

DIFUSION CONVECTIVA EN CAPILARES CILINDRICOS CONDUCTORES

María E. LAGO, Florencio P. PLACHCO, Oswaldo G. ROMERO
Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Sistemas
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Se estudia teórica y experimentalmente un modelo representativo de un proceso de difusión convectiva. El proceso tiene lugar en un electrolito que circula a través de un capilar cilíndrico de paredes conductoras. Se trabaja en un amplio rango de potencial eléctrico aplicado.

Los resultados teóricos permiten obtener criterios respecto del funcionamiento y diseño de electrodos de poros cilíndricos.

ABSTRACT

Convective diffusion in cylindrical conductive capillary. A mathematical model of the convective diffusion process has been studied theoretically and tested in the laboratory. The process takes place when the flow of an electrolytic fluid circulates through a cylindrical conductive capillary. A wide range of the applied electrical potential was used.

The theoretical results allow the formulation of criteria for the operation and design of the cylindrical porous electrodes.

INTRODUCCION

Las reacciones electroquímicas en fase heterogénea se producen en los electrodos, ellos representan los elementos de mayor importancia en una celda.

En electro-reacciones donde la densidad de corriente es baja se hace indispensable el uso de electrodos porosos. El principal objetivo de un electrodo poroso es el de ofrecer una mayor área de interfase sólido-solución electrolítica de manera de obtener una mayor intensidad de corriente. Los generadores electroquímicos de energía no se conciben sin electrodos porosos, de allí que se haya dirigido en los últimos años la investigación al estudio de electrodos porosos por las múltiples ventajas que ofrecen (Lago y col., <1>).

El movimiento de los iones hacia el electrodo se debe en términos generales al transporte de masa producido por la difusión molecular, la migración y el transporte convectivo. Si bien la difusión molecular ocurre en todos los procesos electroquímicos sin excepción, los otros mecanismos, migración y convección pueden ocurrir simultáneamente o bien no tener lugar.

En el presente estudio el transporte de masa iónico está representado por los mecanismos de difusión molecular y convección forzada. La transferencia de carga también se considera, pues se trabaja con potenciales aplicados decrecientes, de manera que la concentración de iones sobre la superficie del electrodo es distinta de cero, lo cual implica que la electro-reacción, junto con la difusión y convección son las etapas controlantes del sistema. El objetivo principal consiste en estudiar el proceso de difusión convectiva en un electrodo de poros cilíndricos conductores. Para ello, se desarrolla un modelo matemático representativo del sistema en estudio y se valida con los resultados experimentales.

La diferencia de potencial eléctrico que se aplica al sistema está dentro del rango entre -150 a -430 mV. El límite superior de este rango es el potencial con el que se obtiene la corriente límite en electrodos, cuya superficie es igualmente accesible a los iones que reaccionan en ella. Próximas, a este valor del potencial, las condiciones de trabajo serían las más cercanas a las de funcionamiento óptimo de un generador electroquímico de energía.

ANÁLISIS TEÓRICO

Se considera que una solución electrolítica fluye dentro de un capilar cilíndrico conductor en régimen laminar totalmente desarrollado.

La electro-reacción que ocurre en la interfase sólido conductor-solución electrolítica se produce por medio de la aplicación de un potencial externo constante. El potencial aplicado puede ser el correspondiente al de intensidad de corriente límite o inferior a éste. El transporte de masa iónico tiene lugar únicamente por difusión y convección laminar. La solución electrolítica posee un electrolito soporte con la finalidad de eliminar la migración.

La concentración a la entrada del capilar se considera homogénea y constante. Sobre la pared del capilar se supone que la concentración es una función $f(z)$, con un parámetro a determinar. El proceso se estudia en estado estacionario.

Bajo estas suposiciones básicas la ecuación de balance de masa (Newman, <2>), se reduce a la siguiente ecuación diferencial parcial y sus condiciones de borde:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right); \quad 0 \leq r \leq a; \quad z \geq 0 \quad (1)$$

$$c = c_0 \quad ; \quad 0 \leq r \leq a; \quad z = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad ; \quad r = 0; \quad z \geq 0 \quad (3)$$

$$c = f(z) \quad ; \quad r = a; \quad z \geq 0 \quad (4)$$

El origen del sistema de coordenadas se ubica en el centro de la entrada del capilar. Siendo z la coordenada axial; r la coordenada radial; a el radio del capilar; c la concentración de la solución; c_0 la concentración de la solución inicial; D el coeficiente de difusión y v la velocidad del flujo electrolítico.

