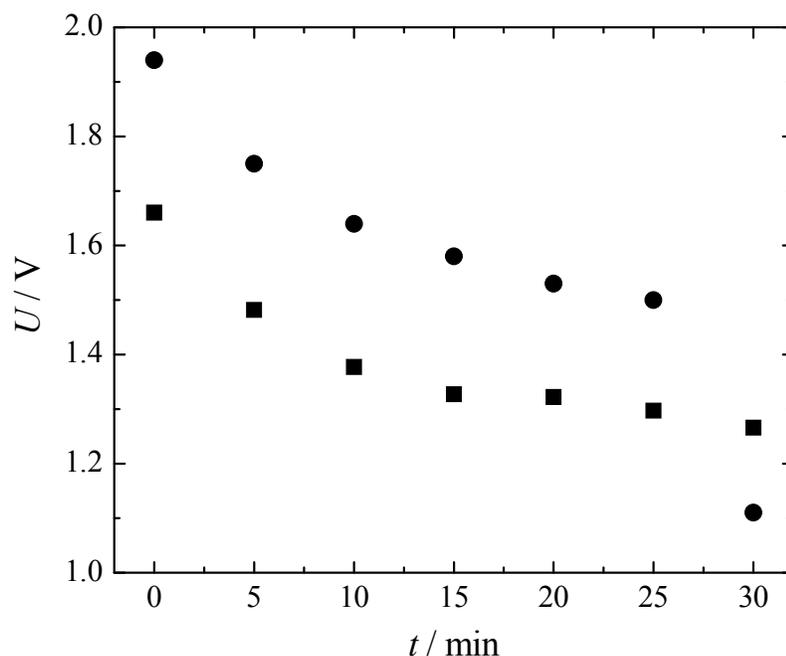


Figura 5.14. Variación temporal del voltaje de celda. Ánodo = Electrodo 2; d_{ext} cátodo central = 11.75 mm. Conexión: monopolar. $I = 3 \text{ A}$; $j_a = 22.67 \text{ mA cm}^{-2}$, $j_c = 116.10 \text{ mA cm}^{-2}$. Solución: $250 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 10, $80 \text{ }^\circ\text{C}$. ● Sin CaG; ■ Con $5 \text{ g L}^{-1} \text{ CaG}$.

Por otra parte, los análisis químicos realizados a los polvos obtenidos en ambos experimentos dieron como resultado un contenido de cobre metálico igual a 0.4% y 93.2% de Cu_2O para la solución con CaG, mientras que en ausencia de gluconato se

obtuvo un polvo con 15.1% de Cu^0 . Asimismo, en ausencia de CaG se observó que el cátodo central presentó un depósito masivo de cobre. Se puede concluir que el uso de gluconato de calcio como aditivo tiene dos efectos benéficos: (i) despolariza la reacción de generación de hidrógeno y, (ii) en el rango de potenciales en que ésta reacción ocurre, también inhibe la reducción del óxido cuproso. En adelante, las soluciones utilizadas en todos los experimentos contienen CaG.

Ahora bien, es necesario adoptar un valor de densidad de corriente que evite la formación de óxido cúprico. Así, se midió el potencial del ánodo terminal, E_a , en función del tiempo para un reactor de configuración cilíndrica y conexión eléctrica monopolar. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.15. La eficiencia de corriente anódica para este experimento fue 104.09%, siendo mayor al 100% teórico debido al deterioro del electrodo por desprendimiento de partículas al ocurrir la disolución del ánodo.

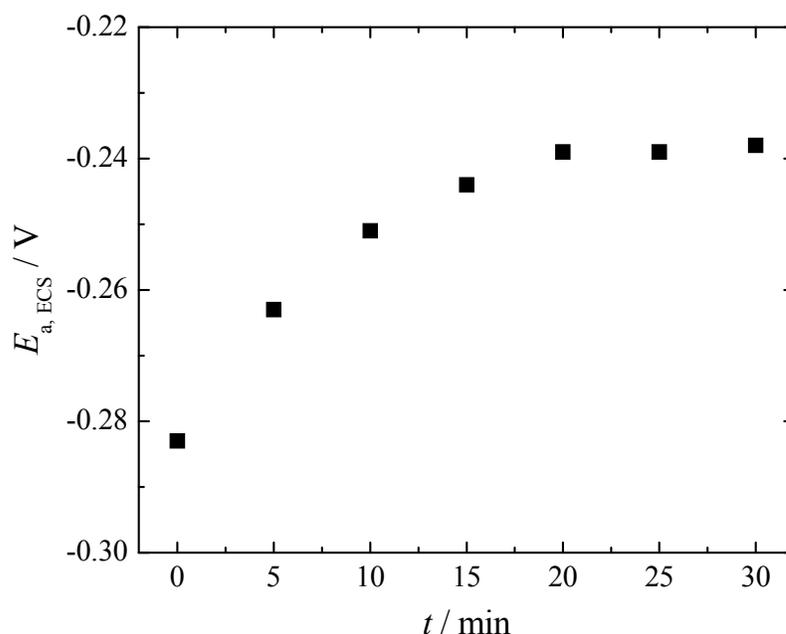


Figura 5.15. Variación temporal del potencial del ánodo terminal. Ánodo = Electrodo 1, d_{ext} cátodo central = 6.15 mm. Conexión: monopolar. $I = 5 \text{ A}$; $j_a = 23.74 \text{ mA cm}^{-2}$, $j_c = 369.82 \text{ mA cm}^{-2}$. Solución: $250 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 10, $5 \text{ g L}^{-1} \text{ CaG}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figura muestra que el potencial del ánodo se estabilizó en -0.24 V con respecto al ECS, valor próximo al que impide la formación de CuO, con una densidad de corriente de 23.74 mA cm^{-2} . Para el disco rotatorio se obtuvo $j_a \sim 24 \text{ mA cm}^{-2}$ a $E_{a, \text{ECS}} \approx -0.24$ V. Es necesario enfatizar la concordancia lograda con el uso de equipos completamente distintos.

Con el fin de evaluar el desempeño de un reactor con electrodos tridimensionales de mallas de cobre, se realizaron experimentos para la producción de óxido cuproso. La Tabla 5.3 ilustra las disposiciones espaciales utilizadas en los experimentos con el reactor de configuración cilíndrica. La Tabla 5.4 resume las condiciones experimentales utilizadas, incluyendo experimentos en configuración monopolar como forma de comparación entre ambos tipos de conexiones eléctricas.

