

Tesis de Posgrado

Transferencia de materia por convección natural en interfases de reacción inclinadas

Mayo, Oscar Francisco

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mayo, Oscar Francisco. (1967). Transferencia de materia por convección natural en interfases de reacción inclinadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1300_Mayo.pdf

Cita tipo Chicago:

Mayo, Oscar Francisco. "Transferencia de materia por convección natural en interfases de reacción inclinadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1300_Mayo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TRANSFERENCIA DE MATERIA POR CONVECCION
NATURAL EN INTERFACES DE REACCION
INCLINADAS

OSCAR FRANCISCO MAYO

RESUMEN DE LA
TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL
TITULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD

1300

9.4

AÑO 1967

El objeto del presente trabajo es estudiar la influencia que, sobre la velocidad de transferencia de materia por convección natural en electrodos planos, tiene el ángulo de inclinación de estos últimos.

Los antecedentes bibliográficos se refieren exclusivamente al estudio de la transferencia de materia en electrodos planos tanto horizontales como verticales, pero no hay estudios realizados para los distintos ángulos de inclinación, salvo una publicación sobre transferencia de calor que sirvió de base para el desarrollo teórico aquí efectuado.

En el presente trabajo se estudian dos casos que están perfectamente diferenciados por la orientación, que en cada uno tiene el gradiente de densidad producido en las cercanías del electrodo inclinado, con respecto a la fuerza de gravedad.

Caso A. El gradiente de densidad tiene el mismo sentido que la fuerza de gravedad, es decir que el líquido menos denso está por encima del más denso.

Caso B. El gradiente de densidades tiene sentido contrario a la fuerza de gravedad, es decir que el líquido más denso está por encima de el menos denso.

Para el caso (A) es posible plantear y resolver simultáneamente las ecuaciones de transferencia de materia y cantidad de movimiento, pues se trata de flujo laminar y bidimensional. Se optó por resolverlas con la técnica del análisis dimensional, con la cual se obtiene que el fenómeno estará representada por una correlación de la forma

$$Nu = a (Sc Gr. \cos \beta)^b$$

similar a las ya conocidas para electrodos verticales.

Para el caso (B) no pueden resolverse las ecuaciones características por tratarse de un flujo turbulento, pero sin embargo la experiencia indica que la forma de la correlación será similar a la ya mencionada, difiriendo por supuesto en la constante y exponente.

La velocidad de transferencia de materia se determinó como corrientemente se hace, por medición de la densidad de corriente límite en un circuito pseudopotenciostático, y registrando el valor de la misma en función del tiempo para constatar el estado estacionario.

Se utilizaron soluciones de Ferro/Ferricianuro de Potasio con hidróxido de sodio como electrolito soporte y cátodos y ánodo de níquel electrolítico; soluciones de SO_4Cu con SO_4H_2 como electrolito soporte y ánodo de Cu electrolítico y cátodos de níquel cobreado.

Resultados

Transferencia de materia total.

Caso (A) se observó que la densidad de corriente disminuye a medida que aumenta el ángulo de inclinación, siendo máxima en la posición vertical.

Representando en gráfico logarítmico $i_d = f(\cos \beta)$ se obtienen rectas de pendiente $1/4$, que, para igual concentración del electrolito, están desplazadas según la altura del electrodo.

Para el rango $10^6 \leq (\text{Sc Gr}) \cos \beta \leq 10^{10}$, el tratamiento por cuadrados mínimos nos conduce a la siguiente correlación

$$\text{Nu} = 0,57 (\text{Sc Gr} \cos \beta)^{1/4} \quad (\text{I})$$

con una dispersión del 8%

Caso (B) Para este caso la densidad de corriente límite es máxima para la posición horizontal (90°), y ésta va disminuyendo a medida que el ángulo de inclinación se acerca a 0° (posición vertical).

El estudio de la relación entre i_d y $\text{sen } \beta$ nos muestra que:

- Se obtienen rectas paralelas de pendiente $1/3$, o sea, se encuentra la misma dependencia que existe entre Ne y $Sc Gr$ para flujo turbulento.
- A partir de ciertos valores de $\text{sen } \beta$, que llamaremos "críticos", $\text{sen } \beta)_{cr}$, que dependen de la altura del electrodo y de la concentración del electrolito, (o sea de $Sc Gr$) la pendiente de la recta se modifica. Esto permite suponer que para valores menores que $\text{sen } \beta)_{cr}$ cambia el mecanismo de transferencia.
- Para la zona de valores mayores que $\text{sen } \beta)_{cr}$ se observa una dependencia de i_d con h (aunque mucho menor que en el caso A) que no debería existir en régimen turbulento.
- Para la zona de valores menores que $\text{sen } \beta)_{cr}$, la dependencia de i_d con la altura del electrodo se hace mucho más pronunciada.

Para el rango $10^6 \leq 0,35 (Sc Gr \text{sen } \beta) \leq 10^{10}$ el tratamiento por cuadrados mínimos nos conduce a la siguiente correlación

$$Nu = 0,35 (Sc Gr \text{sen } \beta)^{0,3} \quad (II)$$

con una dispersión del 9,2%.

Correlacionando los valores de Nusselt, calculados con los datos experimentales correspondientes a $\text{sen } \beta < \text{sen } \beta_{cr}$ en función de $(Sc Gr \cos \beta)$, se obtiene la correlación siguiente:

$$Nu = 0,62 (Sc Gr \cos \beta)^{1/4}$$

Los resultados obtenidos demuestran por lo tanto que para

-- $\text{sen } \beta > \text{sen } \beta_{cr}$ el flujo es predominantemente turbulento
 -- $\text{sen } \beta < \text{sen } \beta_{cr}$ el flujo es laminar, o predominantemente laminar, lo que explica la desviación en la fig. 5 así como la fuerte dependencia de la i_d con la altura del electrodo.

Conclusiones.

Además de los ensayos de medición de la transferencia de materia total, para obtener la correlación antes propuesta, se realizaron estudios del aspecto físico de los depósitos de cobre obtenidos, de la distribución de densidad de corriente y un estudio óptico del flujo hidrodinámico.

Todos estos ensayos se realizaron a fin de acumular más información acerca del mecanismo de transferencia de materia, explicar el cambio de pendiente en los gráficos $i_d = f(\text{sen } \beta)$; la pequeña dependencia de i_d con la altura que se observa en ese mismo gráfico; y el hecho de que en la correlación (II) el exponente sea 0,3 y no 1/3 como tiene que ser para flujo turbulento.

Caso (A). En este caso todos los estudios arriba mencionados indican que las características del flujo laminar se mantienen para cualquier ángulo de inclinación y por consiguiente al inclinar el electrodo aumenta la fricción del líquido contra el mismo y disminuye la velocidad del líquido reduciéndose así la velocidad de transferencia de materia.

Estos resultados confirman la consistencia de la correlación obtenida en la cual el exponente $1/4$ es característico del flujo laminar y bidimensional.

Caso (B). En este caso se observó que para los menores ángulos de inclinación y las soluciones más diluídas el flujo permanece prácticamente laminar y solamente se observa un aumento del espesor de la capa hidrodinámica en la zona del borde de salida del flujo y la aparición de un flujo inestable que provoca un aumento de la densidad de corriente en esta zona.

Al aumentar el ángulo de inclinación el espesor de la capa hidrodinámica va aumentando en la dirección del flujo y como producto de la interacción de las fuerzas viscosas con las fuerzas gravitacionales, éste se vuelve paulatinamente inestable. A una distancia del borde de incidencia que depende de Sc , Gr , $\sin\beta$ y altura de electrodo se produce el desprendimiento de la capa hidrodinámica y la aparición de vórtices rotacionales.

Estos vórtices rotacionales (producto de la interacción entre fuerzas no paralelas es decir gravitacionales y viscosas) se reflejan por la aparición de estrías en los depósitos de cobre y de un máximo en la curva de distribución de corriente.

Más allá del punto de desprendimiento, el flujo es netamente turbulento, observándose sólo en el borde de salida corrientes de convección secundarias por efectos de borde, que producen un leve aumento en la curva de densidad de corriente y en los depósitos de cobre, marcas características en los bordes.

Para los mayores ángulos de inclinación el flujo es netamente turbulento en toda la superficie del electrodo, notándose claramente la contribución de las corrientes de convección secundarias por los cuatro bordes del electrodo.

Todo lo anteriormente indicado muestra que según el ángulo de inclinación y el Sc_{Gr} puede predominar una transferencia de materia laminar o turbulenta (incluyendo los vórtices rotacionales), o coexistir ambas en los casos intermedios.

Para aquellos ángulos correspondientes al $\text{sen } \beta < (\text{sen } \beta)_{cr}$ la transferencia de materia es fundamentalmente laminar y para el resto es turbulenta, pero existiendo en parte una componente laminar.

La presencia de la componente laminar es la que produce la disminución del exponente en la ecuación (II) es decir 0,3 en lugar de 1/3. El hecho de predominar para los menores ángulos de inclinación el flujo laminar es el que produce el cambio de pendiente en la relación $i_d = f(\text{sen } \beta)$.

De este modo puede obtenerse un panorama completo del efecto de la inclinación del electrodo sobre la transferencia de materia por convección natural que confirma los resultados y suposiciones hechas para el modelo propuesto y demuestra la complejidad del fenómeno estudiado.

Director de Tesis: Dra. URSULA C.E. BÖHM

1300
q. 2

Este trabajo fué realizado mediante un subsidio otorgado por el
Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas
de la República Argentina

T. 1300

A mi esposa

A mis padres

I N D I C E

I - <u>INTRODUCCION</u>	
1. Objeto del trabajo.....	pág. 5
2. Determinación del flujo de materia.....	" 6
II - <u>PARTE GENERAL</u>	
1. Caso (A).....	" 7
2. Caso (B).....	" 8
III - <u>ANALISIS TEORICO</u>	
1. Caso (A).....	" 8
2. Caso (B).....	" 12
IV - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
1. Celda y electrodos.....	" 13
2. Circuito eléctrico.....	" 14
3. Soluciones.....	" 15
4. Tratamiento de los electrodos.....	" 16
-a) Sistema Ferri-Ferrocianuro de Potasio.....	" 16
-b) Sistema Sulfato de Cobre-Acido Sulfúrico.....	" 16
5. Técnica de medición.....	" 16
-a) Sistema Ferri-Ferrocianuro de Potasio.....	" 16
-b) Sistema Sulfato de Cobre-Acido Sulfúrico.....	" 17
6. Ensayos previos.....	" 18
-a) Curvas de polarización.....	" 18
-b) Influencia de la distancia electrodo diafragma.....	" 18
-c) Influencia del ancho del electrodo.....	" 19
V - <u>RESULTADOS</u>	
1. Caso (A).....	" 19
2. Caso (B).....	" 21
VI - <u>ESTUDIO DEL ASPECTO FISICO DE LOS DEPOSITOS DE COBRE</u>	
1. Parte experimental.....	" 23
2. Resultados.....	" 24
3. Discusión de los resultados.....	" 26

///

VII - <u>ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE CORRIENTE</u>	
1. Parte experimental.....	pág. 27
-a) Celda y electrodos.....	" 27
-b) Circuito eléctrico.....	" 28
-c) Técnica.....	" 28
-d) Soluciones.....	" 28
2. Ensayos previos.....	" 28
3. Resultados.....	" 29
-a) Caso (A).....	" 30
-b) Caso (B).....	" 30
-c) Discusión de los resultados.....	" 31
VIII - <u>ESTUDIO OPTICO DEL FLUJO HIDRODINAMICO</u>	
1. Parte experimental.....	" 35
-a) Celdas.....	" 35
-b) Suspensión.....	" 36
-c) Método del campo oscuro.....	" 36
-d) Dispositivo fotográfico.....	" 36
2. Ensayos previos.....	" 37
3. Resultados.....	" 37
4. Discusión de los resultados.....	" 40
IX - <u>APENDICES</u>	
I. Correlaciones adimensionales.....	" 43
II. Cálculo de números adimensionales.....	" 45
III. Cálculo del coeficiente de densificación.....	" 47
IV. Datos experimentales. Caso A	" 51
V. Datos experimentales. Caso B	" 56
BIBLIOGRAFIA.....	" 60
SIMBOLOS EMPLEADOS.....	" 61

I - INTRODUCCION

Es mucho lo realizado en los últimos años en el campo de la electroquímica tendiente a comprender y llegar a predecir el efecto del flujo hidrodinámico sobre la velocidad de transferencia de materia, puesto que el conocimiento de los efectos hidrodinámicos es de fundamental importancia para el diseño de celdas y equipos electroquímicos. Los resultados obtenidos pueden ser extendidos a otros tipos de transferencia similares, que son de importancia para la Ingeniería Química.

El problema de transferencia de materia por convección natural en régimen laminar ha sido extensamente estudiado por distintos autores en los últimos 25 años.

Wagner (1), estudia tanto teórica como experimentalmente el fenómeno de convección natural en electrodos verticales. Propone un método general para el cálculo de los gradientes de concentración que se generan en procesos electroquímicos, que es aplicado convenientemente modificado en el presente trabajo.

Los resultados por él obtenidos pueden agruparse en la siguiente correlación adimensional:

$$Nu = 0,85 (Sc Gr_h)^{1/4} \quad (I)$$

Eisenberg, Wilke y Tobias, estudian también el fenómeno en forma teórica y comprueban la consistencia de sus resultados realizando experiencias con un gran número de sistemas distintos, incluyendo la disolución de sólidos orgánicos. (2) (3). Como resultado de toda esta serie de estudios y experiencias obtienen la siguiente correlación:

$$Nu = 0,67 (Sc Gr_h)^{1/4} \quad (II)$$

que es válida para convección natural en régimen laminar en electrodos verticales. La diferencia existente en el valor de la constante de esta correlación con respecto a los resultados de Wagner se debe a que en el análisis teórico se postularon perfiles de velocidad diferentes. En lo referente a los resultados experimentales, difieren en forma apreciable los valores de los coeficientes de difusión y densificación utilizados por ambos en la correlación de los datos.

Ibl, Buob y Trümpler comprueban experimentalmente la consistencia de la correlación (II) (4) (6).

Ibl y Müller (5), aclaran el fenómeno de convección natural en régimen laminar, en electrodos verticales, al determinar con técnicas interferométricas el perfil de concentraciones, y con la técnica del campo oscuro el perfil de velocidades, para la deposición de Cu a partir de soluciones de SO_4Cu .

En todos los trabajos mencionados el modelo tanto teórico como experimental es el de un electrodo vertical (en cuyas cercanías se origina la convección natural), que se encuentra a una distancia suficientemente grande del otro electrodo, o de cualquier superficie sólida, de modo tal que esta última no tiene influencia apreciable en el flujo hidrodinámico y en consecuencia en la velocidad de transferencia de materia.

Fenech y Tobías (8) estudiaron la transferencia de materia por convección natural en electrodos horizontales mirando hacia arriba, para la deposición de Cu^{++} a partir de soluciones de SO_4Cu/SO_4H_2 . Los resultados obtenidos muestran que en este caso existe régimen turbulento, tal cual puede deducirse de la correlación determinada

$$Nu = 0,19 (Sc Gra)^{1/3} \quad (III)$$

El exponente $1/3$ es característico de convección natural en régimen turbulento, y puede apreciarse que la densidad de corriente límite no depende de la altura del electrodo.

Todas las publicaciones mencionadas hasta el momento corresponden al estudio de la transferencia de materia por convección natural, pero también son de interés los trabajos realizados en transferencia de calor por convección natural, debido a la analogía existente entre ambas transferencias.

Basándose en esta analogía Agar (9), extendió los resultados obtenidos por Schmit y Beckman (10), para la transferencia de calor por convección natural en superficies verticales, para predecir el efecto del flujo hidrodinámico sobre la transferencia de materia en electrodos verticales en régimen laminar.

Además de los trabajos de Schmidt y Beckman, existen varios otros trabajos sobre transferencia de calor por convección natural. De especial interés son los resultados obtenidos por Fishenden y Sauders (11) quienes estudiando la transferencia de calor desde superficies horizontales obtuvieron las siguientes correlaciones:

$$\text{Nu} = 0,54 (\text{Pr Gr})^{1/4} \quad (\text{IV})$$

para superficies calentadas mirando hacia arriba o enfriadas mirando hacia abajo en régimen laminar

$$\text{Nu} = 0,14 (\text{Pr Gr})^{1/3} \quad (\text{V})$$

en iguales condiciones y régimen turbulento.

Para superficies calentadas mirando hacia abajo o enfriadas mirando hacia arriba en régimen laminar, la correlación propuesta por (11) es

$$\text{Nu} = 0,27 (\text{Pr Gr})^{1/4} \quad (\text{VI})$$

Un análisis de los resultados obtenidos para la transferencia de materia o calor por convección natural, nos muestra la notable diferencia existente en la velocidad de transferencia, según se trate de superficies horizontales o verticales. También puede deducirse que la forma del flujo hidrodinámico producido en uno y otro caso es diferente.

El problema a ser estudiado en el presente trabajo, es la transferencia de materia por convección natural en electrodos inclinados, es decir, la influencia del ángulo de inclinación del electrodo, hacia ambos lados de la vertical, sobre la velocidad de transferencia de materia.

Los únicos antecedentes bibliográficos sobre estudios con superficies planas inclinadas se refieren a la transferencia de calor desde superficies sumergidas en un medio infinito o la transferencia de cantidad de movimiento en fluidos que fluyen sobre una pared inclinada.

Tautz (13), estudió la transferencia de calor por convección natural en una placa inclinada, en la cual la transferencia de calor se realizaba por las dos caras. Los resultados obtenidos sólo son cualitativos.

Rich (14), estudió también la transferencia de calor por convección natural desde una placa inclinada, con una de las caras aisladas y determina la distribución de temperatura en la capa límite por medio de técnicas interferométricas. En su análisis teórico extiende las ecuaciones diferenciales, conocidas para el caso de placas verticales, de modo de incluir también las placas inclinadas.

Este análisis teórico está limitado por la suposición de que el flujo es laminar y bidimensional, suposición que se cumple dentro del rango de inclinación de $0 - 30^\circ$.

Rich observa que para inclinaciones de 30° o más, comienza a distorsionarse la curva de distribución de temperaturas típica del flujo laminar, pues empieza a tener influencia no solo el gradiente de presiones a través de la capa límite, sino principalmente la componente de velocidad normal a la placa, y el flujo comienza a ser turbulento en la zona del borde de salida. El autor demuestra que pueden predecirse los valores de Nu para la superficie inclinada, en el rango de 0-30°, de acuerdo con la siguiente correlación:

$$Nu_x = k (Sc Gr_x \cos \beta)^{1/4} \quad (VII)$$

Itaru Michijoshi también analiza teóricamente la transferencia de calor desde ambas caras de una lámina inclinada. Supone una capa límite "laminar" alrededor de toda la placa y que el flujo convectivo "bidimensional" recorre una elipse. Para este modelo teórico deduce la siguiente correlación (25)

$$Nu_x = 0,394 (Gr Pr)^{1/4} \frac{1/3}{(\int \wedge^{1/3} dx + c)^{1/4}} \quad (VIII)$$

donde \wedge es una función complicada del ángulo de inclinación y de los semiejes de la elipse. Sin embargo esta correlación al igual que los resultados obtenidos por Tautz, son obtenidos con un modelo que no responde al estudiado en el presente trabajo.