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$C = \frac{c - f(z)}{f(z=0)} \quad ; \quad F(Z) = \frac{f(z)}{f(z=0)} \quad ; \quad R = \frac{r}{a} \quad ; \quad Z = \frac{zD}{a^2 v_{\text{máx}}} \quad (5)$$

y teniendo presente que en régimen laminar totalmente desarrollado el perfil de velocidad está dado por $v = v_{\text{máx}} (1 - R^2)$, las ecuaciones (1-4) luego de adimensionalizar se pueden escribir, respectivamente como:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial C}{\partial R} \right) = (1 - R^2) \left(\frac{\partial C}{\partial Z} + F'(Z) \right); \quad 0 \leq R \leq 1; \quad Z \geq 0 \quad (7)$$

$$C = 0 \quad ; \quad 0 \leq R \leq 1; \quad Z = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial R} = 0 \quad ; \quad R = 0; \quad Z \geq 0 \quad (9)$$

$$C = 0 \quad ; \quad R = 1; \quad Z \geq 0 \quad (10)$$

RESOLUCION

Para resolver la EDP (7) con las condiciones de contorno (8-10), es conveniente hacer uso de la transformada generalizada de Fourier finita (Koshlyakov y col., <3>, siguiente:

$$\hat{C}(\lambda, Z) = \int_0^1 R(1-R^2) \phi(R, \lambda) C(R, Z) dR \quad ; \quad Z \geq 0 \quad (11)$$

donde $\phi(R, \lambda)$ es un núcleo de transformación que se puede mostrar está dado por

$$R^2 \frac{d^2 \phi(R, \lambda)}{dR^2} + R \frac{d\phi(R, \lambda)}{dR} + \lambda^2 R^2 (1-R^2) \phi(R, \lambda) = 0 \quad (12)$$

$$\phi(R, \lambda) = 0 \quad ; \quad R = 1 \quad (13)$$

$$R \frac{d\phi(R, \lambda)}{dR} = 0 \quad ; \quad R = 0 \quad (14)$$

La solución de (12) con las condiciones (13-14) es, (Kamke, <5>); Koshlyakov y col., <3>):

$$\phi(R, \lambda) = \lambda^{1/2} e^{-\frac{\lambda R^2}{2}} M\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4}, 1; \lambda R^2\right) \quad (15)$$

siendo $M(a, b, Z)$ la función de Kummer, (Abramowitz y col., <4>).

Los valores de λ tienen que ser tales que se satisfaga la condición (13), de allí que λ_n sean los ceros de

$$M\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda_n}{4}, 1; \lambda_n R^2\right) = 0 \quad n = 1, 2, \dots \quad (16)$$

La transformada de la ecuación (7) es

$$\frac{d\hat{C}(\lambda_n, Z)}{dZ} + \lambda_n^2 \hat{C}(\lambda_n, Z) = -F'(Z) \int_0^1 R(1-R^2) \phi(R, \lambda_n) dR \quad (17)$$

con la condición inicial:

$$\hat{C}(\lambda_n, Z) = 0 \quad z = 0 \quad (18)$$

La solución de (17) con la condición (18), (Kamke, <5>), es:

$$\hat{C}(\lambda_n, Z) = -e^{-\lambda_n^2 Z} \int_0^1 R(1-R^2) \phi(R, \lambda_n) dR \int_0^Z F'(\xi) e^{\lambda_n^2 \xi} d\xi \quad (19)$$

Teniendo presente que (12-14) define un problema de Sturm-Lioville, (Koshlyakov y col., <3>), se puede mostrar la siguiente propiedad de ortogonalidad

$$\int_0^1 R(1-R^2) \phi(R, \lambda_n) \phi(R, \lambda_m) dR = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \gamma_n & n = m \end{cases} \quad (20)$$

En base a esta propiedad es inmediato que la inversa de $\hat{C}(\lambda_n, Z)$ es

$$C(R, Z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{C}(\lambda_n, Z)}{\gamma_n} \phi(R, \lambda_n) \quad (21)$$

donde $\phi(R, \lambda_n)$: dada por la expresión (15); $\hat{C}(\lambda_n, Z)$: dada por la expresión (19); λ_n : valores propios obtenibles de (16); γ_n : valores dados por (20).