La cuarta columna muestra los valores promedio del voltaje de celda para cada uno de los experimentos. Se observa que la configuración monopolar proporciona menores valores de U_{prom} en comparación con la conexión bipolar. Esto se debe fundamentalmente al potencial reversible del electrodo bipolar. También muestra que la eficiencia de corriente para la disolución del ánodo terminal es siempre cercana al 100%. Incluso, se observan valores mayores que pueden adjudicarse a la destrucción mecánica del electrodo como consecuencia del desprendimiento de partículas por la disolución de la malla metálica. No obstante, para el caso del electrodo bipolar el rendimiento de corriente es mucho menor.

Para los experimentos 5-7, la densidad de corriente en el electrodo bipolar superó el valor recomendado de 24 mA cm^{-2} , lo cual puede identificarse como la causa del bajo valor de rendimiento debido a que parte del cobre se oxidó al estado superior dando óxido cúprico. Por otra parte, esta evidencia experimental corrobora que el valor de densidad de corriente máxima para el ánodo es conservativo. Pese a ello, para los

experimentos 1, 2 y 4, la densidad de corriente del electrodo bipolar es inferior al valor recomendado, lo cual permite en general lograr rendimientos de corriente mayores al de los experimentos 5-7 pero sin alcanzar el alto valor logrado en los ánodos terminales.

La Figura 5.16 representa la eficiencia de corriente en función del espacio inter-electrodo y la Figura 5.17 en función de la sección transversal del espacio inter-electrodo.

Exp.	Ánodo terminal	Electrodo bipolar	Cátodo central	Gap (mm)	S_{gap} (cm ²)
1	Electrodo 1	Electrodo 5	Cátodo 2	Gap 1 = 30.14 Gap 2 = 7.02	$S_1 = 58.52$ $S_2 = 4.14$
2	Electrodo 1	Electrodo 3	Cátodo 1	Gap 1 = 20.46 Gap 2 = 18.94	$S_1 = 45.94$ $S_2 = 14.92$
3 ^a	Electrodo 1	Electrodo 3	Cátodo 1	Gap 1 = 20.46 Gap 2 = 18.94	$S_1 = 45.94$ $S_2 = 14.92$
4	Electrodo 1	Electrodo 2	Cátodo 1	Gap 1 = 14.04 Gap 2 = 24.14	$S_1 = 34.35$ $S_2 = 22.96$
5 ^b	Electrodo 2	Electrodo 4	Cátodo 2	Gap 1 = 9.21 Gap 2 = 7.95	$S_1 = 13.08$ $S_2 = 4.92$
6	Electrodo 2	Electrodo 4	Cátodo 2	Gap 1 = 9.21 Gap 2 = 7.95	$S_1 = 13.08$ $S_2 = 4.92$
7	Electrodo 1	Electrodo 3	Cátodo 1	Gap 1 = 20.46 Gap 2 = 18.94	$S_1 = 45.94$ $S_2 = 14.92$
8 ^c	Electrodo 3	-	Cátodo 2	Gap = 16.14	$S_3 = 14.13$
9 ^c	Electrodo 1	-	Cátodo 1	Gap = 42.9	$S_3 = 66.11$

Tabla 5.3. Configuraciones espaciales de los electrodos en el reactor electroquímico. ^a Con cinta de teflón en la parte superior e inferior del electrodo bipolar. ^b Electrodo bipolar y cátodo terminal con separadores. ^c Monopolar. Gap representa el espacio inter-electrodo y S_{gap} es el área de la sección transversal del espacio inter-electrodo.

Exp.	I (A)	t (min)	U_{prom} (V)	j_a (mA cm ⁻²)	j_c (mA cm ⁻²)	j_{bip} (mA cm ⁻²)	EC _a (%)	EC _{bip} (%)
1	1.5	60	2.175	7.12	58.05	23.78	112.75	41.32
2	2.11	60	2.277	10.02	156.07	19.80	106.42	71.22
3 ^a	2.5	50.6	2.486	11.87	184.91	23.46	94.22	82.22
4	3	30	2.337	14.24	221.89	22.67	109.38	64.67
5 ^b	3	30	2.777	22.67	116.10	40.84	108.81	52.35
6	4	22.5	2.602	30.23	154.80	54.46	112.19	50.74
7	4.67	19.27	2.955	22.17	345.41	43.82	108.81	27.35
8 ^c	2.5	36	1.339	23.46	96.75	-	108.53	-
9 ^c	5	30	2.047	23.74	369.82	-	104.09	-

Tabla 5.4. Condiciones experimentales de operación del reactor en configuración cilíndrica. ^a

Con cinta de teflón. ^b Electrodo bipolar y cátodo terminal con separadores plásticos. ^c Monopolar.

Puede observarse que para un mismo valor de espacio inter-electrodo, o de su área transversal, el ánodo terminal muestra rendimientos de corriente más altos que un ánodo bipolar. Ello induce a descartar la oxidación del hidrógeno, producido catódicamente, de acuerdo a la siguiente reacción:



como causa del decrecimiento de la eficiencia de corriente en el electrodo bipolar. Esta conclusión es validada por el resultado del experimento 5, en donde no se logró un mejoramiento al colocar una malla de plástico adosada al lado catódico, con el fin de evitar la llegada del hidrógeno al ánodo respectivo.

Una alternativa para explicar las bajas eficiencias de corriente anódica a $j_{\text{bip}} < 24$ mA cm⁻² es la presencia de corrientes parásitas. Analizando la disposición espacial de los electrodos en el reactor de configuración cilíndrica se tiene que en la parte lateral es

imposible el paso de corriente de fuga debido a la placa de cobre que actúa como pared de partición entre ambas celdas.