1.- Objeto del Trabajo

--- determinación de una correlación general para la velocidad de transferencia de materia, que tenga en cuenta las propiedades físicas de electrolito, dimensiones del electrodo y la inclinación del mismo.

- estudio de la distribución de corriente y determinación de la transferencia de materia local.
- estudio del flujo hidrodinámico por el método del campo oscuro.

2.- Determinación del flujo de materia

- El flujo de materia fué determinado como corrientemente se hace, por medición de la corriente límite, (2) (3) (4). Las reacciones estudiadas fueron: la reducción catódica del ferricianuro de **pot**asio en soluciones de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/HONa$, o la deposición de cobre a partir de soluciones de SO_4Cu/SO_4H_2 . El empleo de un gran exceso de electrolito soporte, oprime la migración de los iones a consumirse en el electrodo, de modo que el transporte de materia hacia el electrodo solo se produce por difusión y convección.

II.- PARTE GENERAL

Convección natural en un electrodo inclinado sumergido en un medio infinito

Estudio de la transferencia de materia total.

Es un hecho conocido que al depositarse un metal sobre un cátodo o en la oxidación o reducción de un ión, se generan gradientes de densidad entre el seno de la solución, y el líquido cercano al electrodo; este gradiente de densidades produce fuerzas de empuje que al actuar sobre un elemento de volumen inician un flujo hidrodinámico conocido como convección natural. Este flujo convectivo es similar al observado cuando se calienta una superficie sumergida en un fluido no agitado.

Sobre cada volumen elemental de este líquido en movimiento actúan, además de las fuerzas de empuje antes mencionadas, las fuerzas de fricción características del flujo de fluidos reales.

En el caso de electrodos verticales la dirección del flujo hidrodinámico será hacia arriba o hacia abajo según sea el gradiente de densidades, pero en cualquier caso se obtendrán resultados similares, pues las características del fenómeno producido son las mismas.

Por el contrario, en el caso de electrodos horizontales o inclinados, tiene fundamental importancia la orientación del gradiente de densidades producido en el fenómeno, con respecto a la fuerza de gravedad, para determinar las características del flujo convectivo que se produce.

Se pueden distinguir dos casos perfectamente diferenciados:

1- Caso (A). El gradiente de densidades tiene el mismo sen-

tido que la fuerza de gravedad, es decir que el líquido más liviano está por sobre el más pesado. Para el caso de electrodos horizontales, si el $\Delta\rho$ no sólo tiene el mismo sentido sino la misma dirección, las capas de igual concentración son horizontales, y tendremos una situación hidrodinámicamente estable, con ninguna o prácticamente ninguna convección natural.

2- Caso (B) El $\Delta\rho$ tiene sentido contrario a g es decir que el líquido más pesado está por encima del más liviano. Para el caso de electrodos horizontales, en este caso se produce el desarrollo de un flujo convectivo turbulento que abarca todo el electrodo y hace aumentar la velocidad de transferencia de materia.

La presencia de flujo turbulento se observa también en las distintas posiciones inclinadas.

El caso (B), para transferencia de materia en superficies horizontales fué estudiado por Fenech y Tobias (8).

Para la transferencia de calor por convección natural en superficies horizontales también se diferencian estos casos: el caso (A), corresponde a una superficie calentada mirando hacia abajo o una superficie enfriada mirando hacia arriba; el caso (B) correspondería a una superficie calentada mirando hacia arriba o una enfriada mirando hacia abajo.

III - ANALISIS TEORICO

1- Caso (A) Es importante antes de analizar este caso en particular, ver cuales son las ecuaciones diferenciales que representan en general el fenómeno de transferencia de materia por convección natural.

Cuando se hace circular corriente por una celda de electrólisis, el flujo total de materia de un componente i ,

es igual a la suma de tres contribuciones individuales:

--- Migración, que es el movimiento de iones por efecto de un gradiente de potencial

$$J_{iM} = \frac{-u_i z_i F}{N_A} c_i \frac{\partial E}{\partial y} \quad \underline{1}$$

--- Difusión que es el movimiento de materia por efecto de un gradiente de concentración

$$J_{iD} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \quad \underline{2}$$

--- Convección que como ya hemos visto es el flujo hidrodinámico producido por la existencia de gradientes de densidad

$$J_{iC} = \bar{v} c_i \quad \underline{3}$$

--- Trabajando con un sistema que contenga un gran exceso de electrolito soporte tendremos

$$J_{iM} = 0 \quad \underline{4}$$

--- O sea que en este caso el flujo total de materia del componente i será igual a

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} + c_i \bar{v} \quad \underline{5}$$

--- Haciendo un balance de materia en un diferencial de volumen obtenemos la 2ª ley de Fick más un término que tiene en cuenta la convección

$$\frac{\partial c_i}{\partial \theta} = -\text{div } J_i = D_i \text{ div grad } c_i - \bar{v} \text{ grad } c_i + c_i \text{ div } \bar{v} \quad \underline{6}$$

--- El flujo hidrodinámico producido por las fuerzas que actúan sobre el electrolito (fuerzas de empuje y de fricción), es descrito totalmente por medio de las ecuaciones de Navier Stokes

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial \theta} = \nu \nabla^2 \bar{v} - \bar{v}(\text{grad } \bar{v}) + \frac{g}{\rho} \text{ grad } P/\rho \quad \underline{7}$$

Dado que estamos trabajando con líquidos grad P y $\text{div } \bar{V} = 0$

Las ecuaciones diferenciales así planteadas han sido resueltas para electrodos planos verticales:

Para extender estas ecuaciones de modo de incluir también el caso de electrodos inclinados se hacen las siguientes suposiciones para simplificar el modelo: se trabaja siempre en estado estacionario o sea que

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial \theta} = 0 ; \quad \frac{\partial c}{\partial \theta} = 0 \quad \underline{8}$$

y además el flujo debe mantenerse laminar y bidimensional.

Cuando el electrodo está inclinado en un ángulo β con respecto a la vertical tenemos

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad \underline{9}$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g \cos \beta \alpha (c - c_0) \quad \underline{10}$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + g \sin \beta \alpha (c - c_0) \quad \underline{11}$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad \underline{12}$$

La integración simultánea de estas ecuaciones puede realizarse utilizando la teoría de la capa límite y el método aproximado de von Karman.

En el presente trabajo y teniendo como referencia el trabajo de Rich (14), las ecuaciones diferenciales serán resueltas con la técnica del análisis dimensional.

Definiremos las siguientes variables adimensionales:

$$c'' = \frac{c - c_0}{c_e - c_0} \quad x'' = \frac{x}{h} \quad y'' = \frac{y}{h} \quad u'' = \frac{u h}{D} \quad v'' = \frac{v h}{D}$$

c_o : concentración en el seno de la solución.

c_e : concentración en la superficie del electrodo.

h : altura del electrodo.

D : coeficiente de difusión.

Reemplazando en las Ec (9), (10), (11) y dado que $u \gg v$, despreciamos la Ec (11), queda finalmente

$$\frac{\partial u''}{\partial x''} + \frac{\partial v''}{\partial x''} = 0$$

$$u'' \frac{D^2}{h^3} \frac{\partial u''}{\partial x''} + v'' \frac{D^2}{h^3} \frac{\partial u''}{\partial y''} = \frac{D}{h^3} \frac{\partial^2 u''}{\partial y''^2} + g \cos \beta c'' \Delta c''$$

$$u'' \frac{\partial u''}{\partial x''} + v'' \frac{\partial u''}{\partial x''} = \frac{\nu}{D} \frac{\partial^2 u''}{\partial y''^2} + \frac{h^3 g \alpha \Delta c}{D^2} c'' \cos \beta$$

$$u'' \frac{\partial u''}{\partial x''} + v'' \frac{\partial u''}{\partial y''} = Sc \frac{\partial^2 u''}{\partial y''^2} + Gr \cos \beta c'' Sc^2$$

$$u'' \frac{D}{h^2} \frac{\partial c''}{\partial x''} + v'' \frac{D}{h^2} \frac{\partial c''}{\partial y''} = \frac{D}{h^2} \frac{\partial^2 c''}{\partial y''^2}$$

$$u'' \frac{\partial c''}{\partial x''} + v'' \frac{\partial c''}{\partial y''} = \frac{\partial^2 c''}{\partial y''^2} \quad \underline{13}$$

Donde $Sc = \frac{\nu}{D}$ $Gr = \frac{\alpha \Delta c g h^3}{\nu^2}$

Haciendo un balance de materia a una altura x sobre la superficie del electrodo tenemos:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \quad \underline{14}$$

Definiendo $Nu_x = \frac{J_x x}{D \Delta c} = - \frac{x}{\Delta c} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \quad \underline{15}$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \propto \left(\frac{\partial c''}{\partial y''} \right)_{y=0}$$

$$Nu \propto \left(\frac{\partial c''}{\partial y''} \right)_{y=0} \quad \text{por lo tanto } Nu = (Sc, Gr, \cos \beta)$$

2- Caso (B) Para el caso anterior es factible una resolución simultánea de las ecuaciones (5) a (12), pues se pueden realizar una serie de suposiciones simplificantes y aplicar la teoría de la capa límite y el método de von Karman.

En el caso (B), no pueden realizarse las anteriores simplificaciones o aproximaciones, pues el proceso no es bien comprendido físicamente. Más aún el tipo de flujo y las condiciones de transferencia de materia estudiados no eran bien conocidos.

En el análisis de los resultados experimentales, se utilizarán los mismos números adimensionales hallados para el caso (A), pues la experiencia indica que esos mismos números adimensionales, serán parámetros característicos del fenómeno a estudiar en el caso (B).

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

1.- Celda y electrodos: La fig. 1 muestra la celda construída especialmente en lucite. Un diafragma de vidrio poroso Schott G-4, colocado en el interior, separa el compartimiento anódico del catódico e impide que el flujo hidrodinámico generado en el ánodo, tenga alguna influencia en el proceso catódico. Además el diafragma sirve como soporte de los cátodos que van atornillados a él con tornillos de lucite, y separados del diafragma por medio de laminas de teflon de espesor conocido (tolerancia: 0,002 mm), que se interponen lateralmente entre los cátodos y el diafragma; variando el número y espesor de las láminas de teflon, se puede modificar en forma sencilla la distancia electrodo-diafragma.

Dado que el trabajo exigía que la celda pudiese ser fácilmente girada, para poder de este modo colocar el cátodo en las distintas posiciones deseadas, se le adaptó una tapa hermética de lucite, por medio de una junta de neoprene y ajustada a la celda por medio de tornillos con mariposa.

A través de la tapa pasan las conexiones de los electrodos y las sonda del electrodo de referencia, todos ellos por orificios provistos de cierres herméticos.

Para permitir el giro de la celda, se montó ésta sobre soportes de lucite, que hacen posible colocarla en cualquier ángulo de inclinación.

Para medir el ángulo de inclinación se pegó sobre una de las paredes de la celda un transportador (0-360°), con orificios cada 10°, en los cuales se puede introducir la punta de un tornillo de lucite roscado que pasa por uno de los soportes de la celda y así mantener la celda en el ángulo de inclinación deseado.

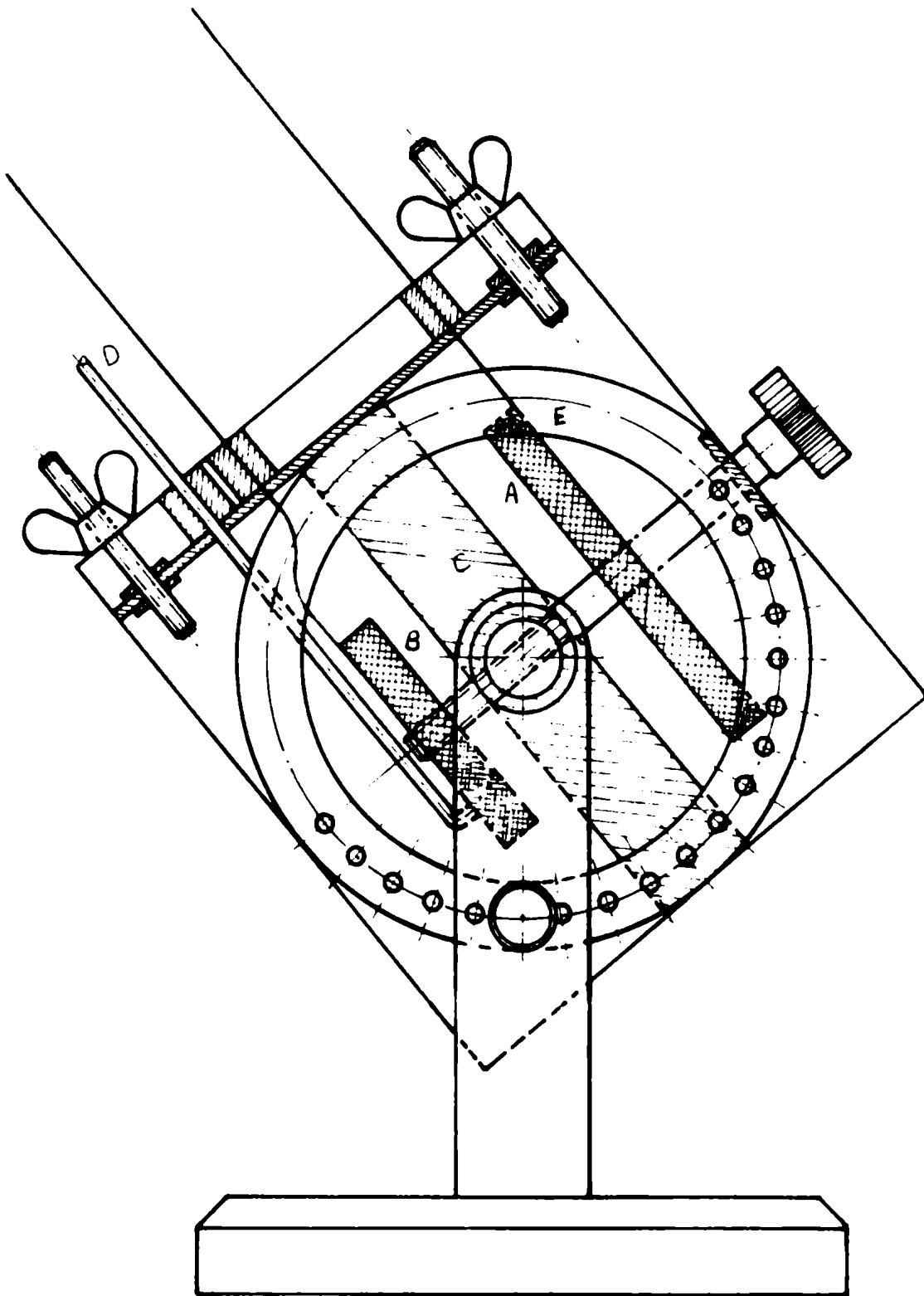


FIGURA 1.

Corte vertical de la celda electrolítica.
 1:ánodo, 2:cátodo, 3:diapirama, 4:sonda
 para medir el potencial, 5:transportador

La celda está sumergida en un baño de agua termostata a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Los cátodos utilizados para la reducción del ferricianuro de potasio eran de níquel electrolítico, incrustados en Araldite, y luego rectificadas y pulidos en su cara delantera de modo de obtener un plano muy bueno. Se utilizaron cátodos de 10, 20 y 40 mm. de altura por 15 mm de ancho y otros de 40 x 20 mm y 30 x 10 mm.

El ánodo era de níquel electrolítico de 40x70x2 mm. trabajando ambas caras.

En el sistema $\text{SO}_4\text{Cu}/\text{SO}_4\text{H}_2$ se utilizaron cátodos de níquel electrolítico incrustados en araldite, rectificadas y pulidos en su cara delantera y luego precobreados en un baño aparte. Se utilizaron cátodos de 20 x 15 mm., 40 x 15 y 40 x 21 mm. El ánodo de 40 x 20 x 4 mm. era de cobre electrolítico.

Para medir el potencial de electrodo se utilizaron capilares del tipo "Back-side Luggin"(24). Un tubo de polietileno une el capilar con el vaso del electrodo de referencia.

Los electrodos de referencia utilizados eran: para el sistema $\text{SO}_4\text{Cu}/\text{SO}_4\text{H}_2$, un electrodo de cobre sumergido en la solución que se está ensayando, y para el sistema Hierro/Ferricianuro de potasio/HONa, un electrodo de platino sumergido en la solución con la cual se está realizando el ensayo.

2.- Circuito eléctrico- La fig. 2 muestra el circuito, del tipo pseudo-potenciostático utilizado en todas las mediciones de curvas intensidad-potencial e intensidad-tiempo.

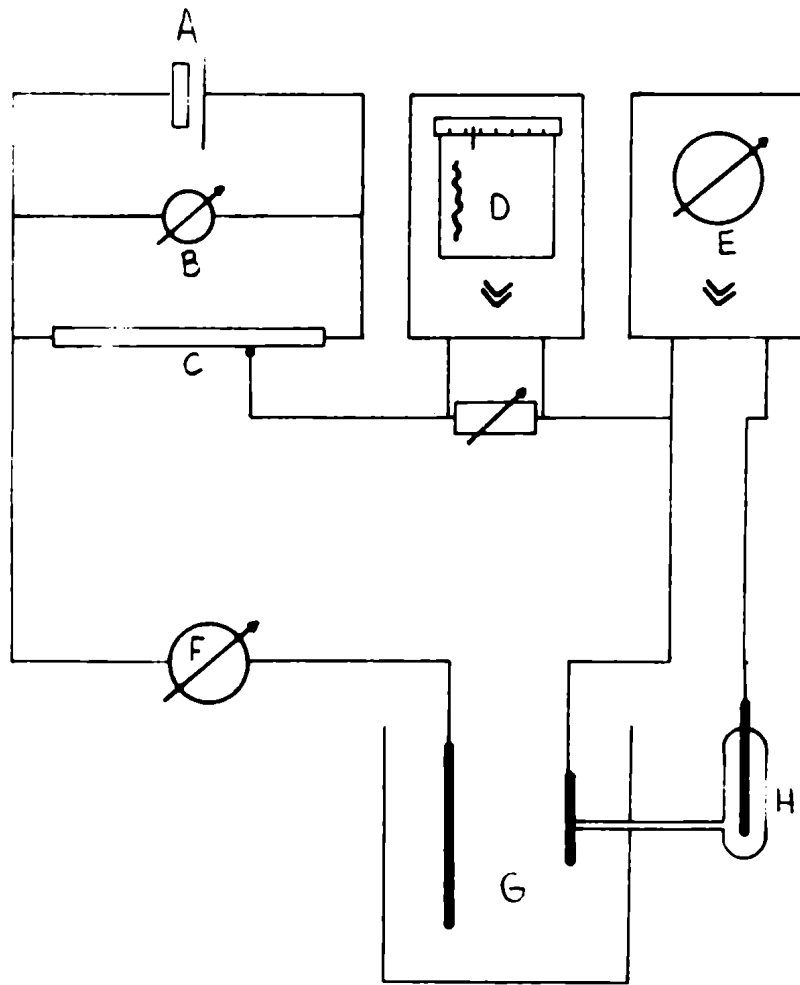


FIGURA 2

Esquema del circuito eléctrico

A: fuente de poder, B: voltímetro,
 C: potenciómetro, D: registrador de
 intensidades, E: voltímetro a válvula
 F: miliamperímetro, G: celda electro-
 lítica, H: electrodo de referencia

El voltaje aplicado a la celda se obtiene de un acumulador (A), de 6 V, intercalando un potenciómetro Helipot de 10 Ohm.