Densidad de Corriente

La densidad de corriente puntual sobre la pared conductora del capilar esta dada por

$$j = -Fz^+ D \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=a} \quad (22)$$

donde F: constante de Faraday y z^+ : número de cargas que transporta el ión.

En base a los adimensionales definidos en (5), se puede escribir

$$J \equiv \frac{j a}{f(0) Fz^+ D} = - \left. \frac{\partial C(R, Z)}{\partial R} \right|_{R=1} \quad (23)$$

donde J es la densidad de corriente adimensional puntual.

Intensidad de Corriente

Para un capilar conductor la intensidad de corriente acumulada desde $z=0$ hasta $z=z$ se puede expresar por

$$i_z = \int_0^z j \cdot 2\pi a \cdot dz \quad (24)$$

Esta expresión en forma adimensional se escribe como

$$I_z = \frac{i_z}{2\pi Fz^+ a^2 f(0) v_{\text{máx}}} = - \int_0^Z \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=1} dZ \quad (25)$$

Derivando la expresión (21) respecto de R y evaluando en $R = 1$ se tiene

$$\left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hat{C}(\lambda_n, Z)}{\gamma_n} \frac{d\phi(R=1, \lambda_n)}{dR} \quad (26)$$

Se puede mostrar que

$$\left. \frac{d\phi(R, \lambda_n)}{dR} \right|_{R=1} = 2\lambda_n^{3/2} e^{-\lambda_n/2} \left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda_n}{4} \right) M\left(\frac{3}{2} - \frac{\lambda_n}{4}, 2; \lambda_n\right) \quad (27)$$

Introduciendo la ecuación (26) en la (25), se tiene:

$$I_Z = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi'(R=1, \lambda_n)}{\gamma_n} \int_0^Z \hat{C}(\lambda_n, \zeta) d\zeta \quad (28)$$

Si en (28) se reemplazan $\hat{C}(\lambda_n, \zeta)$, $\phi'(R=1, \lambda_n)$ y γ_n por sus expresiones, finalmente se obtiene

$$I_Z = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda_n}{4}\right) \lambda_n^{3/2} e^{-\lambda_n/2} M\left(\frac{3}{2} - \frac{\lambda_n}{4}, 2; \lambda_n\right)}{\lambda_n \int_0^1 R(1-R^2) e^{-\lambda_n R^2} \left[M\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda_n}{4}, 1; \lambda_n R^2\right)\right]^2 dR} \cdot \lambda^{1/2} \int_0^1 R(1-R^2) e^{-\lambda_n R^2/2} M\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda_n}{4}, 1; \lambda_n R^2\right) dR \cdot \int_0^Z e^{-\lambda_n^2 \zeta} \int_0^{\zeta} F'(\xi) e^{\lambda_n \xi} d\xi d\zeta \quad (29)$$

Particularización de $f(z)$

Si se postula que $f(z)$ es expresable por medio de

$$f(z) = f(0) e^{-bz} \quad (30)$$

siendo b un parámetro a determinar, la función $F(Z)$ está dada por

$$F(Z) = e^{-\alpha Z} \quad (31)$$

donde

$$\alpha = \frac{b a^2 v_{m\acute{a}x.}}{D}$$

En este caso particular se tiene que

$$\int_0^Z (e^{-\lambda_n^2 \zeta} \int_0^{\zeta} F'(\xi) e^{\lambda_n \xi} d\xi) d\zeta = \frac{\alpha}{(\lambda_n - \alpha)} \frac{1}{\lambda_n^2} [e^{\lambda_n^2 Z} - 1] - \frac{\alpha}{(\lambda_n - \alpha)} \frac{[e^{-(\lambda_n^2 - \lambda_n + \alpha)Z} - 1]}{(\lambda_n^2 - \lambda_n + \alpha)} \quad (32)$$

puediéndose reemplazar esta expresión en la solución (29).