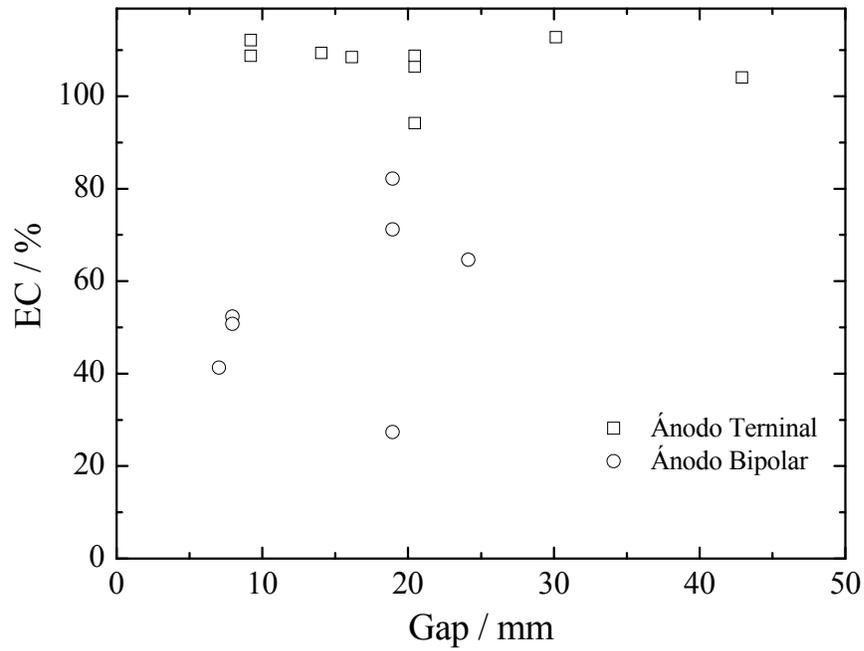


Figura 5.16. Eficiencia de corriente anódica en función de la distancia inter-electrodo.

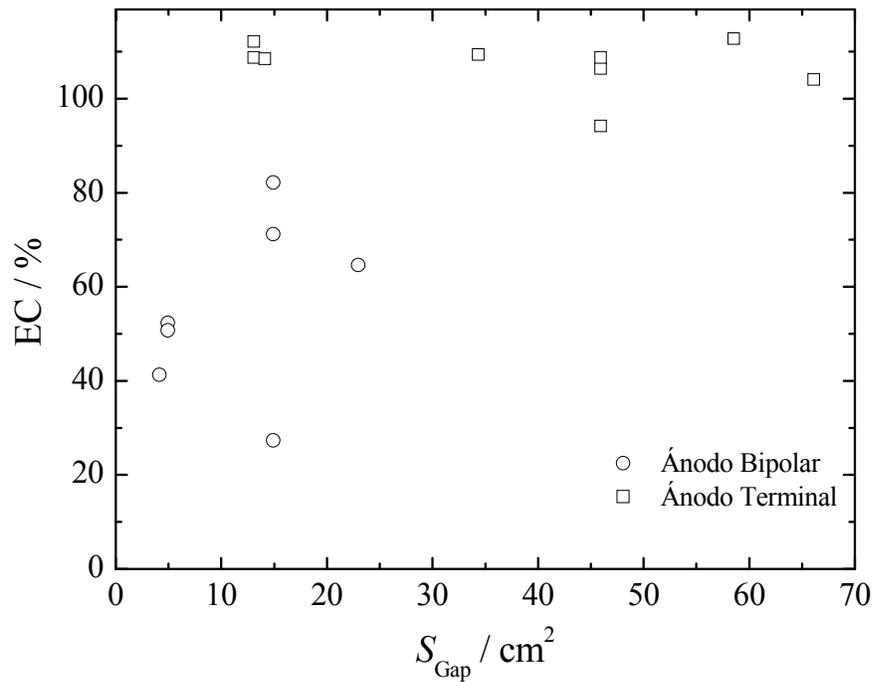


Figura 5.17. Eficiencia de corriente anódica en función del área del espacio inter-electrodo.

En la parte inferior, dado que el disco plástico con alojamientos para soportar al electrodo bipolar no genera un cierre estanco, es posible la presencia de corriente de by-pass. Análogamente, en la parte superior, la formación de una película de solución por capilaridad posibilita la presencia de corriente parásita (Figura 5.18). La fuerza impulsora para hacer fluir la corriente parásita está dada por la diferencia de potencial en la fase solución entre ambas caras del electrodo bipolar

$$\Delta\phi = E_{a, \text{bip}} - E_{c, \text{bip}} \quad (5.2)$$

Según las curvas de polarización del disco rotatorio, para $j \approx 24 \text{ mA cm}^{-2}$ se tiene que $E_{a, \text{bip, ECS}} \approx -0.24 \text{ V}$ y $E_{c, \text{bip, ECS}} \approx -1.28 \text{ V}$. El diámetro promedio del electrodo bipolar para el experimento 2 es de 47.53 mm. Considerando un espesor de película de 0.05 cm, el área de flujo sería $S = \pi \times 4.753 \text{ cm} \times 0.05 \text{ cm} = 0.75 \text{ cm}^2$.

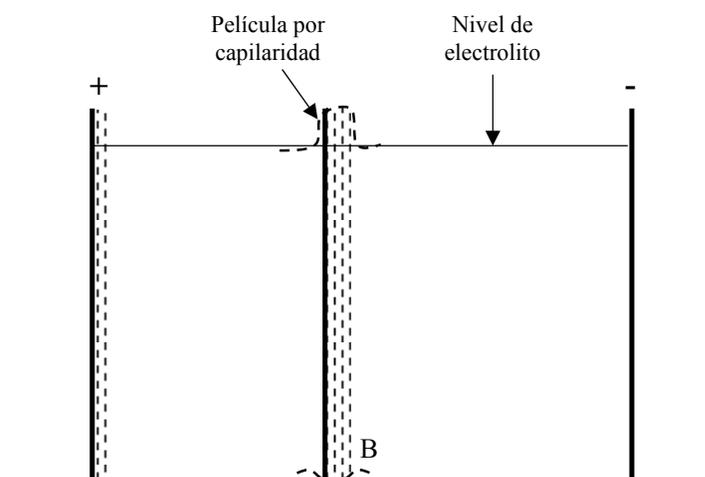


Figura 5.18. Representación esquemática de la disposición espacial de los electrodos en el reactor de configuración cilíndrica, ilustrando las posibilidades de presencia de corrientes parásitas en la parte inferior y superior del electrodo tridimensional bipolar.