Para medir la intensidad de corriente se intercala en el circuito, un miliamperímetro (mA) de varios rangos.

El potencial de electrodo se mide con un milivoltímetro a válvula (mV) Knick ($R = 10^{13}$ Ohm), de lectura directa.

La existencia de estado estacionario se constató con un registrador intensidad-tiempo de rango variable.

3.- Soluciones- Las soluciones utilizadas se prepararon con drogas proanálisis.

Para evitar la posible aparición de la onda de polarización del oxígeno, éste se eliminaba antes de comenzar cada ensayo, haciendo burbujear H_2 en las soluciones.

En la reducción catódica del ferricianuro de Potasio se utilizaron soluciones equimolares de Ferro/Ferricianuro de Potasio de concentración entre 0,05 y 0,2 molar. En todos los casos se utilizó una concentración 2 molar de HONa, como electrolito soporte.

Para la electrodeposición de cobre se utilizaron soluciones de SO_4Cu de concentración entre 0,025 y 0,1 molar, teniendo todas ellas una concentración de SO_4H_2 1,5 molar como electrolito soporte. Para trabajar con este sistema en mayores valores del Sc. se utilizaron soluciones con concentraciones de glicerina variables en los distintos ensayos entre 1,0 y 1,9 M.

4.- Tratamiento de los electrodos-

a) Sistema Ferri-Ferrocianuro de Potasio

==Los electrodos de níquel electrolítico utilizados en las experiencias con el sistema Ferri/Ferrocianuro de Potasio, fueron desengrasados catódicamente antes de cada ensayo, en una solución de HONa al 5%, durante 10 minutos con una densidad de corriente de 20 mA/cm². Este tratamiento además de desengrasar el electrodo permite comprobar que funciona normalmente y no está envenenado. (22)

b) Sistema Sulfato de Cobre-Acido Sulfúrico.

==Los electrodos utilizados en la electrodeposición de cobre, fueron desengrasados en vapores de tricloroetileno y luego precobreados en un baño aparte con una solución de 1 Molar de SO₄Cu y 1,0 Molar de SO₄H₂. Se trabaja con el baño agitado y a bajas densidades de corriente de modo de obtener depósitos de cobre brillantes. Los depósitos así obtenidos no presentaban rugosidades ni imperfecciones apreciables.

5.- Técnica de Medición-

a) Sistema Ferri-Ferrocianuro de Potasio.

==Preparar la solución de la concentración deseada y burbujear en la misma nitrógeno. Luego colocarla en la celda y en ésta ubicar el diafragma poroso.

==Pretratamiento de los electrodos de acuerdo con la técnica ya mencionada.

==Montar los electrodos en la celda colocando las láminas de teflon necesarias para fijar la distancia deseada, y ajustar los tornillos de lucite.

- ==Colocar la tapa hermética a la celda y conectar la sonda del electrodo de referencia.
- ==Colocar la celda en el baño de agua termostatzada y fijar el ángulo de inclinación en que se desea realizar el ensayo.
- ==Se cierra el circuito eléctrico.
- ==Aplicar un potencial constante de -600 mV, y comenzar a registrar una curva intensidad-tiempo.
- ==Una vez alcanzado el estado estacionario leer en el miliamperímetro el valor de la intensidad. Si se desea constatar que realmente se está en corriente límite se puede variar la tensión aplicada en ± 100 mV.
- ==Terminada la lectura agitar la celda para evitar la estratificación del electrolito.
- ==Modificar el ángulo de inclinación y comenzar a registrar la curva tiempo-intensidad. Se sigue así hasta ensayar todos los ángulos de inclinación.

b) Sistema Sulfato de Cobre-Acido Sulfúrico.

- ==Preparar la solución y burbujerar nitrógeno en la misma. Colocar la solución en la celda y ubicar el diafragma poroso.
- ==Montar en la celda un cátodo pretratado según la técnica ya mencionada.
- ==Colocar las láminas de teflon necesarias, ajustar los tornillos de lucite y colocar el ánodo de cobre.
- ==Ajustar la tapa hermética a la celda y conectar la sonda del electrodo de referencia.
- ==Ubicar la celda en el termostato y fijar el ángulo de inclinación en que se desea medir.
- ==Cerrar el circuito.

==Registrar una curva de polarización, aumentando el potencial de electrodo de a 50 mV, con intervalos de 1 minuto, tiempo que se considera suficiente para alcanzar el estado estacionario en cada etapa. (2)

==Una vez alcanzada la corriente límite, leer el valor de la intensidad.

==Desconectar el circuito, abrir la celda, sacar el electrodo y lavarlo con agua.

==Pulir el electrodo con papel esmeril para joyeros y desengrasarlo en vapores de tricloroetileno.

==Precobrear nuevamente el electrodo, montarlo en la celda y así sucesivamente.

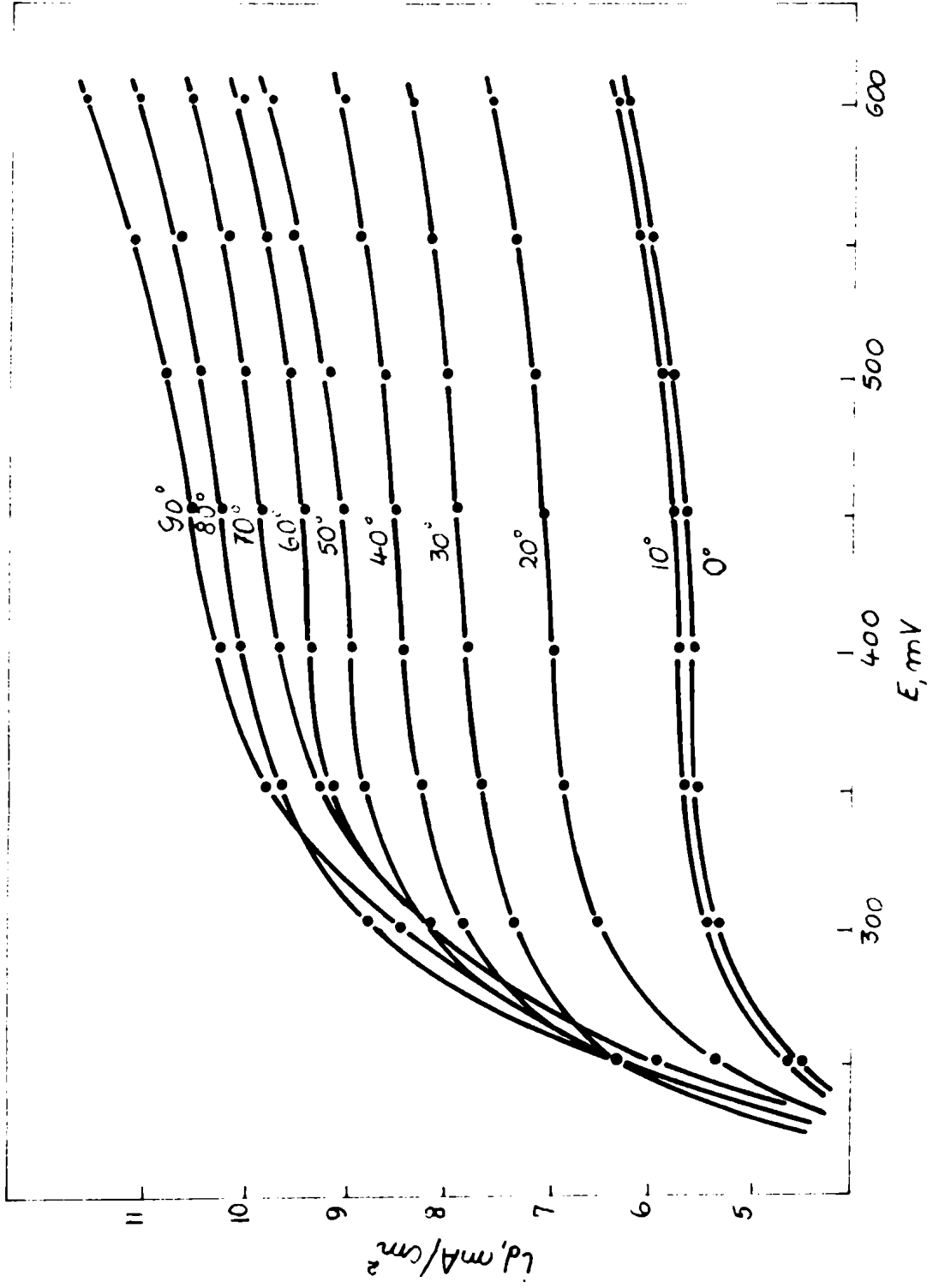
6.- Ensayos Previos-

a) Curvas de Polarización.

==Se realizaron curvas tensión-intensidad, para los distintos ángulos de inclinación, estudiando tanto la reducción catódica del ferricianuro de potasio, como la deposición de cobre (fig.3). En ambos casos se observó que el nivel de corriente límite no se modifica apreciablemente al inclinar los electrodos.

b) Influencia de la distancia electrodo-diafragma.

==El objeto de estas experiencias es determinar una distancia tal, que el flujo se desarrolle libremente. Se ensayaron diversas distancias y se encontró que para distancias mayores que 4 mm. no hay influencia apreciable de la proximidad del diafragma. Para trabajar con un margen de seguridad se fijó la distancia electrodo diafragma para todas las experiencias en 8 mm.



3 Curvas de polarización para diferentes ángulos e inclinación del cátodo durante la oxidación de Cu en H₂O a 1,5 s.

c) Influencia del ancho del electrodo.

==Los ensayos realizados con electrodos de igual altura y distintos anchos mostraron que en ninguno de los casos existe una influencia apreciable de este último.

V.- RESULTADOS

1- Caso (A). Tomando como referencia la posición vertical se observa que la i_d disminuye a medida que aumenta el ángulo de inclinación.

Para todos los ángulos de inclinación se llega a un estado estacionario bien definido excepto para la posición horizontal. Para esta posición se producen oscilaciones de $\pm 20\%$, debido a que el producto de reacción se acumula sobre la superficie del electrodo y es eliminado en forma irregular por los bordes del mismo, produciéndose así la renovación del electrolito.

Estos valores no han sido tenidos en cuenta en la evaluación de los datos pues no responden al modelo planteado.

La fig. 4 muestra la relación existente entre i_d y $\cos \beta$ para las distintas alturas de electrodo y concentraciones ensayadas.

De este gráfico puede apreciarse que:

==Se obtienen rectas paralelas de pendiente $1/4$, o sea la misma dependencia que da la correlación (II), para el Nu en función del Sc Gr.

== i_d depende fuertemente de la altura, hecho este que luego fue confirmado con ayuda del electrodo subdividido.

Representando los resultados experimentales, mediante los grupos adimensionales ya mencionados, se obtiene

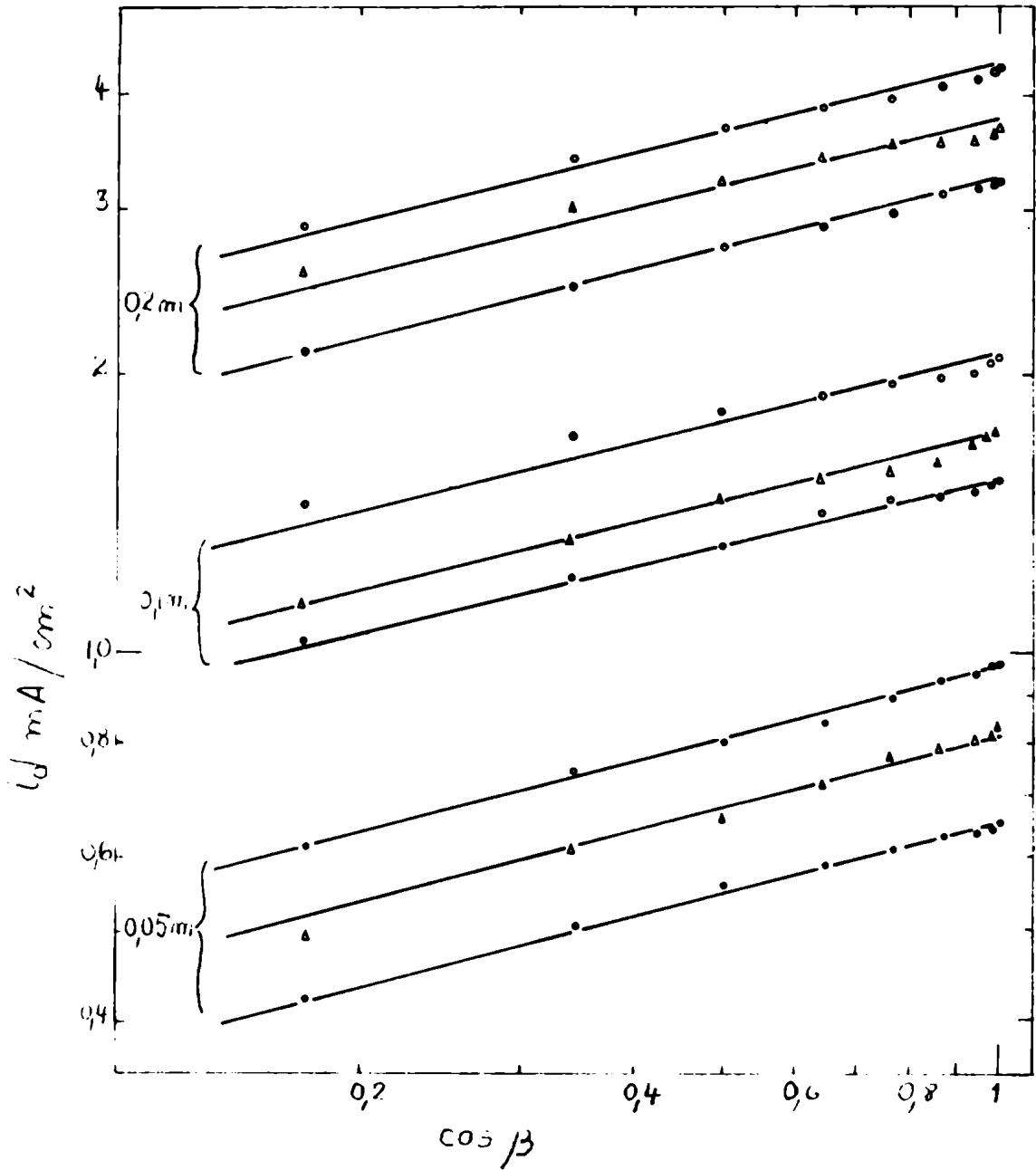


FIGURA 4

Densidades de corriente límite en función del coseno del ángulo de inclinación.

Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{HONa}$

Cátodo mirando hacia arriba.

Alturas de electrodo, h : $\square = 10\text{mm}$, $\triangle = 20\text{mm}$, $\bullet = 40\text{mm}$

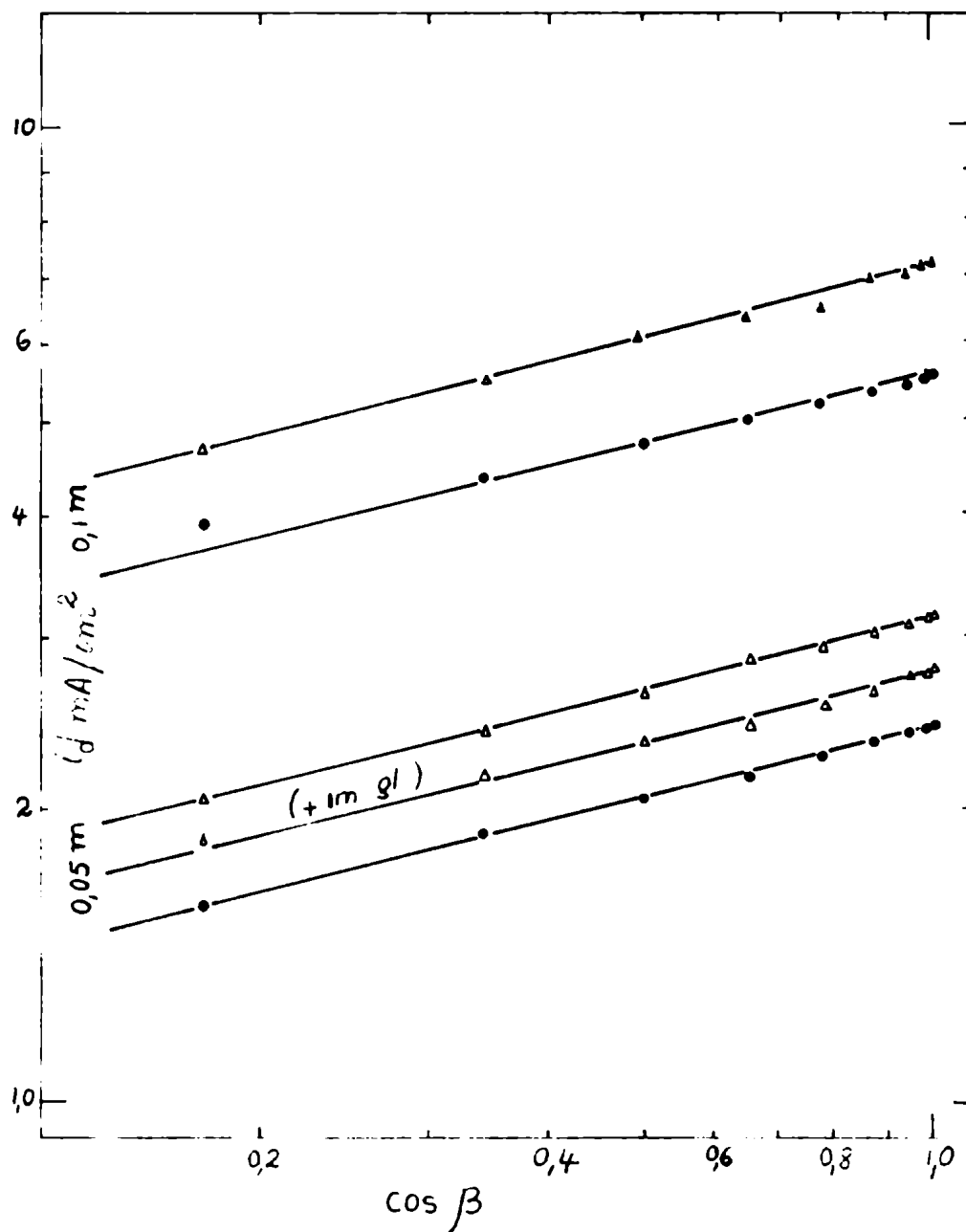


FIGURA 4

Densidades de corriente límite en función del coseno del ángulo de inclinación

Sistema: $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{glicerina})$

Alturas de electrodo, h: $\Delta = 20\text{mm}$, $\bullet = 40\text{mm}$

Cátodo mirando hacia abajo

para la relación entre Nu y $(Sc Gr \cos \beta)$, el gráfico que muestra la fig. 6.