ESTUDIO EXPERIMENTAL

La transferencia de masa iónica se determina por medición de la intensidad de corriente en la electrodeposición de cobre a partir de soluciones 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1.5 M de SO_4H_2 como electrolito soporte.

Las corridas se realizan a un potencial aplicado constante, los elegidos son -200, -250, -300, -350 y -430 mV, a un dado flujo y concentración. El máximo potencial que se aplica corresponde al de corriente límite para electrodos cuya superficie es igualmente accesible a los iones que reaccionan en ella.

Celda y Electrodo de Trabajo

La celda está construida en acrílico, formada por dos tubos concéntricos, cuya zona anular se utiliza como camisa de termostatación (agua a $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$). En la base de la celda está ubicado el ánodo, un enrollado de cobre de superficie muy superior al cátodo, de manera de asegurar la polarización de este último.

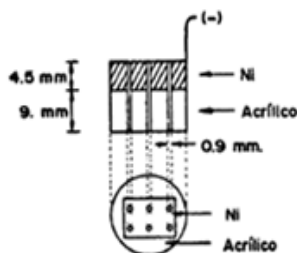


Figura 1: Electrodo de trabajo

El cátodo es el electrodo de trabajo y está situado en la parte superior de la celda, (Lago y col., <6>). El cátodo tiene seis perforaciones cilíndricas de 0.9 mm de diámetro que atraviesan dos materiales consecutivos, el superior Ni y el inferior acrílico, (Figura 1). Este último para asegurar que el perfil de velocidad se desarrolle antes de producirse la electrólisis. La cara superior del electrodo se pinta con esmalte para eliminar la conducción de esta superficie, de manera que la electrólisis se produzca sólo en el interior de los poros.

Circuito Hidráulico y Eléctrico

La solución electrolítica circula desde un depósito a la celda por efecto de vasos comunicantes. El flujo se ajusta al requerido, fijando un desnivel entre el depósito y la celda e insertando en el circuito hidráulico capilares de diámetro y longitud adecuada. El rango de caudales que se utiliza es de 10^{-3} a 10^{-5} cm^3/seg . El circuito eléctrico es el usual (Figura 2).

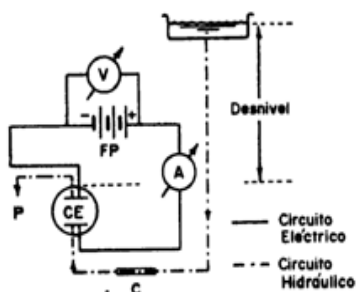


Figura 2.-Esquema del equipo de trabajo.

A: amperímetro; V: voltímetro; FP: fuente de poder;
 CE: celda electrolítica; SE: solución electrolítica;
 C: capilar; P: probeta

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados teóricos que se obtienen del modelo matemático desarrollado se representan en gráficos adimensionales.

La Figura 3.a), b), y c), muestra los perfiles adimensionales de concentración que se obtienen para diferentes valores de Z a través del capilar cilíndrico conductor, cuando los valores de α son 1, 50 y 1000 respectivamente. A medida que α aumenta el sistema electroquímico se acerca a las condiciones de corriente límite. Estas serán las de $\alpha = \infty$. Se observa que para $\alpha = 1000$ y diferentes Z , todas las curvas de concentración tienden a 0 en $R = 1$, lo cual indica que para ese α , se tiende a satisfacer la condición de corriente límite. A medida que α disminuye la concentración en $R = 1$, sobre la pared del capilar, comienza a tomar valores diferentes de cero, como se observa en la Figura 3.b) para $\alpha = 50$, y es muy notorio en la Figura 3.c) para $\alpha = 1$. Las condiciones de trabajo se alejan de la situación de corriente límite. Experimentalmente esta situación se produce cuando la diferencia de potencial que se aplica es cada vez menor.