La longitud de película, $l_{\text{película}}$, corresponde a la altura que se establece entre el nivel del electrolito y la parte superior del electrodo bipolar, siendo igual a 0.5 cm. La

conductividad de la solución de cloruro de sodio alcalina en presencia de CaG fue determinada experimentalmente como 150.8 mS cm^{-1} a $14 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando la ecuación de Arps [96] para calcular la conductividad de soluciones de cloruro de sodio a diferentes temperaturas, la resistividad de la solución a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ es $\rho^0 = 2.32 \text{ } \Omega \text{ cm}$. La resistencia de la fase solución es igual a

$$R_s = \frac{\rho^0 l_{\text{pelicula}}}{S} = \frac{2.32 \text{ } \Omega \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}}{0.75 \text{ cm}^2} = 1.55 \text{ } \Omega \quad (5.3)$$

Así, el valor de corriente parásita sería

$$I^* \cong \frac{\Delta\phi}{R_s} = \frac{E_{a, \text{bip}} - E_{c, \text{bip}}}{R_s} = \frac{-0.24 - (-1.28) \text{ V}}{1.55 \text{ } \Omega} = 0.67 \text{ A} \quad (5.4)$$

El valor experimental de I^* para el experimento 2 es 0.61 A . Por lo tanto, para disminuir el flujo de corriente de by-pass, se realizó un experimento con un disco de teflón colocado en la parte superior e inferior del electrodo bipolar (experimento 3). Con ello, se pretendió mejorar la estanqueidad en la parte inferior del electrodo bipolar y minimizar el efecto de capilaridad en la superior. Como lo muestra la Tabla 5.4, se ha encontrado que la EC anódica aumenta en forma considerable, lo cual valida la hipótesis de la presencia de corrientes parásitas. Cabe señalar que el valor de EC para este experimento, $\sim 82\%$, fue el valor mayor para el electrodo bipolar bajo las condiciones experimentales ensayadas.

La Tabla 5.5 muestra la calidad química de los polvos de la fracción menos densa obtenida en la sedimentación fraccionada. El análisis presenta un bajo contenido de cobre metálico y un porcentaje cercano a 90% de óxido cuproso. El contenido de óxido cúprico puede deberse a la oxidación del Cu_2O durante la manipulación de la solución al finalizar el experimento. La calidad química lograda con el reactor bipolar es similar a la obtenida con el sistema monopolar.

Exp.	% w Cu ₂ O	% w Cu	% w CuO
3 ^a	87.99	0.32	11.69
5 ^b	93.30	0	6.70
6	93.61	0.72	5.67
7	89.28	0.72	10

Tabla 5.5. Calidad química de los polvos obtenidos. ^a Con cinta de teflón. ^b Electrodo bipolar y cátodo terminal con separadores plásticos.

La Figura 5.19 presenta fotomicrografías de los polvos obtenidas con MEB. Se observa que las partículas de óxido cuproso exhiben una forma octaédrica, donde cada componente es una pirámide de base cuadrada alargada. La partícula es muy pequeña, de unos cuantos micrones de diámetro. Cabe señalar que las partículas podrían retener solución de NaCl durante la etapa de formación de los cristales de Cu₂O, dificultando la desorción de los iones Cl⁻ durante el lavado. Si el tiempo de lavado es prolongado, se esperaría un bajo contenido de cloruro en el polvo de óxido cuproso producido [40].

A partir de los resultados aquí mostrados, se observa que el desempeño de reactores en escala laboratorio con un electrodo tridimensional bipolar de mallas de cobre es aceptable para la producción de polvos de óxido cuproso. La configuración del reactor es más simple que sus análogos monopolares. No obstante, se ha corroborado que la presencia de corrientes parásitas constituye la principal desventaja de estos equipos. Consecuentemente, es necesario prestar especial atención a los aspectos de diseño para lograr minimizarlas.

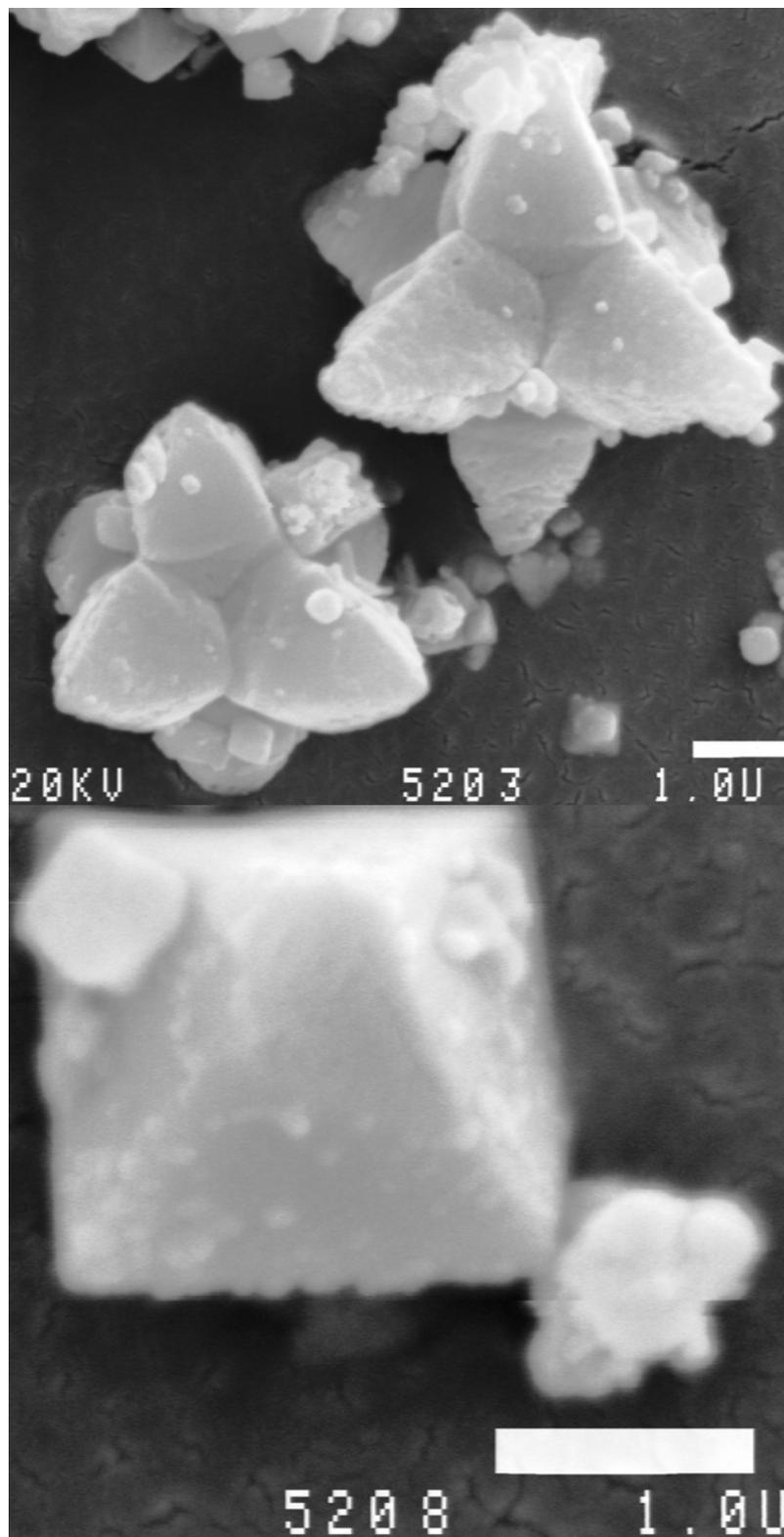


Figura 5.19. Fotomicrografías del polvo de óxido cuproso. 250 g L⁻¹ NaCl, pH 10, 5 g L⁻¹ CaG, 80 °C, $I = 2.5$ A, $t = 50.6$ min. Disco de teflón en la parte superior e inferior del electrodo bipolar.