Para el rango estudiado $10^6 \leq (Sc Gr \cos \beta) \leq 10^{10}$ el tratamiento por cuadrados mínimos de los datos en la forma:

$$\log Nu = \log a + b \log (Sc Gr \cos \beta)$$

se obtiene $a = 0,531$ y para el exponente, $b = 0,254$

o sea que la correlación será

$$Nu = 0,531 (Sc Gr \cos \beta)^{0,254}$$

respondiendo los resultados experimentales a esta correlación con una dispersión del 8,8%.

Teniendo en cuenta que el valor de $b = 0,254$, es muy aproximadamente igual a $1/4$, se recalculó la correlación utilizando este valor para el exponente b , obteniéndose la siguiente correlación:

$$Nu = 0,57 (Sc Gr \cos \beta)^{1/4} \quad (IX)$$

Cabe destacar que al correlacionar los datos en la forma

$$\log Nu = \log a + b \log (Sc Gr) + c \log \cos \beta$$

se obtiene una dispersión de los datos experimentales frente a esta nueva correlación del 8,6%, o sea que la separación de las variables no mejora notablemente la dispersión de los datos.

Este hecho justifica la correlación de los datos agrupando Sc , Gr , y $\cos \beta$ en una sola variable.

Todo lo visto nos muestra que los resultados experimentales, coinciden con el análisis teórico, y demuestran que las suposiciones hechas en el mismo valen para el modelo experimental estudiado.

2- Caso (B) Para este caso la densidad de corriente límite es máxima para la posición horizontal (90°) (corresponde a la correlación (IV)), y ésta va disminuyendo a medida que el ángulo de inclinación se acerca a 0° (posición vertical).

La fig. 5 representa la relación existente entre i_d y $\text{sen } \beta$, para las distintas condiciones de trabajo estudiadas. El análisis de éstos gráficos muestra que:

==Se obtienen rectas paralelas de pendiente $1/3$, o sea, se encuentra la misma dependencia que da la correlación (IV) entre el Nu y Sc_{Gr} .

==A partir de ciertos valores de $\text{sen } \beta$, que llamaremos "críticos", $\text{sen } \beta)_{cr}$, que dependen de la altura del electrodo y de la concentración del electrolito, (o sea de Sc_{Gr}) la pendiente de la recta se modifica. Esto permite suponer que para valores menores que $\text{sen } \beta)_{cr}$ cambia el mecanismo de transferencia.

==Para la zona de valores mayores que $\text{sen } \beta)_{cr}$ se observa una dependencia de i_d con h (aunque mucho menor que en el caso A) que no debería existir en régimen turbulento, según puede deducirse de la correlación (IV).

==Para la zona de valores menores que $\text{sen } \beta)_{cr}$, la dependencia de i_d con la altura del electrodo se hace mucho más pronunciada.

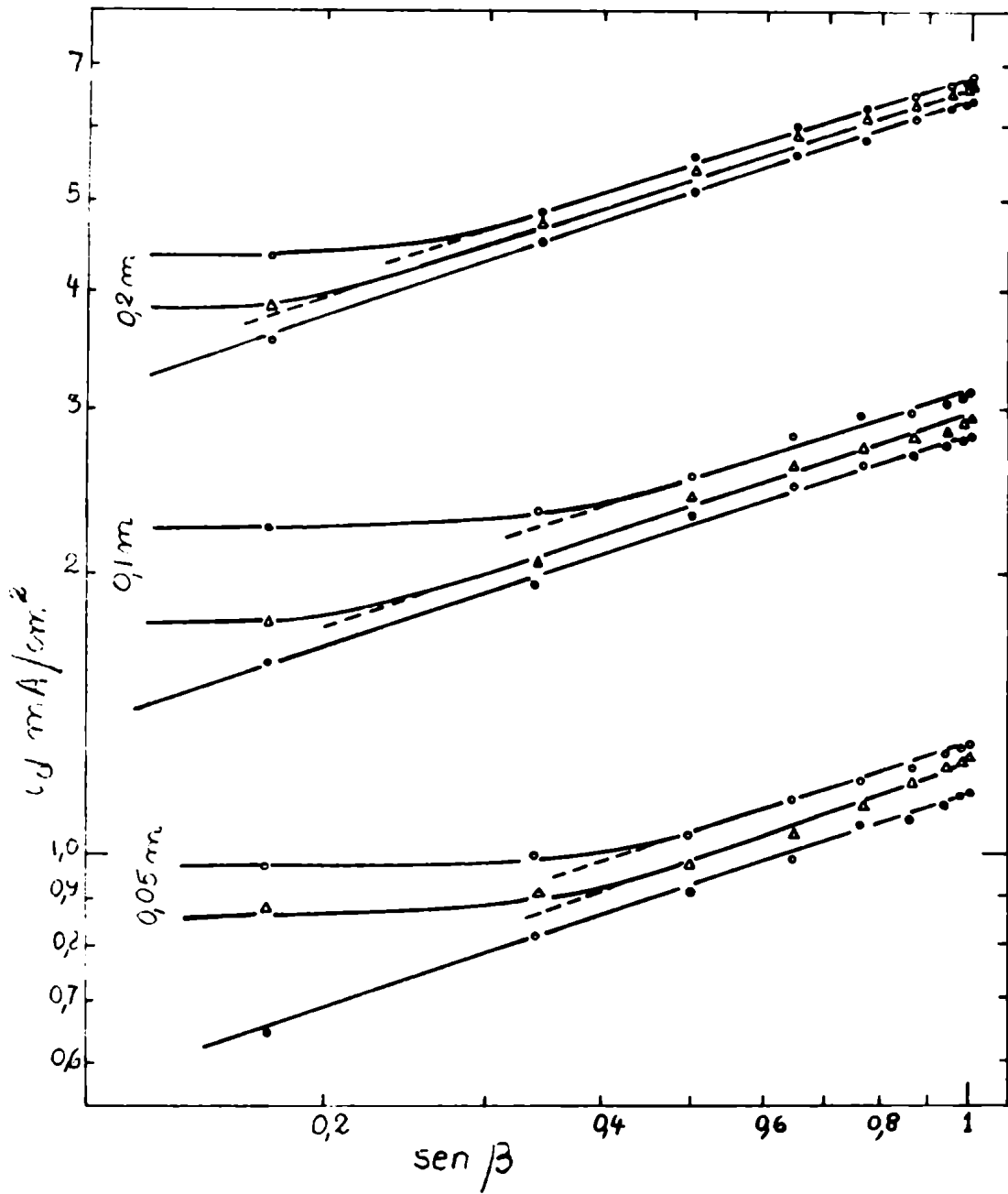


FIGURA 5

Densidades de corriente límite en función del seno del ángulo de inclinación

Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3/\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4/\text{OHNa}$

Cátodo mirando hacia abajo

Alturas de electrodo, $h: \phi = 10\text{mm}$, $\Delta = 20\text{mm}$, $\bullet = 40\text{mm}$

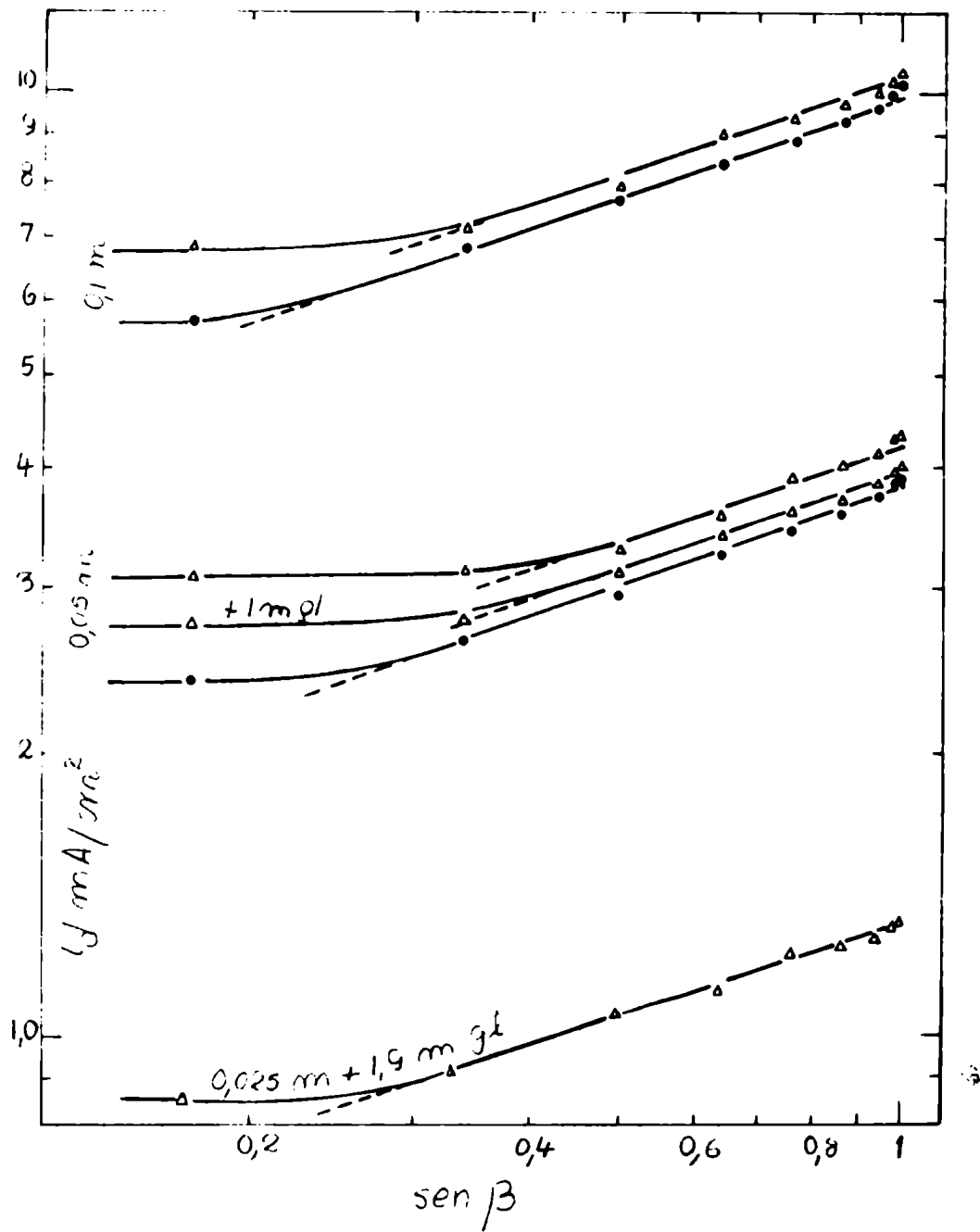


FIGURA 5

Densidades de corriente límite en función del seno del ángulo de inclinación

Sistema: $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/$ (glicerina)

Cátodo mirando hacia arriba

Alturas de electrodo, h: $\Delta = 20\text{mm}$, $\circ = 40\text{mm}$

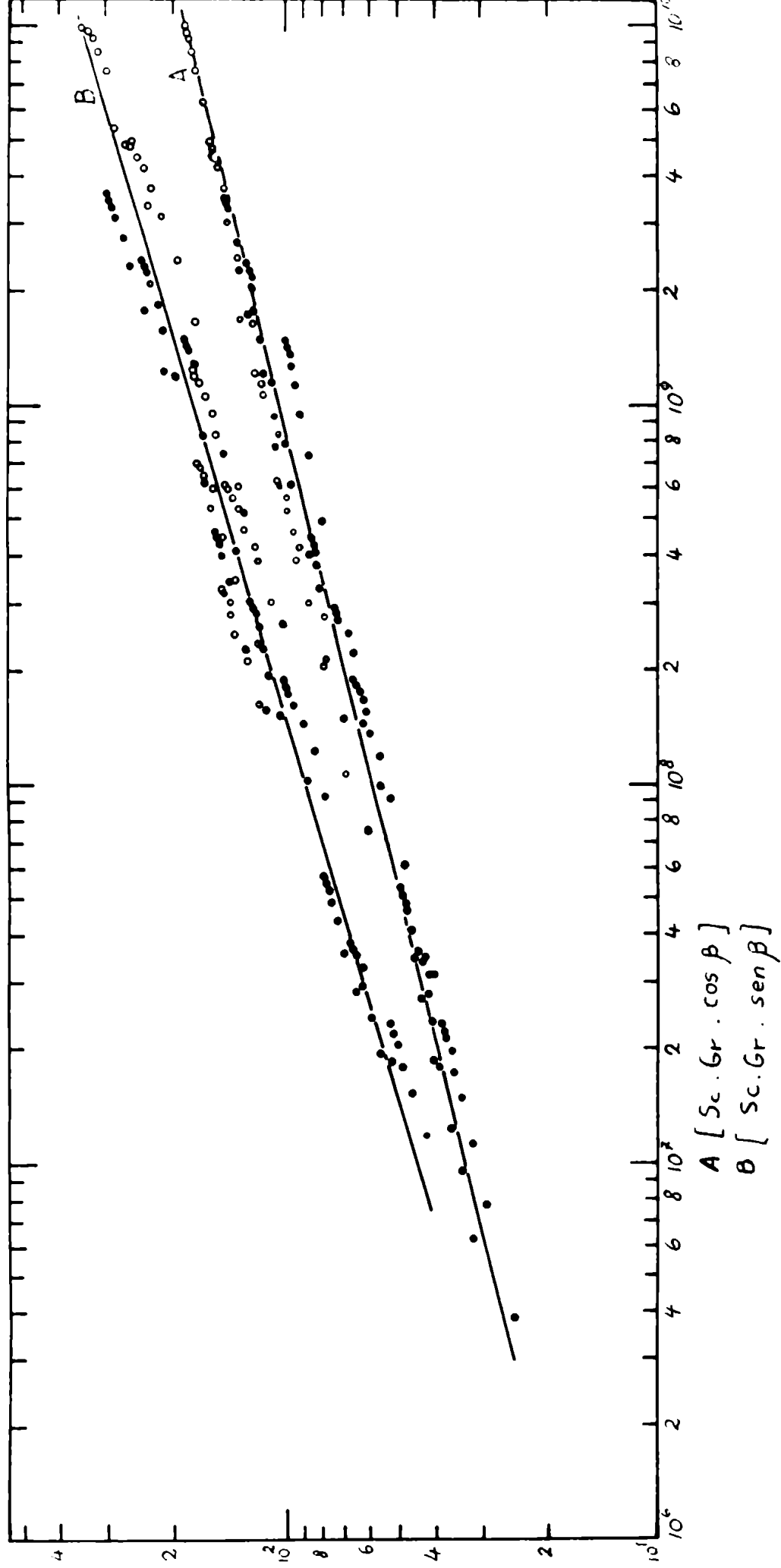


FIGURA 6 Representación adimensional de la transferencia de materia en interfases de materia en interfasas de reacción inclinadas.

- : sistema $K_4Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6 / NaOH$
- : sistema $H_2SO_4 / H_2SO_4 / Glicerina$

En la fig. 6 se representan en coordenadas logarítmicas los resultados obtenidos, expresados en forma de grupos adimensionales, es decir Nu en función de $(Sc Gr \text{ sen } \beta)$. En este gráfico se utilizaron sólo aquellos valores que corresponden a ángulos mayores que el crítico, o sea que se correlacionan los datos para los cuales aparentemente existe un mecanismo común de transferencia.

Para el rango $10^6 \leq (Sc Gr \text{ sen } \beta) \leq 10^{10}$, el tratamiento por cuadrados mínimos análogo al realizado para el caso A), conduce a la siguiente correlación:

$$Nu = 0,38 (Sc Gr \text{ sen } \beta)^{0,297}$$

con una dispersión de los datos experimentales del 9,2%.

Correlacionando separadamente $(Sc Gr)$ y $\text{sen } \beta$, se obtiene una dispersión del 9,2% es decir igual que para la anterior.

Llevando el exponente 0,297 de la correlación al valor más práctico 0,3, la forma definitiva de la correlación propuesta es

$$Nu = 0,35 (Sc Gr \text{ sen } \beta)^{0,3} \quad (X)$$

La correlación (X) similar a la encontrada por Fenech y Tobías (8), indica la existencia de un flujo turbulento.

La elección de " $\text{sen } \beta$ " para definir la inclinación del electrodo, fué hecha en base a la suposición que, al existir flujo turbulento (tridimensional) la componente v de velocidad, normal al electrodo (ver Parte III) es mucho mayor que la componente u , paralela al mismo.

Esta componente normal tiene su valor máximo en la posición horizontal y va reduciéndose a medida que disminuye el $\text{sen } \beta$, haciéndose entonces comparable en orden de

magnitud a la componente u.

Para valores del $\text{sen } \beta$ menores que $\text{sen } \beta_{\text{cr}}$ comienza a predominar la componente paralela u, siendo despreciable v. En efecto, correlacionando los valores de Nusselt, calculados con los datos experimentales correspondientes a $\text{sen } \beta < \text{sen } \beta_{\text{cr}}$ en función de $(\text{Sc Gr } \cos \beta)$, se obtiene la correlación siguiente:

$$\text{Nu} = 0,62 (\text{Sc Gr } \cos \beta)^{1/4}$$

Los resultados obtenidos demuestran por lo tanto que para

- $\text{sen } \beta > \text{sen } \beta_{\text{cr}}$ el flujo es predominantemente turbulento
- $\text{sen } \beta < \text{sen } \beta_{\text{cr}}$ el flujo es laminar, o predominantemente laminar, lo que explica la desviación en la fig. 5 así como la fuerte dependencia de la i_d con la altura del electrodo.

Estas conclusiones coinciden con los resultados obtenidos por Rich (14) para transferencia de calor en placas inclinadas; quien estudiando el caso similar al caso B, pero solamente para pequeños ángulos de inclinación ($0 - 30^\circ$), encontró una dependencia de Nu con $(\text{Sc Gr } \cos \beta)^{1/4}$.

VI - ESTUDIO DEL ASPECTO FISICO DE LOS DEPOSITOS DE COBRE-

Durante la realización de las experiencias de electrodeposición de cobre se observó que los depósitos no presentaban todos el mismo aspecto físico y se comprobó la presencia de estrías cuya longitud e intensidad se modificaba al variar el ángulo de inclinación del electrodo.