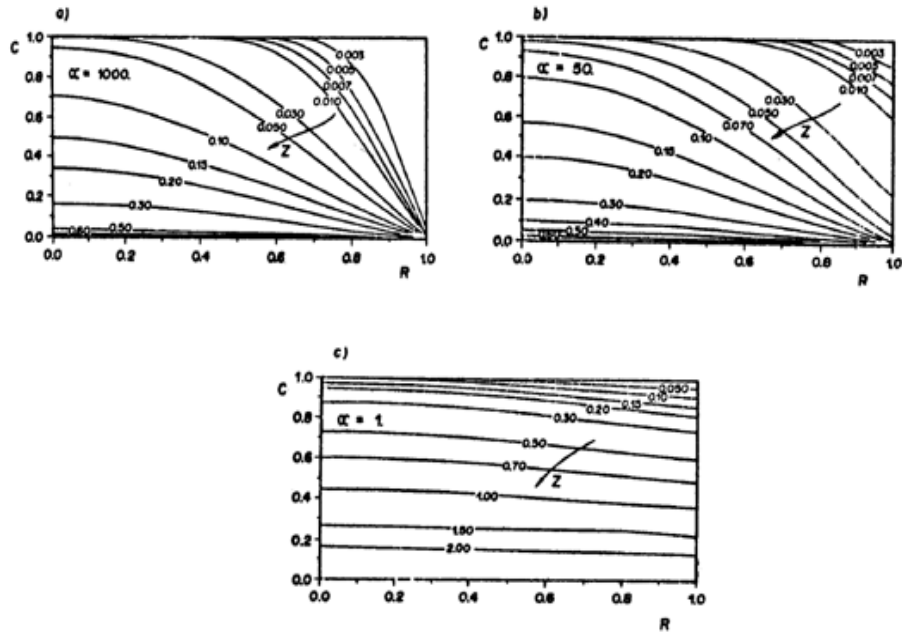


Figura 3.-Perfiles de concentración.

a) $\alpha = 1000$; b) $\alpha = 50$; c) $\alpha = 1$

La Figura 4, muestra la intensidad de corriente adimensional I , calculada según la ecuación (29), en función de Z , para diferentes valores de α . Sobre estas curvas se han superpuesto los valores experimentales previamente adimensionalizados.

Experimentalmente se obtienen los valores de intensidad de corriente en función del tiempo, para un valor dado de potencial aplicado y a un dado caudal. En la Figura 5, se muestra el conjunto de curvas experimentales, para el rango de potenciales en estudio, correspondientes a un caudal igual a $0.69 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{seg}$ y con una concentración 0.05 molar de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / 1.5 M de SO_4H_2 . En la Figura 6, se muestra otro conjunto de curvas experimentales de intensidad en función del tiempo para $Q = 0.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{seg}$, con una solución 0.05 molar de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / 1.5 M de SO_4H_2 .

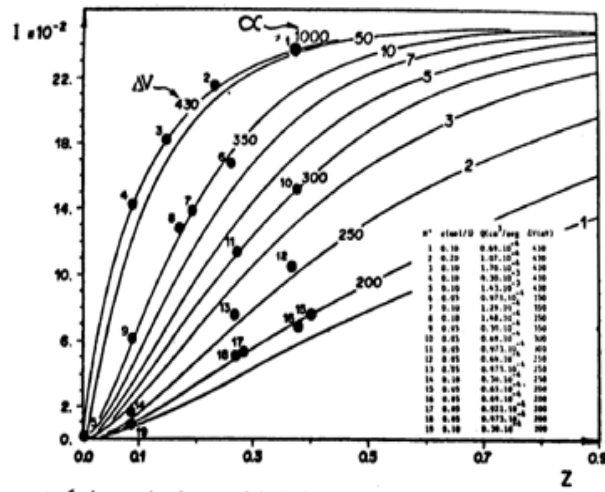


Figura 4.-Curvas teóricas de intensidad de corriente adimensional para diferentes valores de α . Superposición de datos adimensionales experimentales.

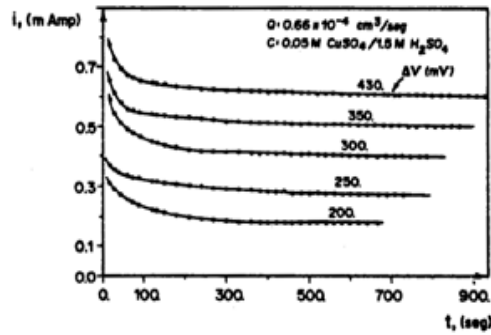


Figura 5.-Datos experimentales de intensidad de corriente en función del tiempo para diferentes valores de ΔV . $Q=0.66 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{seg}$.