Conclusiones

Conclusiones

A partir del trabajo de investigación realizado en esta tesis de doctorado, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Es importante considerar la presencia de corrientes parásitas en el interior de los electrodos tridimensionales, ya que dichas corrientes modifican la distribución de corriente y potencial alterando, por ejemplo, la distribución de espesores de depósitos de cobre en sistemas reversibles.
- El modelo matemático propuesto para sistemas reversibles representó adecuadamente la variación de espesores de deposición de cobre en soluciones ácidas de sulfato cúprico en presencia de un electrolito soporte (Na_2SO_4), para un espesor dado de electrodo tridimensional bipolar.
- Debido a que el flujo de solución en el interior de la estructura tridimensional no es uniforme, se presentan variaciones del espesor del metal electrodepositado a lo largo del ancho del electrodo. Además, se tienen diferentes características morfológicas de los depósitos en función de la distribución de sobrepotencial a lo largo del espesor de lecho catódico.
- Si se considera una cinética electródica de control por transporte de materia a bajos sobrepotenciales, el modelo matemático tiene resolución analítica posibilitando la definición de números adimensionales que permitan analizar los efectos de parámetros cinéticos, electroquímicos y geométricos sobre la corriente parásita.
- Si se considera que el sistema se encuentra en condiciones de corriente límite para la reacción catódica, es posible identificar la influencia de la corriente de by-pass sobre el espesor óptimo de lecho necesario para llevar a cabo una reacción dada.

-
-
- Para sistemas reversibles, el reactor electroquímico muestra distribución axial de corriente como consecuencia de la reacción anódica en el electrodo bipolar.
 - La importancia de los resultados mostrados en el Capítulo 2 radica en el hecho que el modelo teórico planteado proporciona información cuantitativa valiosa en el análisis del desempeño de reactores electroquímicos con conexión bipolar, operando de manera galvanostática en un circuito de flujo de fluido continuo, considerando una reacción bajo control cinético mixto.
 - El tratamiento matemático mostrado en el Capítulo 2 puede ser extendido a otro tipo de estructuras tridimensionales conectadas de manera bipolar, utilizando para ello las correlaciones apropiadas que determinan el área de electrodo por volumen de reactor y los coeficientes de transporte de materia.
 - En el caso de que las reacciones en ambos sectores del electrodo bipolar sean diferentes, sistemas irreversibles, el tratamiento matemático enunciado en el Capítulo 3 muestra cualitativamente la tendencia de los resultados experimentales al incorporar la presencia de corriente de fuga en el interior del electrodo bipolar.
 - Los datos teóricos y los valores experimentales de espesores de lecho catódico coinciden al considerar que los altos valores de corriente parásita restringen los procesos faradaicos a espesores pequeños a ambos lados del electrodo tridimensional.
 - A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 3 para sistemas irreversibles, es necesario enfatizar la importancia de que los potenciales reversibles de las reacciones en ambos extremos del electrodo bipolar sean lo más cercanos posible para minimizar la fracción de corriente de by-pass, cuyos valores en el

presente estudio resultaron ser altos, provocando una disminución marcada de la eficiencia de corriente.

- Los experimentos realizados en el Capítulo 3 para el caso de concentración de cobre en solución constante posibilitaron la obtención de los espesores de lecho catódicos experimentales, los cuales pueden ser utilizados como valores de referencia en posibles aplicaciones prácticas de este tipo de reactores con electrodos bipolares.
- Teniendo en consideración los espesores de lecho catódico obtenidos anteriormente, se evaluó el desempeño de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales bipolares para el tratamiento de efluentes, en el caso de que la reacción de interés fuera la deposición de un metal a partir de soluciones diluidas.
- Utilizando como reacciones test la deposición de cobre a partir de soluciones diluidas de sulfato cúprico en medio ácido y la generación de oxígeno como reacción anódica, el reactor presentó un buen desempeño para el procesamiento de efluentes, presentando ventajas de facilidad de construcción con respecto a sus contrapartes monopolares.
- El principal problema que se tiene en la operación de reactores con electrodos bipolares es la presencia de corrientes de fuga altas, que fluyen a través de los poros de la estructura tridimensional, disminuyendo la eficiencia de corriente de los procesos de interés.
- Otra de las posibles aplicaciones en las cuales los reactores con electrodos bipolares tendrían ventajas de construcción y costos, es la producción de sustancias con alto valor agregado, como la obtención de polvos de óxido

cuproso a partir de material de rezago de cobre, mediante la electrólisis de soluciones concentradas de cloruro de sodio en medio alcalino.

- Dado el interés económico que trae consigo el proceso antes mencionado, se estudió la termodinámica del sistema Cu-Cl-H₂O a temperatura ambiente y 80 °C, observando que la química de solución de este sistema es compleja y que no debe ser infravalorada a la hora de discutir los resultados experimentales obtenidos.
- La producción de polvos de Cu₂O de calidad aceptable no es simple, y se ve influenciada enormemente por las condiciones de operación del reactor. Sin embargo, manipulando las variables operativas es posible obtener, en un reactor electroquímico bipolar, productos cuyas especificaciones se encuentran cercanas a las solicitadas por las normas ASTM para uso industrial.
- En términos generales, un reactor electroquímico operando con electrodos tridimensionales bipolares es una alternativa interesante desde el punto de vista económico (menores costos de inversión, diagramas de proceso simples) y académico (profundización en la modelación de sistemas electroquímicos y puesta a punto de reactores) ya que requiere conocimientos de electroquímica básica y aplicada, matemáticas avanzadas y un carácter de superación continuo para afrontar los retos que supone el hecho de aportar conocimientos a partir de una caja negra en donde el investigador sólo conoce las condiciones de entrada y de salida, teniendo como únicas herramientas la experiencia y las habilidades adquiridas con el correr de los experimentos...