Para estudiar la relación que existe entre el aspecto de los depósitos y el ángulo de inclinación, se fotografiaron los depósitos obtenidos para las distintas inclinaciones incluyendo la vertical.

1.- Parte Experimental- En estas experiencias se utilizó un electrodo de 40 x 25 mm de Ni electrolítico, precobreado en un baño aparte, sobre el cual se realizó la electrodeposición de cobre a partir de soluciones 0,1 M SO_4Cu -1,5 M SO_4H_2 .

La celda y demás detalles de técnica han sido descritos en la Parte Experimental. Una vez formado el depósito se saca el electrodo de la celda, se lava con agua destilada y se fotografía inmediatamente para evitar el oscurecimiento del mismo por oxidación en contacto con el aire.

2.- Resultados- Un análisis detenido de las fotografías nos muestra que:

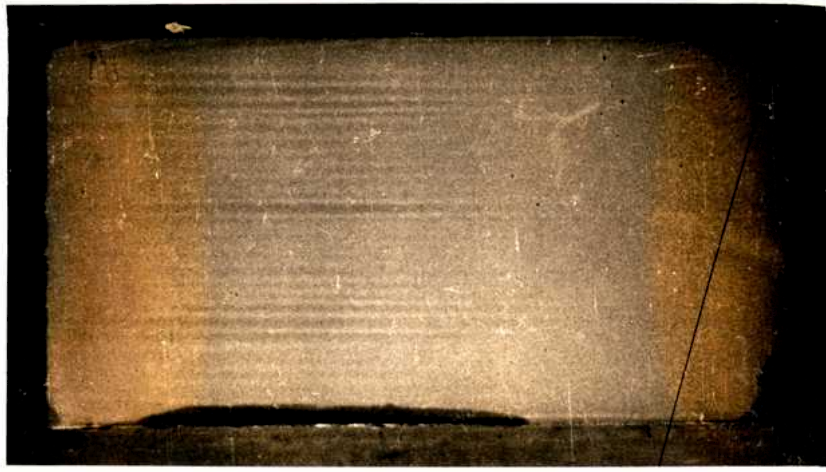
== Para 0° , el depósito no presenta ningún tipo de estrías y sólo se puede observar que el color es más oscuro en el borde de incidencia que en el resto del electrodo. Esto se debe a que la transferencia de materia es mayor en esta zona que en el resto del electrodo, como puede apreciarse en las curvas de distribución de corriente y el depósito es pulverulento.

== Para 20° , se observa la aparición de estrías, que comienzan en el centro del electrodo y terminan cerca del borde de salida del flujo.

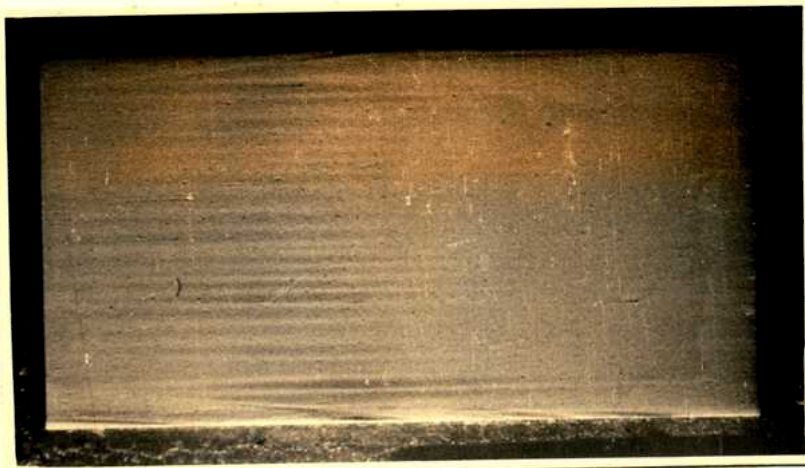
== Para 30° , las estrías tienen mayor nitidez, y para 40° además de tener mayor intensidad, se aprecia un avance neto de las mismas hacia el borde de incidencia del flujo. En esta posición pueden apreciarse perfectamente tres zonas a lo largo del electrodo: una primer zona, en la que el color del electrodo va disminuyendo en la dirección del flujo, luego la zona de los roll-cells, y finalmente una zona en que



0°



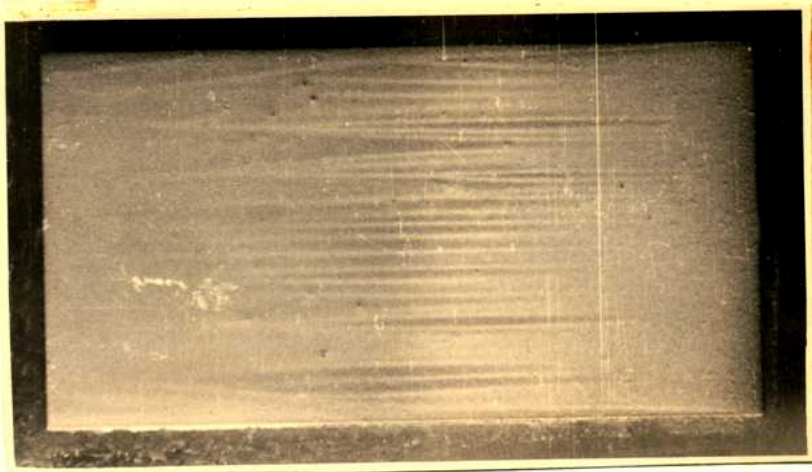
20°



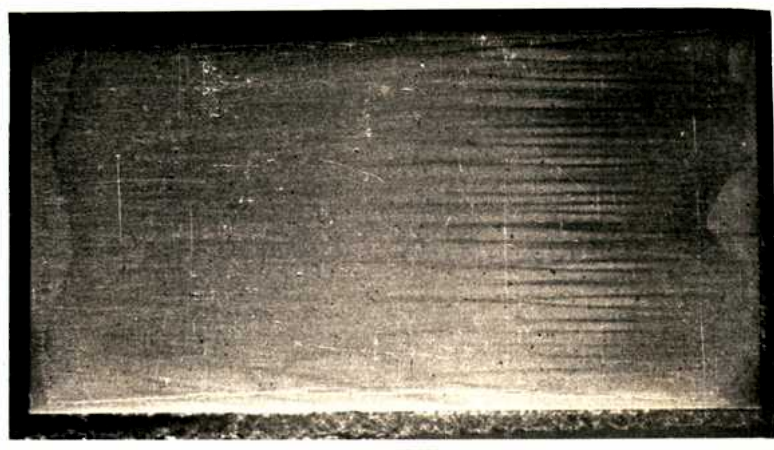
30°

FLUJO

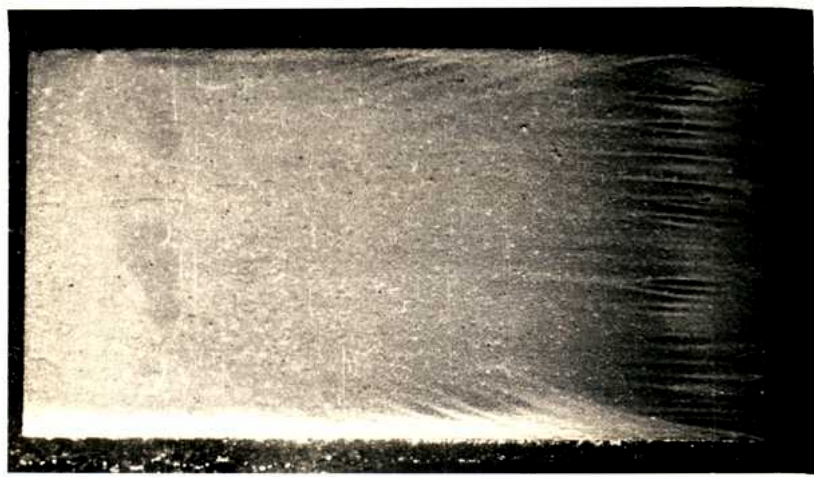




40°



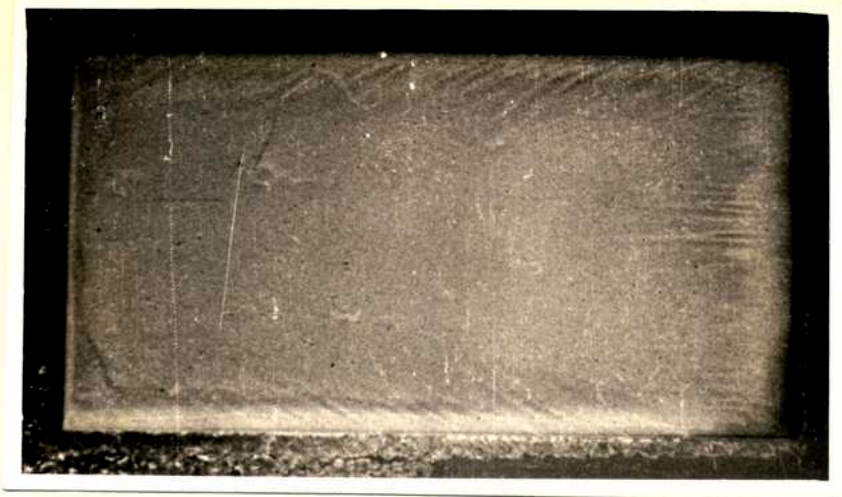
50°



60°

FLUJO

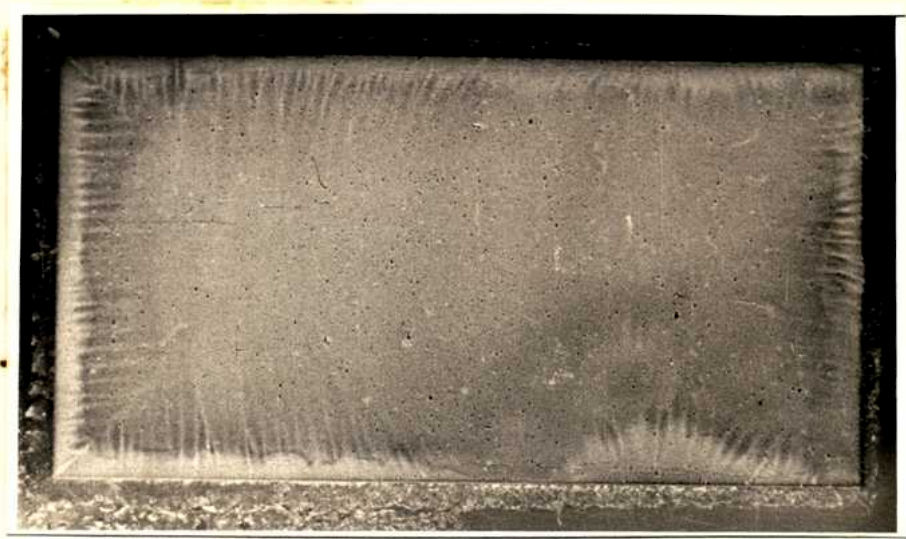




70°



80°



90°

FLUJO



el depósito es claro y de estructura constante. Esto mostraría la existencia de tres regimenes diferentes del flujo hidrodinámico a saber: flujo laminar, la primera; vórtices rotacionales, la segunda; turbulencia desarrollada, la tercera.

- == Para 50° , el avance de las estrías es más marcado y casi llegan al borde de incidencia del flujo.
- == Para 60° , las estrías son cortas, marcadamente profundas, y están sobre el borde de incidencia del flujo. La mayor parte del depósito es de estructura o aspecto uniforme (flujo turbulento), pero puede apreciarse la aparición de estrías en los bordes laterales del electrodo, y que la forma de las estrías tanto laterales, como las cercanas al borde de incidencia, son diferentes a las observadas para los ángulos anteriores. Esto se hace más notable para 70° , donde aumenta la intensidad de las estrías laterales y las demás aparecen ya en el borde de incidencia.
- == Para 80° , se conservan las mismas características que para 70° , es decir estrías cortas y marcadamente profundas y además aparecen también estrías en el borde de salida del flujo. Las estrías laterales tienden a ponerse paralelas al borde de incidencia del flujo.
- == Para 90° , las estrías de los cuatro bordes presentan el mismo aspecto e intensidad y son perpendiculares entre sí y el resto del depósito tiene estructura uniforme.

3.- Discusión de los Resultados- Es un hecho conocido que la forma del depósito de cobre que se obtiene depende de las características, o está condicionado por la forma del flujo hidrodinámico.

Los depósitos de cobre obtenidos muestran que existe una variación más o menos continua del régimen del flujo a medida que se modifica el ángulo de inclinación.

Es interesante mostrar que el mismo tipo de depósitos fueron obtenidos por Hickman (16) estudiando la interacción entre convección natural y forzada en electrodos horizontales, quien atribuye la formación de estrías a un efecto de rotación que producen sobre el fluido, la interacción de fuerzas no paralelas (en nuestro caso las de empuje y las de fricción). El mismo Hickman cita trabajos realizados en el campo de la estabilidad hidrodinámica, de los cuales puede deducirse que los vórtices rotacionales (roll-cells) que producen las estrías, son el modo normal de movimiento de un fluido en el cual el líquido más denso está sobre el menos denso y las fuerzas que actúan sobre el fluido no son paralelas.

La disminución de las estrías hasta desaparecer totalmente muestra la transición hacia una convección natural en flujo turbulento.

El aspecto diferente de las estrías observadas cerca del borde de incidencia para 60° o más, lo mismo que las observadas en los bordes laterales y en el borde de salida, se deben a un flujo adicional por efectos de borde, similar a la observada por Fenech (17), para convección natural en flujo turbulento en electrodos horizontales. Como en sistema estudiado existen cuatro bordes libres, las corrientes de convección secundarias penetran por todos ellos.

VII - ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE DENSIDAD DE CORRIENTE -

El aspecto físico de los depósitos de cobre obtenidos muestra la existencia de una distribución de corriente no uniforme a lo largo del electrodo, y que se modifica al variar el ángulo de inclinación.

Se realizaron determinaciones de la transferencia de materia local, a fin de conocer cual es la real distribución de corriente, para cada ángulo de inclinación; obtener más información acerca del mecanismo de transferencia de materia, explicar el cambio de pendiente observado en el gráfico $i_d = F(\sin \beta)$ y la pequeña dependencia de i_d con la altura, que se observa en ese mismo gráfico.

1 - Parte Experimental

a) Celda y electrodos

== Para realizar las experiencias de transferencia de materia local se utilizó un electrodo subdividido que se construyó con 14 secciones de níquel electrolítico: las 12 primeras tienen todas igual superficie (2 mm de altura por 15 mm de ancho), las dos siguientes tienen 5 y 12 mm de altura respectivamente y ambas 15 mm de ancho.

Las distintas secciones se aislaron entre si con láminas de lucite de 0,2 mm de espesor. Para poder obtener un conjunto compacto, todo este bloque así formado, se moldeó en Araldite, luego de soldar las conexiones eléctricas individuales.

Para obtener una superficie bien plana, se rectificó y pulió la cara delantera del electrodo.

La celda, ánodos y diafragma poroso son los mismos utilizados en los ensayos con electrodos continuos.

b) Circuito eléctrico

== El circuito utilizado es el mismo anteriormente descrito, con la sola diferencia que un sistema de contactos de mercurio permite medir las intensidades de cada sección individualmente sin producir interferencia en el resto del electrodo.

c) Técnica

== La técnica de pretratamiento de los electrodos, montaje de la celda y método de trabajo ya han sido descritos. Se trabaja con todas las secciones del electrodo funcionando y al llegar a corriente límite y estado estacionario, se mide el valor de la intensidad correspondiente a cada sección individual.

d) Soluciones

== Se realizaron experiencias con soluciones equimolares de Ferri/Ferrocianuro de Potasio de concentraciones 0,05 - 0,1 - 0,2 molar, siempre con HONa 2 molar; también se hicieron ensayos con soluciones de SO_4Cu 0,1 molar con SO_4H_2 1,5 molar.

2 - Ensayos Previos

Para que los datos a obtener respondan al modelo real, todas las secciones de electrodo deben estar trabajando en condiciones de corriente límite.

En la reducción catódica del ferricianuro, esta condición se cumple, pues el nivel de corriente límite es muy amplio y pequeñas diferencias de

potencial, originadas al intercalar el miliamperímetro sucesivamente, en cada una de las 14 ramas catódicas no influyen en el valor de la corriente límite.

Para ver la influencia de este problema en el estudio de la distribución de corriente para la electrodeposición de cobre, se realizaron ensayos con un electrodo de tres secciones solamente, cada una de las cuales tiene 7 mm de altura por 15 mm de ancho, y provistas de capilares tipo "Back-side Luggin" individuales.

Los resultados obtenidos mostraron que nunca había entre las secciones una diferencia en el potencial de electrodo mayor de 7 mV, y también que la diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje aplicado a la celda no era apreciable.

En base a estos ensayos previos se decidió utilizar para las experiencias de electrodeposición de cobre el mismo electrodo de níquel electrolítico anteriormente descrito, precobreándolo en un baño aparte antes de empezar las experiencias.

3 - Resultados

Los gráficos (N~~7~~-111) en escala lineal muestran la distribución de densidad de corriente, en función de la distancia del borde de incidencia del flujo.

Para tener valores de la distribución de corriente lo más puntuales posibles, se realizaron para cada ángulo de inclinación, mediciones con las secciones de 2 mm de altura primero en la zona del borde de incidencia y luego en la zo-

na de salida del flujo.

a) Caso (A)

== En la fig. 7 , podemos observar que la distribución de corriente típica del flujo laminar en convección natural en electrodos verticales (curva 0°), se mantiene para todos los ángulos de inclinación.

Al no modificarse la forma de la curva de distribución de densidad de corriente al inclinar el electrodo, podemos obtener como corolario que el régimen laminar se mantiene para los distintos ángulos de inclinación.