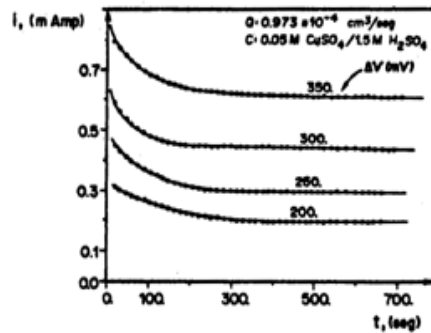


Figura 6.-Datos experimentales de intensidad de corriente en función del tiempo para diferentes valores de ΔV . $Q=0.973 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{seg}$.

Todos los valores experimentales de intensidad de corriente correspondientes al estado estacionario de cada curva experimental se adimensionalizan según la ecuación (25), y se obtiene el correspondiente valor de Z adimensional de cada una de estas curvas a partir de la ecuación (5). Los valores experimentales así obtenidos son los que se hallan superpuestos en la curva teórica de I en función de Z , (Figura 4). Los valores que se miden a una misma diferencia de potencial para diferentes flujos se superponen sobre la misma curva teórica de un determinado α . La buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos aseguran la validez del modelo matemático propuesto, lo que hace posible el uso de los resultados teóricos que de él se infieren.

Se observa en la Figura 3, que para valores de Z mayores de 0.5 la concentración cae prácticamente a cero, para valores de α altos ($\alpha = 1000$), próximos a la situación de corriente límite y aún hasta para valores de α del orden de 50 (Figura 3.b). De la misma manera, la intensidad de corriente tiende a cero por su relación directa con la concentración (Figura 4). De la Figura 3 y 4, se puede inferir que en el diseño de un medio de poros cilíndricos conductores se tendría en cuenta este hecho y se evitaría extender el largo del poro más allá del valor de z que resulte de Z mayores de 0.5 cuando se trabaje en condiciones de corriente límite o próximas a ella.

Si se observa la Figura 4, la intensidad de corriente adimensional se toma valores muy diferentes al de corriente límite cuando Z tiene valores superiores a 0.7 - 0.8, aún cuando la diferencia de potencial aplicado disminuya en un 30% del valor correspondiente al de corriente límite. Sin embargo, para valores de Z inferiores a 0.7 la diferencia entre la intensidad de corriente cuando se trabaja en condiciones de corriente límite y cuando no, es notoria. Se debería tener en cuenta esta observación, pues en una celda que esté operando con valores de Z , bajos, pequeñas variaciones de diferencia de potencial producirían cambios significativos en la intensidad de corriente.

La Figura 4 puede aplicarse al caso de un generador electroquímico de energía pudiéndose predecir su funcionamiento o asesorar su diseño. En una celda de combustión un Z bajo, podría representar un poro corto. Una celda de combustión con electrodos de poros cortos, podría generar intensidades próximas a la límite, pero cualquier carga por pequeña que fuese de acuerdo a la Figura 4 haría variar esta intensidad significativamente, la celda no tendría uso práctico. El Z del sistema electroquímico de la celda deberá ser al menos superior a 0.8 para que se logre una mejor respuesta de la misma.

REFERENCIAS

- <1> LAGO, M.E.; PLACHCO, F.P.; "Memorias RLAEC", VII, 84-87 (1985)
- <2> NEWMAN, J.; "Electrochemical Systems", Prentice Hall, Inc. N.J. (1973)
- <3> KOSHLYAKOV, N.S.; SMIRNOV, M.M.; GLINNER, E.B. ; "Differential Equations of Mathematical Physics", North-Holland, Amsterdam (1964)
- <4> ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I.A.,; "Handbook of Mathematical Functions", Dover Pub., Inc., New York (1972)
- <5> KAMKE, E.; "Differentialgleichungen Lösungsmethoden und Lösungen", N.Y., Chelses (1973)
- <6> LAGO, M.E.; PLACHCO, F.P.; "Ciencia e Ingeniería", 17, (2), 157-169 (1985)