Líneas de investigación que derivan del trabajo de tesis

En el desarrollo de cualquier trabajo de investigación siempre van quedando tópicos en los que uno desearía poder profundizar por una cuestión puramente filosófica o práctica. Sin embargo, es menester de cada uno cumplir cabalmente los tiempos que nos han concedido para realizar nuestras investigaciones. Es por ello que, a juicio del presente tesista, las siguientes investigaciones pueden derivar del trabajo realizado al momento:

- Cambio de escala y optimización de reactores electroquímicos bipolares para el tratamiento de efluentes.

- Cambio de escala y optimización de reactores electroquímicos bipolares de configuración cilíndrica para la producción de óxido cuproso.

- Estudio experimental y teórico de reactores con electrodos tridimensionales bipolares en sistemas bifásicos (gas-líquido) aplicado a la eliminación de contaminantes gaseosos, por ejemplo la oxidación de dióxido de azufre, o la producción de sustancias, tal como la generación de agua oxigenada por reducción de oxígeno.



Producción científica

Producción científica

El trabajo de investigación de esta tesis dio como resultado la publicación de dos artículos en revistas indexadas con referato y la asistencia a dos congresos internacionales del área de Electroquímica presentando trabajos en formato póster.

- O. González Pérez, J. M. Bisang, "A simplified model of an electrochemical reactor with a bipolar three-dimensional electrode", 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, Brasil, 16 al 19 de marzo de 2008. Número de Referencia del Resumen: S2P-036, página 218. Póster.
- O. González Pérez, J. M. Bisang. Theoretical and experimental study of electrochemical reactors with three-dimensional bipolar electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 709-718.
- O. González Pérez, J. M. Bisang, "Estudio de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales bipolares para la electrólisis de soluciones diluidas de cobre", XIX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, Alcalá de Henares, España, 27 de junio al 2 de julio de 2010. Número de Referencia del Resumen: PD-07, página 501. Póster.
- O. González Pérez, J. M. Bisang. Modelling of three-dimensional bipolar electrodes with irreversible reactions, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 609-616.



Apéndice

Apéndice. Teorema del problema con condiciones de contorno

Teorema: Sea la ecuación diferencial ordinaria a resolver:

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} = g(\eta(x)) \quad (A1)$$

Asumiendo que $g(\eta(x))$ es continua en el intervalo $P = \{-\infty < x < +\infty\}$, y que

$$\frac{dg(\eta(x))}{dx} = \frac{dg(\eta(x))}{d\eta(x)} \frac{d\eta(x)}{dx} \text{ es continua sobre } P. \text{ Si se satisface que } \frac{dg(\eta(x))}{dx} > 0$$

para todo $x \in P$, entonces el problema con condiciones de contorno

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} = g(\eta(x)), \quad \eta(x)|_{x=0} = \eta(0), \quad \left. \frac{d\eta(x)}{dx} \right|_{x=0} = \rho_s i_b \quad (A2)$$

tiene solución única para $0 \leq x \leq L$.

Demostración: En este caso

$$g(\eta(x)) = A_s \rho_s j(\eta(x)) \quad (A3)$$

siendo $A_s, \rho_s > 0$. Derivando la expresión cinética para control mixto, ecuación (2.15),

se tiene

$$\frac{dj(x)}{d\eta(x)} = \frac{\frac{(v_e - \beta)f}{j_0} \exp[(v_e + \beta)f\eta(x)] + \frac{v_e f}{|j_L|} \exp[v_e f\eta(x)] + \frac{\beta f}{j_0} \exp[\beta f\eta(x)]}{\left[\frac{\exp[\beta f\eta(x)]}{j_0} + \frac{1}{|j_L|} \right]^2} \quad (A4)$$

donde $f = \frac{F}{RT}$. Dado que $v_e > \beta$, entonces se concluye que $\frac{dj(x)}{d\eta(x)} > 0$ para $0 \leq x \leq L$.

Para que exista solución única, se requiere que $\frac{d\eta(x)}{dx} > 0$. Conforme el proceso

faradaico se lleva a cabo a una distancia cada vez más alejada del borde del electrodo

bipolar enfrentado al ánodo terminal, el valor de sobrepotencial se torna más positivo,

por lo que se tiene que $\eta(x_2) - \eta(x_1) > 0$, siendo $x_2 > x_1$. Por lo tanto, la pendiente entre estos dos puntos será positiva y mayor que cero, considerando que no existe una zona inactiva en el electrodo bipolar. De esta manera, se tendrá que $\frac{d\eta(x)}{dx} > 0$. Por consiguiente, se obtiene que

$$\frac{dg(x)}{dx} = \frac{dg(x)}{d\eta(x)} \frac{d\eta(x)}{dx} = A_s \rho_s \frac{dj(x)}{d\eta(x)} \frac{d\eta(x)}{dx} > 0 \quad (\text{A5})$$

Así, se cumple el Teorema del problema con condiciones de contorno, por lo que se está en posibilidades de encontrar la solución única para la ecuación diferencial (2.7) con sus correspondientes condiciones de contorno mediante la aplicación del método de diferencias finitas.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] D. Pletcher, F. C. Walsh, "Industrial Electrochemistry" (Chapman and Hall, London, 1993).
- [2] F. Cœuret, "Introducción a la Ingeniería Electroquímica" (Editorial Reverté, Barcelona, 1992).
- [3] F. Goodridge, A. R. Wright, en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 6, editado por E. Yeager, J.O'M. Bockris, B. E. Conway y S. Sarangapani (Plenum Press, New York, 1983), capítulo 6, p. 429.
- [4] R. Alkire. A theoretical study of bipolar porous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 900-905.
- [5] M. Fleischmann, Z. Ibrisagić. Electrical measurements in bipolar trickle reactors, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 151-156.
- [6] M. Fleischmann, Z. Ibrisagić. Examination of flow models for bipolar trickle reactors, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 157-168.
- [7] M. Fleischmann, Z. Ibrisagić. Performance of bipolar trickle reactors, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 169-172.
- [8] F. Goodridge, C. J. H. King, A. R. Wright. The behaviour of bipolar packed-bed electrodes, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 347-352.
- [9] F. Goodridge, C. J. H. King, A. R. Wright. Performance studies on a bipolar fluidized bed electrodes, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 1087-1091.
- [10] F. Goodridge. Some recent developments of monopolar and bipolar fluidized bed electrodes, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 929-933.
- [11] K. Kusakabe, S. Morooka, Y. Kato. Current paths and electrolysis efficiency in bipolar packed-bed electrodes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 15 (1982) 45-50.
- [12] K. Kusakabe, T. Kimura, S. Morooka, Y. Kato. Effect of electrolyte properties on

current efficiency of bipolar packed-bed electrodes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 17 (1984) 293-297.