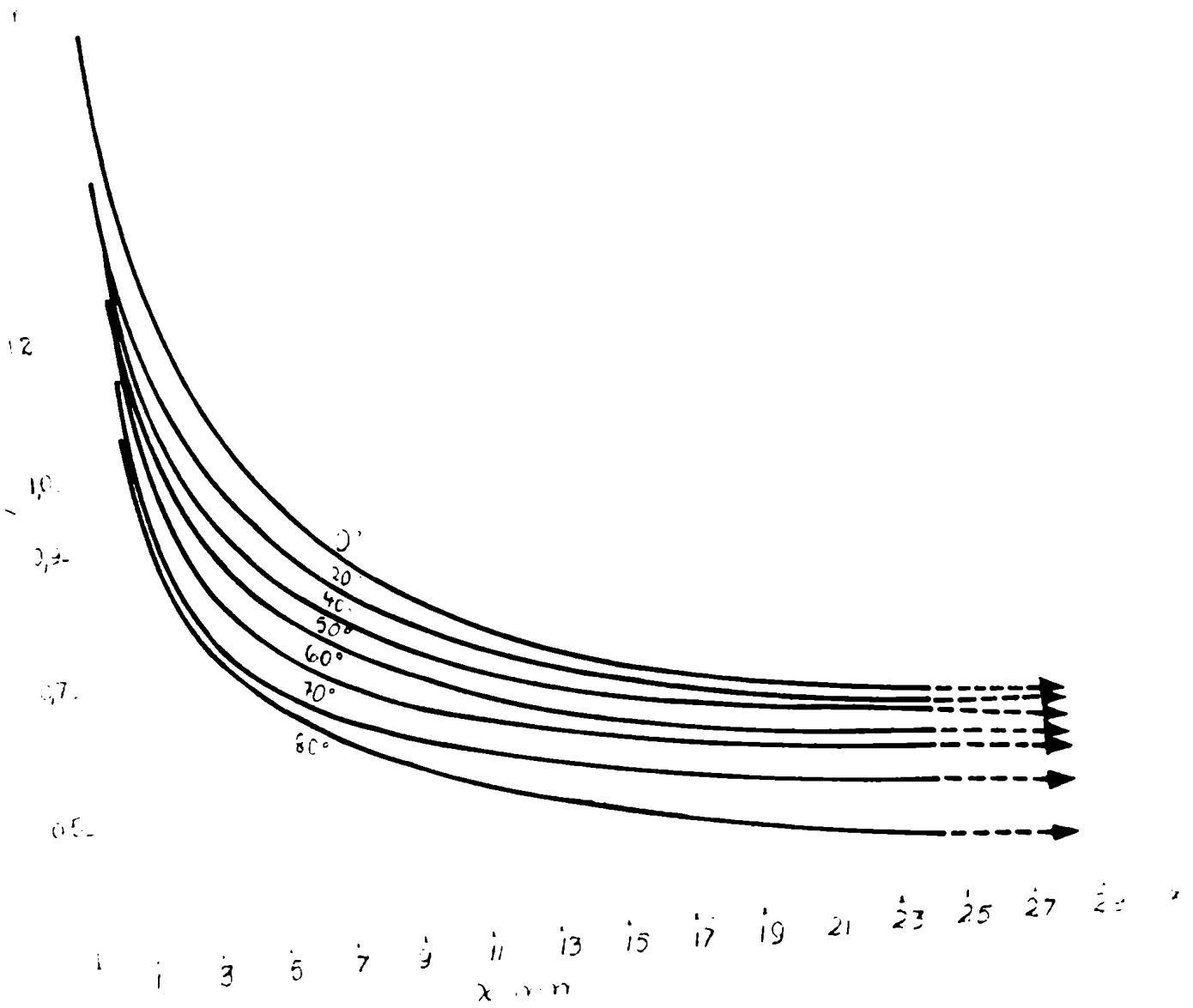
b) Caso (B)

== Las fig.8-11 , muestran las curvas de distribución de corriente, para las distintas condiciones estudiadas. Un análisis de estas fig. nos muestra:

-- Para pequeños ángulos de inclinación ($0-20^\circ$) y soluciones diluídas, se observa que la distribución de corriente es similar a la de convección natural en electrodos verticales en régimen laminar.

-- Para pequeños ángulos de inclinación y soluciones concentradas, sólo en las primeras secciones del electrodo (borde de incidencia), la distribución de corriente es similar a la de flujo laminar.

Hacia la zona del borde de salida del flujo se observa la presencia de un máximo en la curva de distribución de corriente.



Distribución de densidades de corriente para diferentes
 ángulos de inclinación (Cátodo girando hacia arriba)
 $c_0: 0.5 \text{ de } \text{Cu}^{2+} 0.15 \text{ m} / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 0.15 \text{ m} / \text{NaOH } 2 \text{ m}$

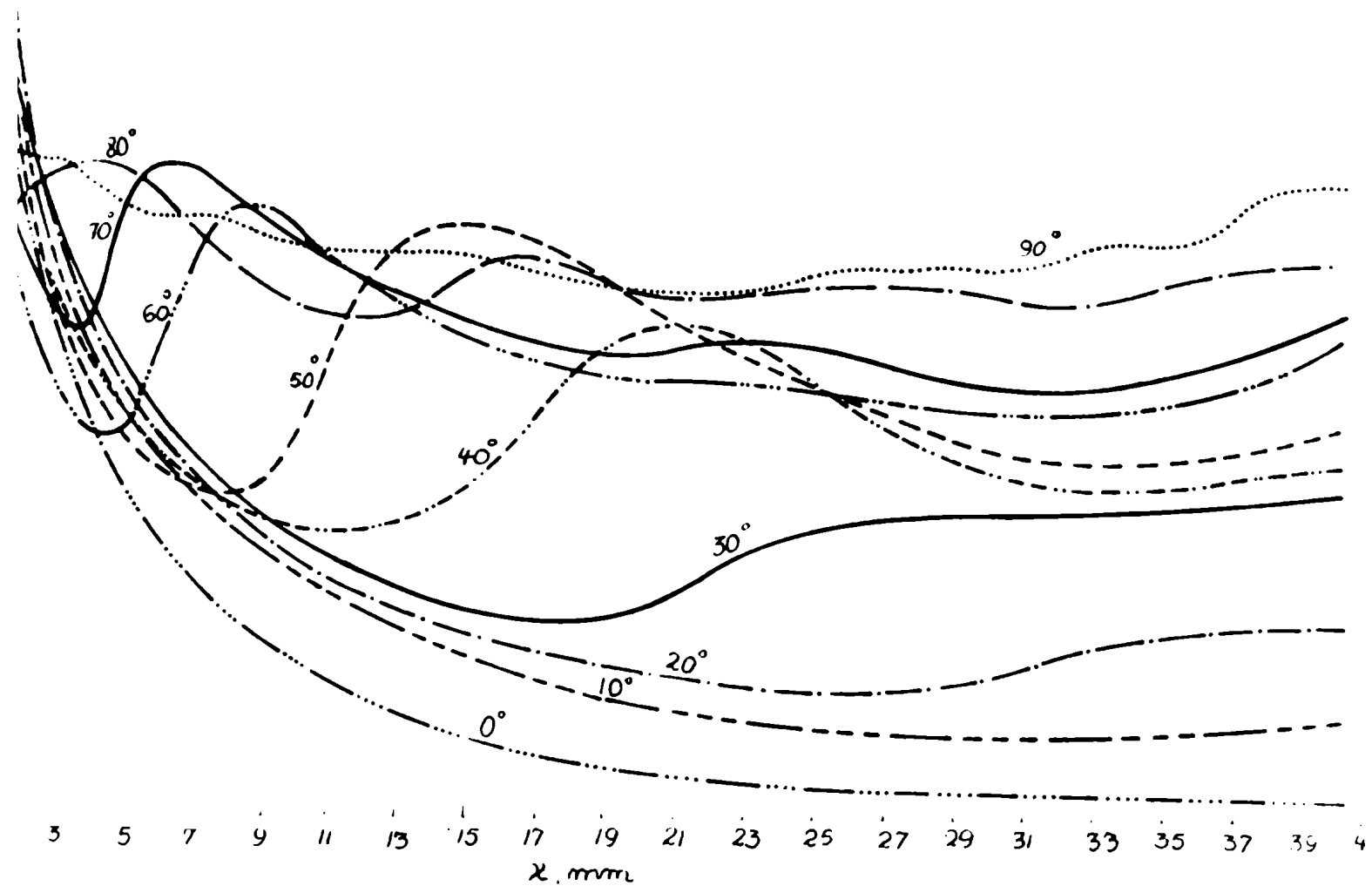


FIGURA 8

Distribución de la densidad de corriente para diferentes ángulos de inclinación (Cátodo mirando hacia abajo)

c_0 : $K_3Fe(CN)_6$ 0,05m / $K_4Fe(CN)_6$ 0,05m / NaOH 2m

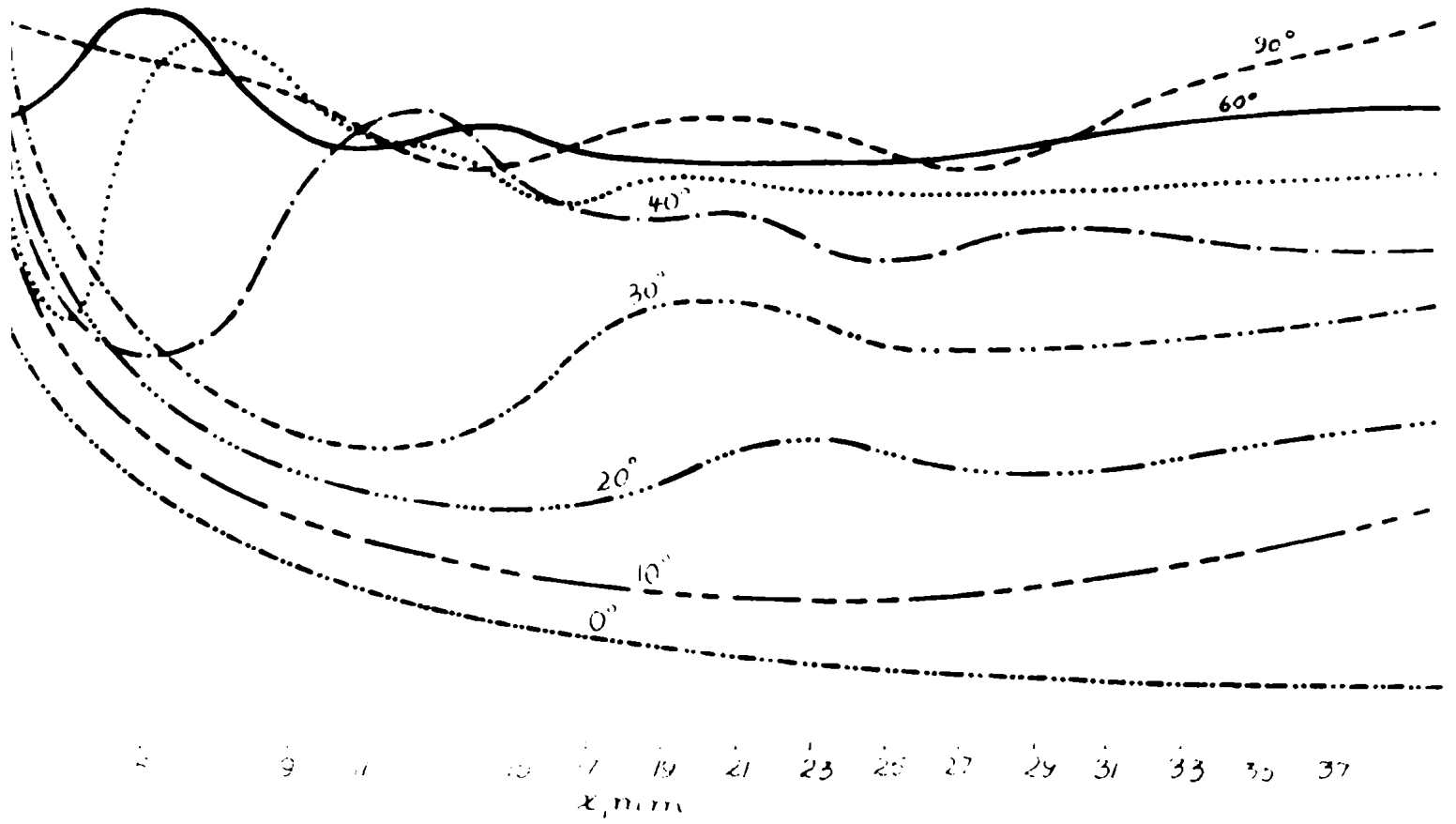


FIGURA 9

Distribución de la densidad de corriente para diferentes ángulos de inclinación. (Cátodo mirando hacia abajo)

c_0 : $K_1\text{-Fe}(\text{CN})_6$, $1\text{m} / K_1\text{-Fe}(\text{CN})_6$, $1\text{m} / \text{NaOH } 2\text{m}$

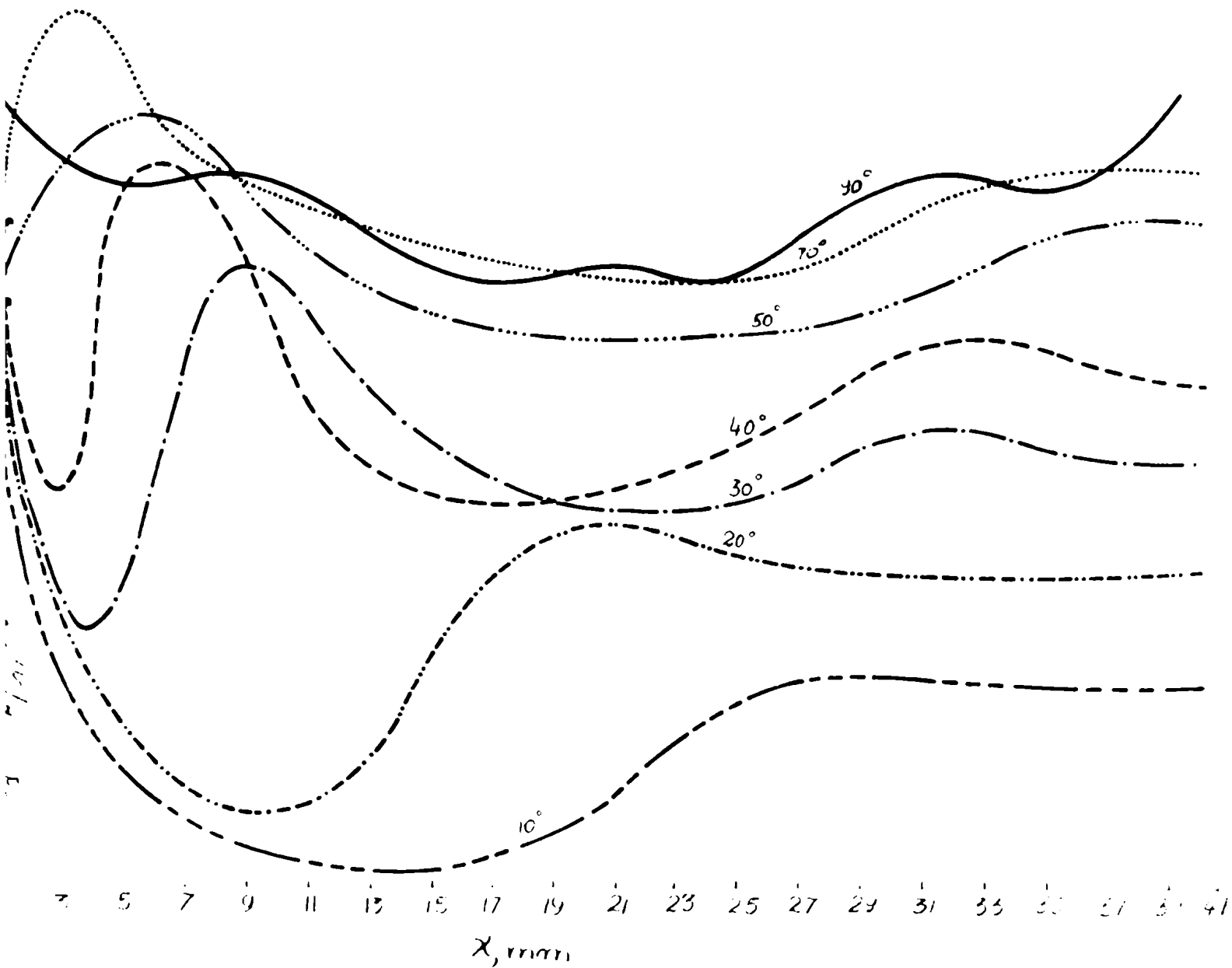


FIGURA 10

Distribución de la densidad e corriente para diferentes ángulos de inclinación. (Cátodo girando hacia abajo)

c_0 : $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,2m / $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,2m / NaOH 2m

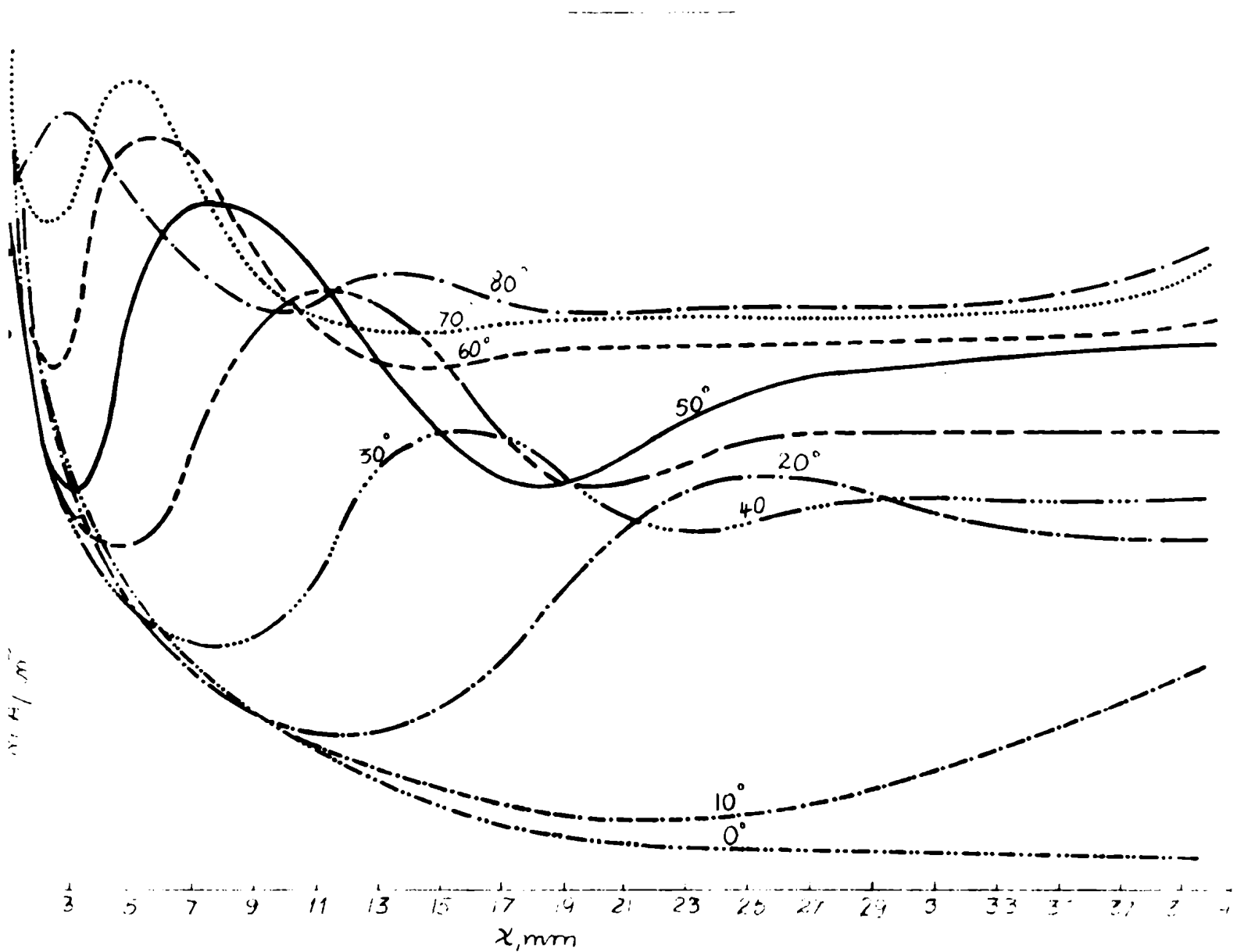


FIGURA 11

Distribución de la densidad de corriente para diferentes ángulos de inclinación. (Cátodo mirando hacia arriba)

c_0 : $CuSO_4$ 0,1m / H_2SO_4 1,5 m

- También existe un máximo para soluciones diluidas y 30° o más de inclinación.
- Este primer máximo va avanzando hacia el borde de incidencia del flujo, a medida que aumenta el ángulo de inclinación, para una concentración dada. Para un mismo ángulo de inclinación, el máximo se desplaza hacia el borde de incidencia a medida que aumenta la concentración.
- Para los mayores ángulos de inclinación y todas las concentraciones, se observa que se ha modificado totalmente la forma de la curva de distribución de corriente, pues ha desaparecido incluso la zona característica del flujo laminar en el borde de incidencia.
- Para 90° y todas las concentraciones puede observarse que la curva de distribución de corriente es simétrica con respecto al punto medio del electrodo. El aumento en la densidad de corriente que se ve en la zona correspondiente a los bordes del electrodo, se debe a la contribución de corrientes de convección secundarias debidas a efectos de borde (17).

c) Discusión de los resultados

Caso (A) - El hecho de que para cualquier ángulo de inclinación del electrodo se encuentre una distribución de corriente correspondiente a flujo laminar, indica que la única influencia que tiene la modificación de β es una disminución

de la velocidad de flujo, por aumento de la fricción contra la cara del electrodo.