[13] K. Kusakabe, T. Kimura, S. Morooka, Y. Kato. Recirculating feed operation of bipolar packed-bed and trickle-bed electrode cells equipped with mesh spacers, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 724-730.

[14] H. J. Kim, K. Kusakabe, S. Hokazono, S. Morooka, Y. Kato. Electro-oxidation rate of p-tert-butyltoluene in a bipolar packed-bed electrode cell, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 1213-1222.

[15] T. Sasaki, T. Ishikawa. Experimental investigation of network model at bipolar disk electrode with many holes, *Denki Kagaku* 52 (1984) 318-324.

[16] Y. Miyazaki, A. Katagiri, S. Yoshizawa. Simulation and optimization of a packed bipolar cell by means of a combination of conducting paper and an electric model circuit, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 113-122.

[17] A. Katagiri, Y. Miyazaki. A numerical method of calculating secondary current distributions in electrochemical cells, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 281-286.

[18] C. Y. Cheng, G. H. Kelsall, D. Pilone. Modelling potentials, concentrations and current densities in porous electrodes for metal recovery from dilute aqueous effluents, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1191-1202.

[19] R. Kodým, K. Bouzek, D. Šnita, J. Thonstad. Potencial and current density distributions along a bipolar electrode, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 1303-1312.

[20] T. Sasaki, T. Ishikawa. Stacked rotating bipolar electrode cell for recovery of copper from dilute cupric sulfate solution, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 745-751.

[21] T. Sasaki, Y. Shinno, T. Ishikawa. The effect of a powdery copper layer on the electrolysis of dilute cupric sulfate solutions in a stacked rotating bipolar electrode cell, *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* 132 (1986) 41-47.

-
-
- [22] T. Sasaki, T. Ishikawa. Mass transfer in a stacked rotating bipolar electrode cell, *Denki Kagaku* 55 (1987) 145-151.
- [23] P. R. Nadebaum, T. Z. Fahidy. A novel electrochemical cell employing a rotating bipolar electrode, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1035-1043.
- [24] P. R. Nadebaum, T. Z. Fahidy. Concentrating, refining and purification by means of rotating bipolar electrode cell, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 249-254.
- [25] M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, R. E. W. Jansson. Reduction of 2-nitropropane in an undivided, flooded, bipolar cell, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 55-59.
- [26] U. Bakir Ogutveren, R. E. Plimley, I. Nieva. The behaviour of a trickle tower electrolytic cell for the production of cobalt(III) acetate from cobalt(II) acetate, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 351-357.
- [27] A. Güvenç, A. Tarik Pekel, Ö. Mete Koçkar. The experimental optimization of the electrosynthesis of manganese(III) acetate in a bipolar packed-bed reactor, *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 257-263.
- [28] A. V. Boussoulengas, S. Ehdai, R. E. W. Jansson. The production of propylene oxide in a bipolar trickle tower, *Chem. Ind.* 6 (1979) 670-672.
- [29] K. G. Ellis, R. E. W. Jansson. Further studies on the epoxidation of propylene in a bipolar trickle bed, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 531-535.
- [30] L. Franke, A. Zimmer, K. Seibig. Untersuchungen zur synthese von propylenoxid in einem bipolaren lochscheibenreaktor, *Chem. -Ing. Tech.* 64 (1992) 652-653 (en alemán).
- [31] C. Oloman, A. P. Watkinson. Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors, *J. Appl. Electrochem.* 9 (1979) 117-123.
- [32] N. Gupta, C. W. Oloman. Alkaline peroxide generation using a novel perforated bipole trickle-bed electrochemical reactor, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 255-264.
-
-

-
-
- [33] N. Gupta, C. W. Oloman. Scale-up of the perforated bipole trickle-bed electrochemical reactor for the generation of alkaline peroxide, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1133-1141.
- [34] S. Ehdaie, M. Fleischmann, R. E. W. Jansson. Application of the trickle tower to problems of pollution control. I. The scavenging of metal ions, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 59-67.
- [35] E. A. El-Ghaoui, R. E. W. Jansson, C. Moreland. Application of the trickle tower to problems of pollution control. II. The direct and indirect oxidation of cyanide, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 69-73.
- [36] D. A. Cox, E. A. El-Ghaoui, K. G. Ellis, R. E. W. Jansson, D. Meissner. Electrochemical treatment of effluents from adipic acid plants, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 32 (1982) 462-468.
- [37] I. Baker, S. Gibbs. Determination of metallic copper in cuprous oxide-cupric oxide mixtures, *Ind. Eng. Chem.* 18 (1946) 124-127.
- [38] V. F. Vetere, R. Romagnoli. Processes of elaboration of cuprous oxide. Study of variables in the chemical reduction of cupric sulfate and electrochemical oxidation of metallic copper, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 656-658.
- [39] J. Ji, W. C. Cooper. Electrochemical preparation of cuprous oxide powder: Part I. Basic electrochemistry, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 818-825.
- [40] J. Ji, W. C. Cooper. Electrochemical preparation of cuprous oxide powder: Part II. Process conditions, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 826-834.
- [41] M. G. Figueroa, R. E. Gana, W. C. Cooper, J. Ji. Electrochemical production of cuprous oxide using the anode-support system, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 308-315.
- [42] R. Gana, M. Figueroa, A. Aragón, M. T. San Martín, L. Kattan. Electrochemical
-
-

production of cuprous oxide and metallic nickel in a two-compartment cell, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 542-547.

[43] E. R. Henquin, J. M. Bisang. Simplified model to predict the effect of the leakage current on primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1183-1190.

[44] E. R. Henquin, J. M. Bisang. Effect of leakage currents on the primary current distribution in bipolar electrochemical reactors, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 877-886.

[45] E. R. Henquin, J. M. Bisang. Effect of leakage currents on the secondary current distribution in bipolar electrochemical reactors, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1259-1267.

[46] E. R. Henquin, J. M. Bisang. Comparison between primary and secondary current distributions in bipolar electrochemical reactors, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1755-1762.

[47] J. M. Grau, J. M. Bisang. Effluent treatment using a bipolar electrochemical reactor with rotating cylinder electrodes of woven wire meshes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1084-1089.

[48] F. Cœuret, A. Storck, "Elements de Genie Electrochimique" (TEC&DOC, Paris, 1984), capítulo 3b, p. 159.

[49] A. Storck, P. M. Robertson, N. Ibl. Mass transfer study of three-dimensional electrodes composed of stack of nets, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 373-380.

[50] C. L. Kusik, H. P. Meissner. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing, *AIChE Symp. Ser.* 74 (1978) 14-20.