Estos resultados confirman las suposiciones realizadas en la sección (V) en base a los datos de transferencia de materia con electrodos compactos, y justifica haber supuesto un flujo laminar y bidimensional.

Caso (B)- puede verse que para un $\beta = 70^\circ$ en la fig. 8 , $\beta = 50^\circ$ fig. 9 , $\beta = 40^\circ$ fig. 10 , $\beta = 70^\circ$ en la fig. 11 la densidad de corriente disminuye a medida que nos alejamos del borde de incidencia del flujo. Esto se debe a que la capa hidrodinámica generada en el borde superior (flujo descendente en el sistema Ferri-Ferro) o en el borde inferior (flujo ascendente en el sistema SO_4Cu) va aumentando de espesor en la dirección del flujo.

Al ir aumentando su espesor y como producto de la interacción de las fuerzas de fricción con las fuerzas gravitacionales, la capa hidrodinámica se vuelve paulatinamente inestable y a una distancia del borde de incidencia que depende de Sc Gr y del ángulo de inclinación, se produce el desprendimiento y la aparición de los roll-cells.

Este fenómeno se refleja en las curvas de distribución de corriente. La zona de aumento de i_a corresponde al punto de iniciación de los roll-cells. El máximo se acerca hacia el borde de incidencia del flujo, en forma coincidente con lo observado en las estrías de los depósitos de Cu.

Más allá del máximo en la dirección del flujo, la densidad de corriente permanece aproximadamente constante y sólo en la zona del borde de salida, se observa un leve aumento.

Estos dos últimos hechos son explicables porque luego de la zona de roll-cells, el flujo es netamente turbulento (i_d no depende de x) y las corrientes de convección adicionales (efectos de succión) producen el aumento de la i_d en el borde de salida del flujo.

Se puede observar que para ángulos mayores que los indicados, el aumento de i_d se produce prácticamente sobre el borde de incidencia y que en el resto del electrodo i_d no depende de x .

Esto nos demuestra que el desprendimiento de la capa límite se produce en la zona del borde de incidencia y que el resto del electrodo está expuesto a un flujo turbulento.

Para los mayores ángulos de inclinación (70° 80° 90°) predomina fundamentalmente el aporte de las corrientes de convección secundarias por efectos de borde descritos por Fenech, en su trabajo sobre electrodos horizontales (17)

El análisis realizado nos indicaría que tres mecanismos de transferencia de materia distintos se suceden a lo largo del electrodo, dependiendo del ángulo de inclinación que predominen uno u otro; a saber: laminar, roll-cells, turbulencia.

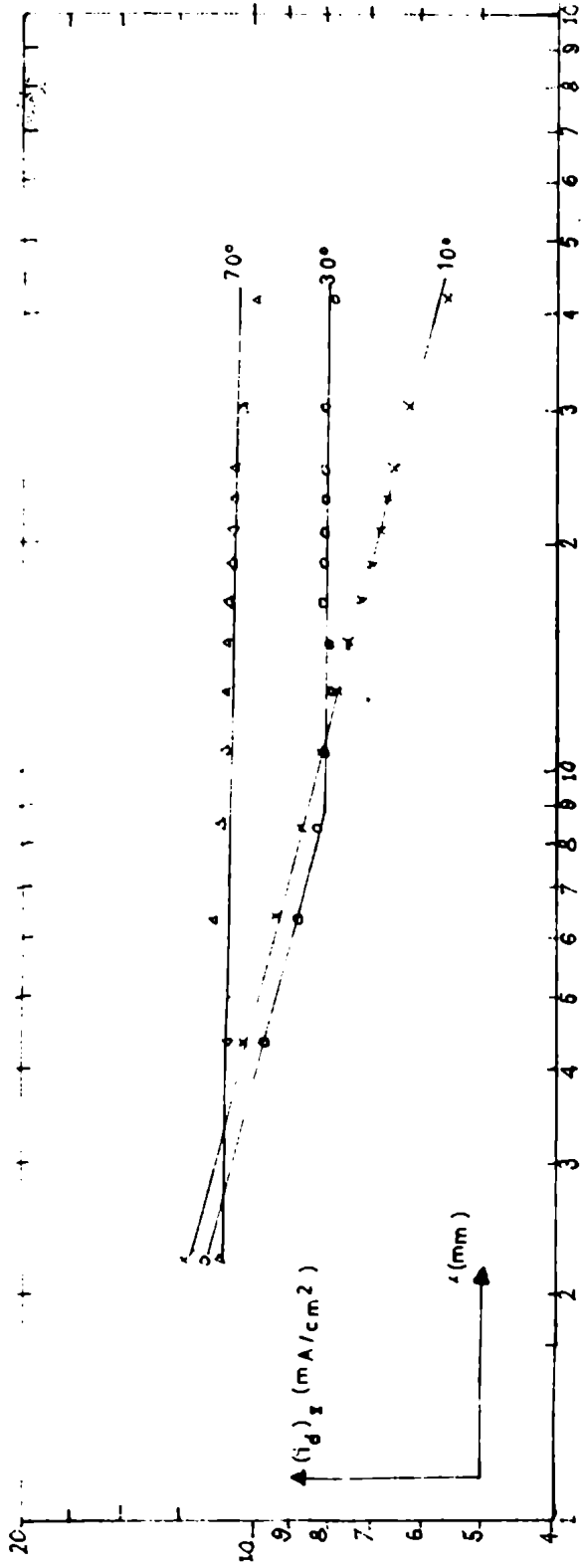


FIGURA 25

En la fig.12 se representaron en forma logarit. las i_d correspondientes al sistema $\text{SO}_4\text{Cu } 0,1 \text{ } 1,5 \text{ M } \text{SO}_4\text{H}_2$, en función de x , a fin de ver cual es la dependencia con la altura del electrodo, de cada uno de los mecanismos de transferencia de materia.

Puede observarse que para 10° , se observa una recta de pendiente $-1/4$ que corresponde a flujo laminar; luego para 30° se observa que hasta un determinado valor de x se conserva la pendiente, cambiando luego bruscamente a cero, que corresponde a flujo turbulento, y más allá de un ángulo de 60° todas las rectas conservan la pendiente cero característica de flujo turbulento.

De este gráfico se pueden extraer dos conclusiones fundamentales:

- A pesar de que tanto los depósitos de Cu como las curvas de distribución muestran tres mecanismos, la dependencia de i_d con x nos indica solo la presencia de dos mecanismos: laminar y turbulento. Por lo tanto los roll-cells pueden asimilarse a una turbulencia incipiente o inestable que desaparece en la dirección del flujo dando lugar a una turbulencia totalmente desarrollada.

VIII - ESTUDIO OPTICO DEL FLUJO HIDRODINAMICO -

Como una contribución más al conocimiento del fenómeno de transferencia de materia por convección natural en electrodos inclinados se estudió la forma del flujo hidrodinámico a lo largo del electrodo.

Para seguir el movimiento del electrolito se suspendieron en la solución partículas de licopodio, que se hicieron visibles por medio del método del campo oscuro.

1 - Parte Experimental -

a) Celdas -

== Las celdas fueron construídas totalmente en lucite y provistas de un diafragma poroso que separa el compartimiento anódico del catódico. Las dimensiones de las celdas eran: 15 x 15 x 3 cm. Las celdas fueron pintadas de negro en la parte exterior para evitar que la luz ambiente tenga alguna influencia en el momento de tomar las fotografías. La cara que mira al objetivo y la cara superior por la que incide la luz, lógicamente no fueron pintadas.

b) Suspensión -

== En trabajos anteriores (5) (18) (19), se utilizaron partículas de colofonia, pero estas no pudieron ser utilizadas en este trabajo, pues no son estables también en medio alcalino.

Es por ello que se decidió utilizar partículas de licopodio que son estables tanto en medio ácido como alcalino.

Para preparar la suspensión, se agrega una porción de licopodio finamente dividido a la solución a ensayar contenida en un tubo de ensayo.

Luego de agitarla se la deja sedimentar durante un corto tiempo (1/2 hora). Pasado este tiempo se toman con una pipeta unos ml de la parte media de la suspensión y se agregan a la solución contenida en la celda.

De este modo se obtienen suspensiones estables durante largo tiempo.

c) Método del campo oscuro -

== Consiste esencialmente en hacer visibles las partículas suspendidas iluminándolas con un haz de luz paralelo, manteniendo un fondo oscuro.

La luz dispersada puede fotografiarse enfocando perpendicularmente al haz incidente y en la placa se obtienen trazas del movimiento de las partículas. Conociendo el tiempo de exposición y midiendo la longitud de las trazas puede obtenerse la velocidad de las partículas y por lo tanto la del fluido en el que están suspendidas.

d) Dispositivo fotográfico -

== Es esencialmente el mismo descrito en anteriores trabajos (5) (18)(19) (Ver fig.13) consta de:

a) fuente luminosa de 6 V.

b) condensador.

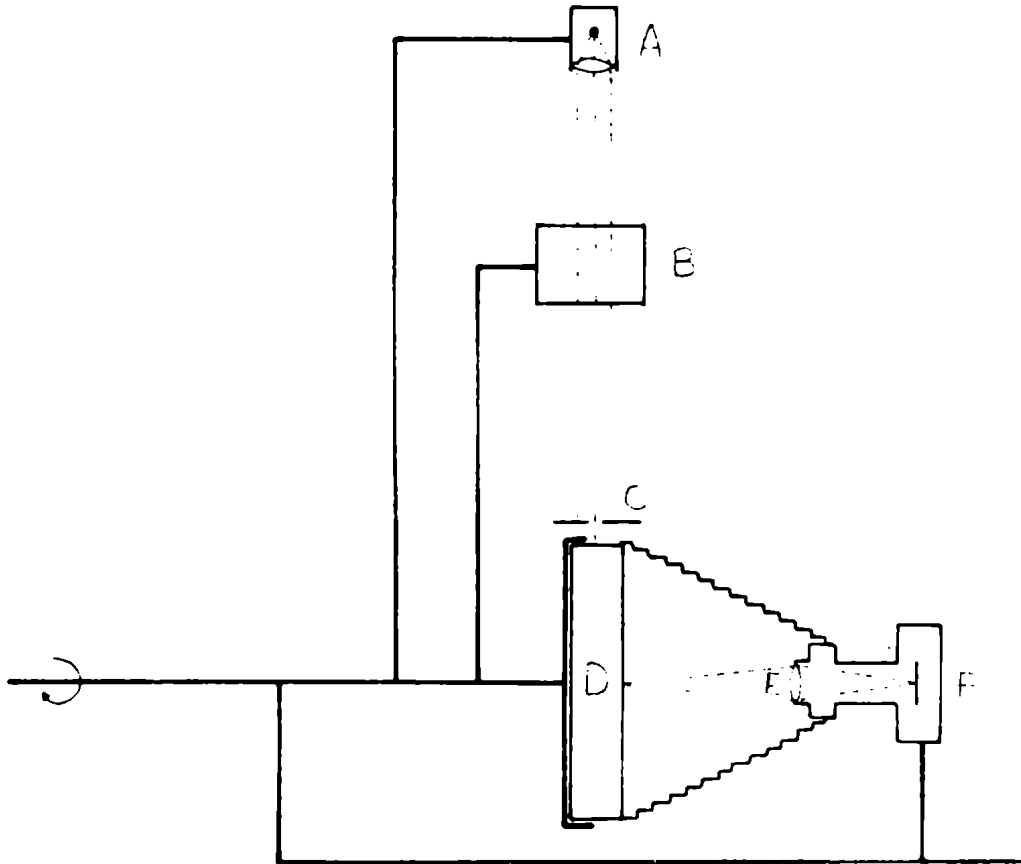
c) filtro de calor. 6 cm de solución de SO_4Cu 0,1 molar.

d) celda antes descripta.

e) ranura de entrada de luz. Se utiliza para iluminar sólo una zona angosta a lo largo del electrodo.

f) objetivo.

g) cámara.



12

is de foto óptico

agente la inosa de con corio
 cilindro de calor y de solución
 medida de entrada e luz
 célula elect. óptica
 etico
 ...

,lm'

Tanto la cámara como el objetivo utilizados, son parte de un dispositivo fabricado por la casa Leica para la obtención de microfilms.

Para no tener que modificar en cada ensayo la posición de la cámara y del dispositivo de iluminación, al cambiar el ángulo de inclinación, se montó todo el conjunto sobre un eje de modo tal que la cámara, la celda y el sistema de iluminación giraban solidariamente.

2 - Ensayos previos -

Se realizaron numerosos ensayos para determinar las condiciones óptimas para obtener las fotografías. Se ensayaron distintos tipos de película, para distintos diafragmas y tiempos de exposición. Estos ensayos indicaron que se obtenían los mejores resultados, utilizando un diafragma 3,5 y el resto de las condiciones están especificadas al pie de cada fotografía.

Los primeros ensayos se realizaron con celdas de menor altura total que las descritas anteriormente y se encontró que existía una apreciable influencia de "Backward streaming", que produce una distorsión en la forma del flujo hidrodinámico. Este efecto fué estudiado por Ibl y Muller (5) (18).

Para evitar el "Backward-streaming" se decidió utilizar celdas de mayor tamaño y con espacio libre en la parte superior e inferior del electrodo, según lo ensayado en el trabajo de Fuad e Ibl (19).

3 - Resultados -

Las fotografías que se muestran han sido seleccionadas entre más de 300, tomadas para distintas inclinacio-

nes del electrodo con el sistema Ferri-Ferro.

Un estudio de las ampliaciones nos muestra:

== 0° - Pueden observarse las características típicas del flujo laminar para convección natural en electrodos verticales, es decir, flujo paralelo a la superficie del electrodo, movimiento del fluido sólo en las cercanías del electrodo (capa hidrodinámica), mientras el resto del electrolito está prácticamente en reposo (a excepción de la agitación térmica. La foto del flujo es similar a la obtenida en otros trabajos. (5) (18)

En los bordes superior e inferior del electrodo puede observarse la presencia del "Backward-streaming" que produce una pequeña distorsión del flujo convectivo.

==10° - Se puede observar la presencia de un flujo convectivo que se aleja del electrodo y se interna en el seno del electrolito, donde ya puede apreciarse algún movimiento de fluido. En la zona de entrada del flujo, (borde superior para reducción de ferricianuro y borde inferior para deposición de Cu) éste es paralelo a la superficie del electrodo mientras en la zona de salida del flujo, se observa una inversión del sentido del flujo hidrodinámico, que es característica del despegue de la capa límite y de comienzo de la turbulencia.

==20° - Se observa que el movimiento de líquido se ha extendido hacia el interior del electrolito.

En la zona del borde superior del electrodo, el flujo es aún paralelo a la cara del electrodo y se puede apreciar además la presencia de las corrientes de convección secundarias por efectos de borde (18). En la zona del borde inferior se nota la penetración del flujo invertido.

$\approx 40^\circ$ - El diámetro del vórtice formado por las corrientes de convección secundarias cerca del borde superior ha aumentado considerablemente y el flujo convectivo se interna aún más en el seno del electrolito.

En el borde inferior el flujo invertido ha modificado en parte su dirección y ya no es tan paralelo al electrodo como para 10° .

Con excepción de una pequeña zona cerca del borde superior, el resto del electrodo está expuesto a un flujo turbulento.

$\approx 70^\circ$ - Es bien definida la presencia de corriente de convección secundaria que alcanzan el electrodo por los bordes superior e inferior del mismo. La corriente principal de flujo convectivo que genera las corrientes secundarias, se aleja del electrodo muy cerca del borde superior.

No se observa ninguna zona en la que pueda existir flujo laminar, pues toda la superficie del electrodo está sometida a un flujo turbulento.

$\approx 80^\circ$ - Puede apreciarse claramente cual es el camino del flujo convectivo: el electrolito a consumirse en el electrodo llega por los bordes del mismo y se aleja desde una zona comprendida entre el centro y el borde inferior del electrodo.