[51] J. M. Bisang. Theoretical and experimental studies of the effect of side reactions in copper deposition from dilute solutions on packed-bed electrodes, *J. Appl. Electrochem.*

26 (1996) 135-142.

[52] J. C. Burnett, D. E. Danly. Current bypass in electrochemical cell assemblies, *AIChE Symp. Ser.* 75 (1979) 8-13.

[53] C. Wagner. Theoretical analysis of the current density distribution in electrolytic cells, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 116-128.

[54] G. Kreysa. Modellierung von fest- und wirbelbettelektroden, *Dechema-Monographien* 94 (1983) 123-135 (en alemán).

[55] G. Kreysa, H.-J. Kùlps. Experimental study of the gas bubble effects on the IR drop at inclined electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 979-984.

[56] S. C. Kranc, A. A. Sagüés. Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1355-1372.

[57] J. M. Bisang, K. Jüttner, G. Kreysa. Potential and current distribution in porous electrodes under charge-transfer kinetic control, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1297-1302.

[58] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., APHA, AWWA, WEF, Washington D. C. (1998), Part. 4500, p. 4.129.

[59] D. Tromans. Modeling oxygen solubility in water and electrolyte solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 805-812.

[60] Ch. Comninellis, G. P. Vercesi. Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 335-345.

[61] D. T. Shieh, B. J. Hwang. Oxygen evolution on PTFE-modified ruthenium oxide electrodes investigated by CV techniques, *J. Electroanal. Chem.* 391 (1995) 77-91.

[62] C. -C. Hu, C. -H. Lee, T. -C. Wen. Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru-Pt binary oxides, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 72-82.

[63] H. M. Villullas, F. I. Mattos-Costa, L. O. S. Bulhões. Oxygen evolution on

-
-
- platinum modified Ti/RuO₂ sol-gel films, *J. Electroanal. Chem.* 545 (2003) 89-97.
- [64] D. T. Cestaroli, A. R. De Andrade. Electrochemical and morphological properties of Ti/R_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-coated electrodes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4137-4142.
- [65] P. Shrivastava, M. S. Moats. Ruthenium palladium oxide-coated titanium anodes for low-current-density oxygen evolution, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) E101-E107.
- [66] P. Shrivastava, M. S. Moats. Wet film application techniques and their effects on the stability of RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 107-116.
- [67] S. M. Hoseinie, F. Ashrafizadeh, M. H. Maddahi. A comparative investigation of the corrosion behavior of RuO₂-IrO₂-TiO₂ coated titanium anodes in chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) E50-E56.
- [68] R. G. González-Huerta, J. A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources* 153 (2006) 11-17.
- [69] J. Horkans, M. W. Shafer. An investigation of the electrochemistry of a series of metal dioxides with rutile-type structure: MoO₂, WO₂, ReO₂, RuO₂, OsO₂, and IrO₂, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1202-1207.
- [70] L. D. Burke, O. J. Murphy, J. F. O'Neill, S. Venkatesan. The oxygen electrode. Part 8.- Oxygen evolution at ruthenium dioxide anodes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73 (1977) 1659-1671.
- [71] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, S. Trasatti. Ruthenium dioxide-based film electrodes. III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 135-143.
- [72] R. S. Yeo, J. Orehtsky, W. Visscher, S. Srinivasan. Ruthenium-based mixed oxides as electrocatalysts for oxygen evolution in acid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*
-
-

128 (1981) 1900-1904.

[73] L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, S. Trasatti. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$: oxygen evolution from acidic solution, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1195-1199.

[74] M. I. Rojas, M. J. Esplandiu, L. B. Avalle, E. P. M. Leiva, V. A. Macagno. The oxygen and chlorine evolution reactions at titanium oxide electrodes modified with platinum, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1785-1794.

[75] F. I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1515-1523.

[76] M. Musiani, F. Furlanetto, R. Bertinello. Electrodeposited $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 465 (1999) 160-167.

[77] J. L. Fernández, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo. Preparation and electrochemical characterization of $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 513-520.

[78] J. Ribeiro, A. R. De Andrade. Characterization of $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) D106-D112.

[79] J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao. Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 791-797.

[80] Lj. M. Gajić-Krstajić, T. Lj. Trišović, N. V. Krstajić. Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO_2 electrode in acid sulfate solution, *Corros. Sci.* 46 (2004) 65-74.

[81] M. Metikoš-Huković, R. Babić, F. Jović, Z. Grubač. Anodically formed oxide

films and oxygen reduction on electrodeposited ruthenium in acid solution, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1157-1164.

[82] M. H. P. Santana, L. A. De Faria. Oxygen and chlorine evolution on $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ mixed oxide electrodes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3578-3585.

[83] P. Sotelo-Mazón, R. G. González-Huerta, J. G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria. Mechanically milled Ru_xFe_y electrocatalyst for oxygen reduction in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 523-533.

[84] T. I. Valdez, K. J. Billings, J. Sakamoto, F. Mansfeld, S. R. Narayanan. Iridium and lead doped ruthenium oxide catalysts for oxygen evolution, *ECS Trans.* 25 (2009) 1371-1382.

[85] A. A. Al-Shammari, S. U. Rahman, D.-T. Chin. An oblique rotating barrel electrochemical reactor for removal of copper ions from wastewater, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 447-453.

[86] A. Owais. Effect of electrolyte characteristics on electrowinning of copper powder, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1587-1595.

[87] V. D. Stanković, S. Stanković. An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 124-129.

[88] B. J. Sabacky, J. W. Evans. Electrodeposition of metals in fluidized bed electrodes. Part II. An experimental investigation of copper electrodeposition at high current density, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1180-1187.

[89] J. M. Bisang, F. Bogado, M. O. Rivera, O. L. Dorbessan. Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 375-381.

[90] A. Stavart, A. Van Lierde. Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes, *J.*

Appl. Electrochem. 31 (2001) 469-474.

[91] N. W. Brown, E. P. L. Roberts. Electrochemical pre-treatment of effluents containing chlorinated compounds using an adsorbent, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 1329-1335.

[92] H. Li, C. Oloman. The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 955-965.

[93] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 99-104.

[94] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1310-1318.

[95] B. Beverskog, S.-O. Pettersson. Pourbaix diagrams for copper in 5 m chloride solution, SKI Report 02:23 (2002), ISSN 1104-1374, ISRN SKI-R-02/23-SE.

[96] J. J. Arps. The effect of temperature on the density and electrical resistivity of sodium chloride solutions, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 198 (1953) 327-330.