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 / \text{HONa}$

INCLINACION: 0°

EXPOSICION: 15"



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 / \text{HONa}$

INCLINACION: 40°

EXPOSICION: 15"



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ HONa

INCLINACION: 70°

EXPOSICION: $30''$



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ HONa
INCLINACION: 20°
EXPOSICION: 30"



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ HONa

INCLINACION: 10°

EXPOSICION: 15"



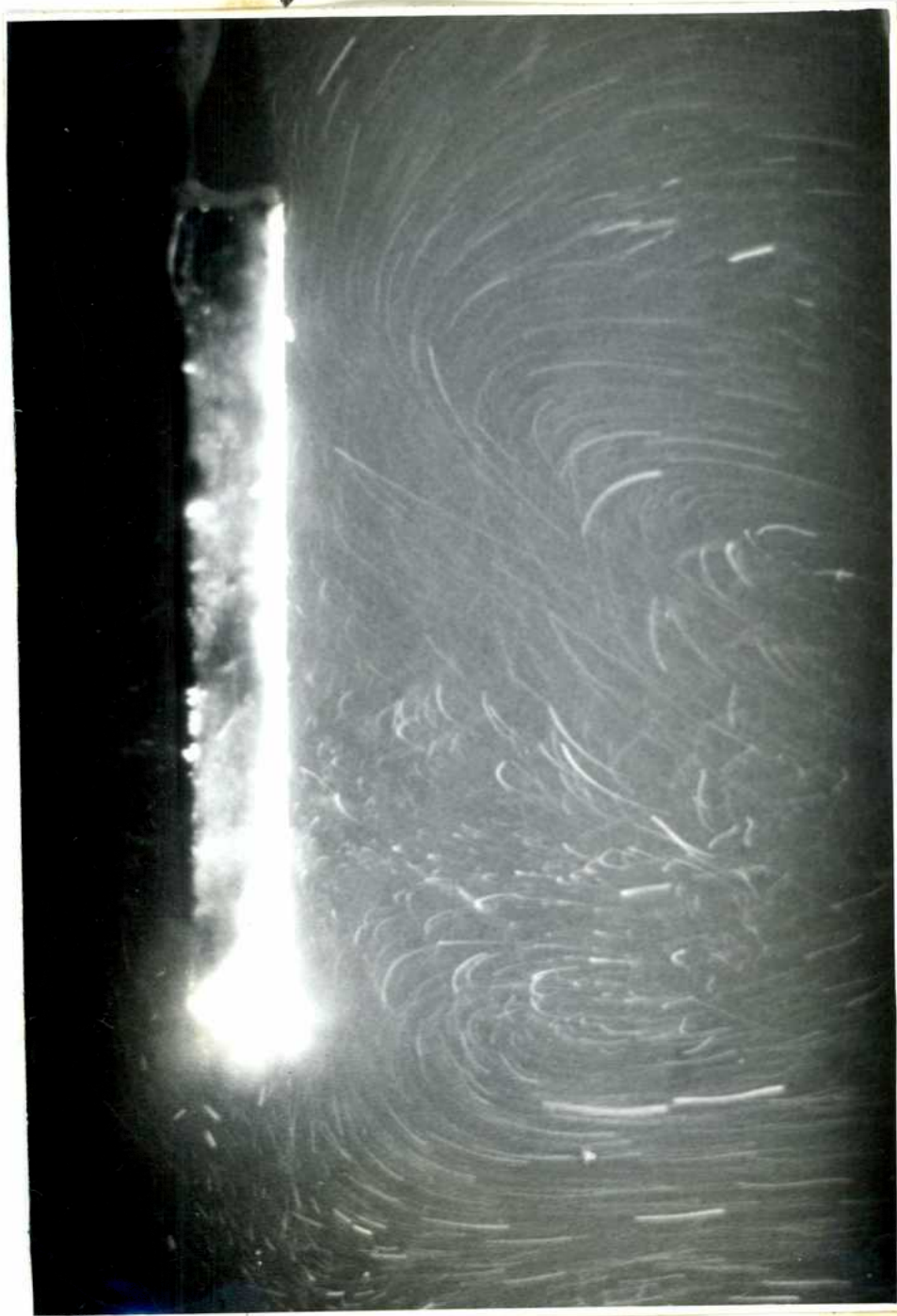
SISTEMA: $\text{Fe}(\text{OH})_6\text{K}_4 / \text{Fe}(\text{OH})_6\text{K}_3$ HONa
INCLINACION: 60°
EXPOSICION: 15°



SISTEMA: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 / \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 / \text{HONa}$

INCLINACION: 90°

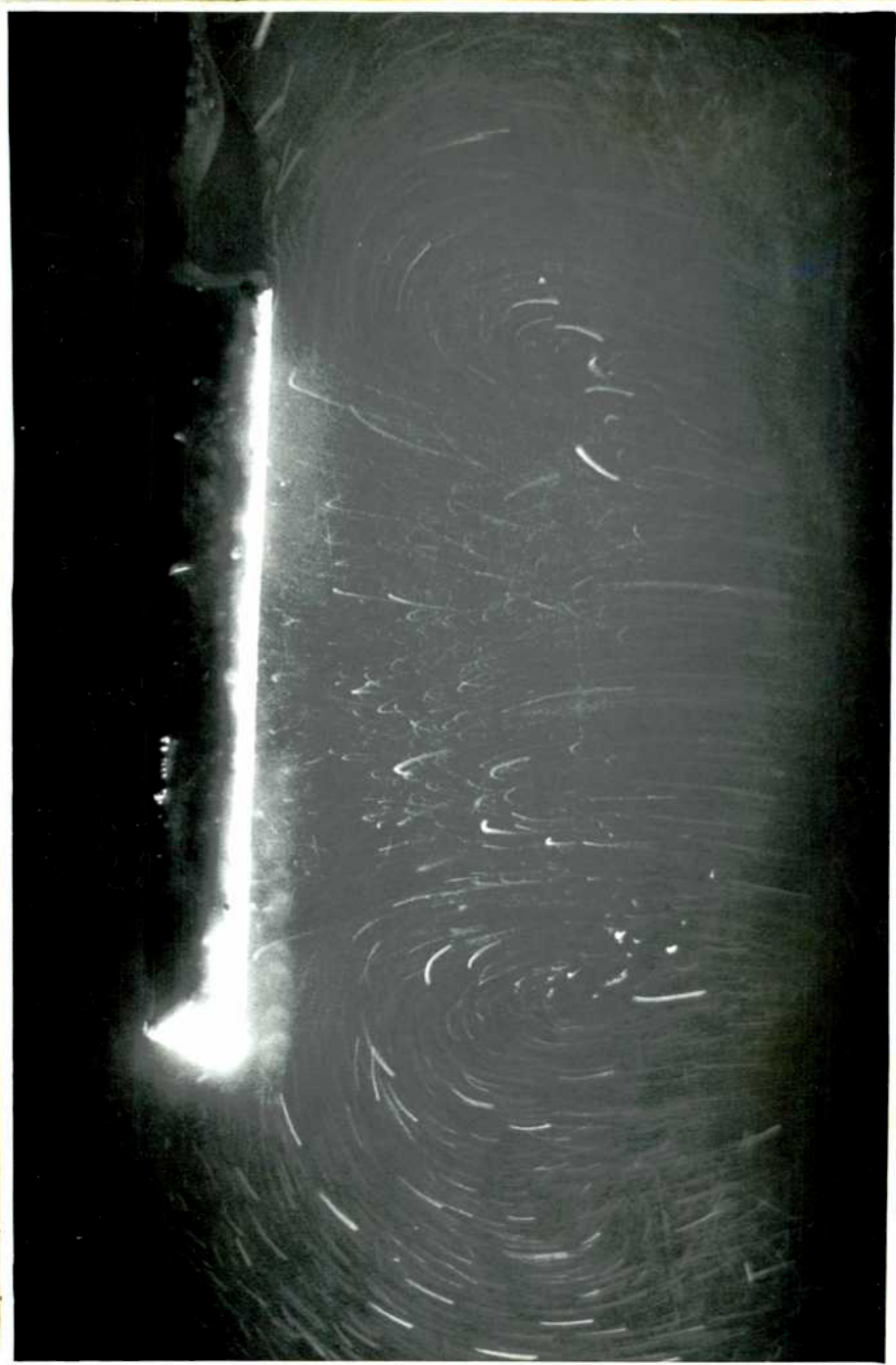
EXPOSICION: 15°



SISTEMA: 0,1 M SO_4Cu / 1,5 M SO_4H_2

INCLINACION: 70°

EXPOSICION: 15"



SISTEMA: $0,2 \text{ M SO}_4\text{Ca} / 1,5 \text{ M SO}_4\text{H}_2$
INCLINACION: 90°
EXPOSICION: 15°

==90° - El panorama es similar al de 80°, pero el camino del flujo convectivo es simétrico penetrando por los bordes y saliendo por el centro del electrodo.

Para el sistema $\text{SO}_4\text{Cu}/\text{SO}_4\text{H}_2$ se incluyen sólo dos fotografías a título informativo.

==70° - Puede apreciarse el camino de las corrientes de convección penetrando por los bordes del electrodo y saliendo desde una zona comprendida entre el centro y el borde de incidencia, del electrodo.

==90° - El flujo convectivo es simétrico penetrando por los bordes y saliendo por el centro del electrodo. El aspecto es similar al obtenido para Ferri-Ferro en 90°.

4 - Discusión de los resultados -

Los resultados obtenidos permiten explicar cualitativamente la forma del flujo convectivo para cada ángulo de inclinación y confirmar en gran parte las conclusiones obtenidas en base a los datos de transferencia de materia, depósitos de Cu y distribución de corriente.

En el caso particular de posición vertical los resultados no agregan nada nuevo a lo ya conocido pero se confirman los resultados obtenidos por otros autores.

La discusión para el resto de los resultados se hará en base a las fotos obtenidas con el sistema Ferri-Ferro.

A partir de 10° se observa la presencia de un flujo convectivo que tiende a alejarse de la superficie del electrodo.

Tomando como referencia el borde superior del electrodo, vemos que la altura a la cual el flujo se aleja (desprendimiento de la capa límite) disminuye a medida que aumenta el ángulo de inclinación.

Este desprendimiento de la capa hidrodinámica al inclinar el electrodo, se produce porque comienzan a predominar las fuerzas de empuje sobre las viscosas; el flujo se vuelve tridimensional.

El flujo convectivo produce un efecto de succión sobre el electrolito que se encuentra cerca del electrodo, y se generan de este modo corrientes de convección secundarias en el borde superior.

En el borde inferior, más allá de la zona de desprendimiento del flujo, el efecto de succión origina la formación de un flujo invertido (ascendente) de carácter turbulento, que se puede considerar como una corriente de convección adicional.

Este panorama se mantiene mientras alguna parte del electrodo esté sometida a una capa hidrodinámica laminar. Pero a partir de 40° aproximadamente, desaparece la capa hidrodinámica laminar y toda la superficie del electrodo está expuesta a un flujo turbulento producido por las corrientes de convección que penetran por los bordes superior e inferior del electrodo.

En estado estacionario, estas corrientes aportan el electrolito necesario para mantener el flujo convectivo que se aleja del electrodo.

Anteriormente mencionamos que el punto de desprendimiento de la capa hidrodinámica se desplazaba al inclinar el electrodo, produciéndose cada vez más cerca del borde superior. De un modo similar el flujo turbulento que se aleja

del electrodo, comienza a hacerlo para 10° en una zona cercana al borde superior. Esta zona de salida, va desplazándose hacia el centro del electrodo a medida que nos acercamos a los 90° .

En la posición horizontal, el camino del flujo convectivo es simétrico, penetrando por los bordes y alejándose por el centro del electrodo. Para esta posición el panorama es similar al descrito por Fenech (8) (17).

Estas conclusiones son una confirmación de las suposiciones realizadas en las secciones anteriores y muestran como la velocidad de transferencia de masa está determinada por el flujo convectivo y demuestran la complejidad del fenómeno estudiado.

IX - A P E N D I C E S

Apéndice I - Correlaciones Adimensionales

- La velocidad de transferencia de materia, y con ella la corriente límite, dependen de una serie de variables de las cuales h , c_0 y por lo tanto la diferencia de densidades entre el interior de la solución y la interfase electrodo/electrolito $\rho_0 - \rho_e$, se han variado en este trabajo en rangos amplios.

Al variar c_0 también varían, aunque en mucho menor grado, ν y D .

El análisis y la representación de la dependencia existente entre i_d y todas estas variables mencionadas serían muy complicados y engorrosos.

Sin embargo se logra una notable simplificación si se representan los resultados en forma de grupos adimensionales, que se obtienen de un análisis dimensional del problema. Este método se ha aplicado últimamente repetidas veces y con buen éxito en problemas de transferencia de materia en procesos electrolíticos (8) (15).

Para el caso de convección natural en planos verticales y para distancia infinita de cualquier otra superficie sólida, existen seis variables: J (ó i_d), h , c_0 , ν , $\rho_0 - \rho_e$, D . Según el teorema \mathcal{P} del análisis dimensional, con estas seis variables pueden formarse tres grupos adimensionales que permiten una descripción completa del fenómeno. Estos grupos se forman corrientemente del modo siguiente:

$$\text{Nu} = \frac{J h}{D c_0} = \frac{i_d h}{z F D c_0}$$

$$\text{Gr} = \frac{h^3 g (\rho_0 - \rho_e)}{\rho \nu^2}$$

$$\text{Sc} = \nu / D$$

Se ha demostrado que para valores altos del número de Schmidt, como sucede en soluciones acuosas en general, el producto $Sc Gr$ puede ser considerado como una única variable (23), de modo que el fenómeno se puede representar mediante dos grupos adimensionales: Nu y $(Sc Gr)$. En el presente trabajo además de las seis variables mencionadas tenemos el factor que debe tener en cuenta el ángulo de inclinación del electrodo y para cumplir con el teorema πP introduciremos un nuevo grupo adimensional " $\cos \beta$ " o $\sin \beta$. El problema puede ser representado entonces por la función:

$$Nu = f (Sc Gr, \cos \beta)$$

Vemos que utilizando las correlaciones adimensionales, se reduce el número de variables y se simplifica el análisis y representación de las mismas.

Apéndice II - Cálculo de números adimensionales -

Aclaraciones sobre el cálculo de los grupos adimensionales a partir de datos experimentales

Los grupos adimensionales Nu, Sc, Gr, fueron calculados según las fórmulas de definición del párrafo anterior con los datos experimentales i_d , h, c_0 .

Para D y ν se usaron, tanto para el caso del sistema Ferri/Ferrocianuro como para el del sistema sulfato de cobre/sulfúrico, los valores de Eisenberg, Tobias y Wilke (22) (2) (24) extrapolados para las concentraciones correspondientes.

El cálculo del número de Grashof se complica, puesto que según la definición debe conocerse la diferencia de densidades entre el interior del electrolito y en la superficie del electrodo ($\rho_0 - \rho_e$). Para la corriente límite la concentración de ferricianuro o de iones cobre es nula en la superficie del electrodo; pero simultáneamente se produce una diferencia de concentraciones (entre la superficie y el interior del electrolito) de NaOH y H₂SO₄ respectivamente, debido a la migración del electrolito soporte bajo la acción del campo eléctrico. Además en el sistema ferri/ferrocianuro tenemos una acumulación del ferrocianuro formado.

Para sistemas binarios, como ser el de sulfato de cobre/sulfúrico, se han deducido métodos aproximados para el cálculo de la variación de concentración del electrolito soporte (2) (19) (24). Por otra parte la densidad de la solución es, en primera aproximación, proporcional a la concentración: $d \rho / \rho = \alpha dc$.

Por simplicidad se supone que en el caso de una mezcla, la variación de densidad es igual a la suma de las variaciones de densidad, correspondientes a los gradientes de

concentración de cada componente:

$$\frac{\rho_o - \rho_e}{f} = \sum \alpha_i \Delta c_i$$

como los Δc son proporcionales a c_o , según indican los métodos de cálculo mencionados, se puede escribir:

$$\frac{\rho_o - \rho_e}{f} = \alpha^* c_o$$

Los valores de α^* , y por lo tanto $(\rho_o - \rho_e)$, para el sistema sulfato de cobre/sulfúrico se calcularon según los métodos usuales, obteniéndose los siguientes valores:

	α_{lam}	α_{turb}
c_o : 0,025 m CuSO4/ 1,5 m H2SO4/ 1,9 m glicerina	132,90	131,50
c_o : 0,05 m CuSO4/ 1,5 m H2SO4	113,89	111,97
c_o : 0,05 m CuSO4/ 1,5 m H2SO4/ 1 m glicerina	133,90	132,00
c_o : 0,1 m CuSO4/ 1,5 m H2SO4	114,37	112,43

Apéndice III - Cálculo del coeficiente de densificación -

Dado que las teorías existentes no permiten obtener, por las simplificaciones que se introducen, resultados aceptables del α para el sistema Ferro-Ferri, se decidió extender la teoría presentada por Wagner (1).

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{y:0} = \frac{i_d}{F} \left(\frac{S_j}{D_j} - z_j c_j \frac{(z_i S_i / D_i)}{z_i^2 c_i} \right)_{y:0} \quad (I)$$

Nos da el gradiente de concentración de los iones en la interfase

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1	$z_1 = -3$	$S_1 = 1$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2	$z_2 = -4$	$S_2 = -1$
HO^-	3	$z_3 = -1$	$S_3 = 0$
$\text{Na}^+ (\text{K}^+)$	4	$z_4 = 1$	$S_4 = 0$

Reemplazando en la ec. 1, tenemos para cada uno de los iones

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial y} \right)_{y:0} = \frac{i_d}{F D_1} \quad (II)$$

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial y} \right)_{y:0} = \frac{i_d}{F} \left(-\frac{1}{D_2} + 4 c_2 \frac{-\frac{3}{D_1} + \frac{4}{D_2}}{16c_2 + c_3 + c_4} \right)_{y:0} \quad (III)$$

$$\left(\frac{\partial c_3}{\partial y} \right)_{y:0} = \frac{i_d}{F} \left(c_3 \frac{-\frac{3}{D_1} + \frac{4}{D_2}}{16c_2 + c_3 + c_4} \right)_{y:0} \quad (IV)$$

$$\left(\frac{\partial c_4}{\partial y} \right)_{y:0} = \frac{i_d}{F} \left(c_4 \frac{-\frac{3}{D_1} + \frac{4}{D_2}}{16c_2 + c_3 + c_4} \right)_{y:0} \quad (V)$$

Wagner supone para el sistema $\text{SO}_4\text{Cu} / \text{SO}_4\text{H}_2$, que $c_{\text{Cu}} \ll c_{\text{SO}_4}$

y que $2 c_{\text{SO}_4} = c_{\text{H}}$. De esta forma se simplifica mucho y se hace más fácilmente resoluble el sistema anterior de ecuaciones. En nuestro caso: $16 c_2$ es demasiado grande para ser despreciado frente a c_3 , y además $c_3 \neq c_4$, de modo que para este sistema no se pueden introducir las simplificaciones hechas por Wagner.

Suponiendo para todos los iones el mismo perfil de concentraciones

$$c_j - c_{j,0} = (c_{j,e} - c_{j,0}) \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^2$$

se tiene por otro lado

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial y}\right)_{y:0} = -\frac{2}{\delta} (c_{j,e} - c_{j,0}) = -2 \frac{\Delta c_j}{\delta}$$

y nuestro Δc_j es

$$\frac{\Delta c_j}{\delta} = -\frac{d_i}{2} \left(\frac{\partial c_j}{\partial y}\right)_{y:0} \quad (\text{VI})$$

Combinando las ecuaciones (VI) con las (II), (III), (IV), (V), siendo $\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y:0} = \frac{2 c_0}{\delta_1}$, y por lo tanto $\frac{i_d}{F} = \frac{2 D_1 c_0}{\delta_1}$ se obtienen

$$(c_{2,e} - c_{2,0}) = \Delta c_2 = \frac{d_2}{\delta_1} \frac{D_1}{D_2} c_0 - \frac{d_2}{\delta_1} D_1 c_0 \cdot 4c_2 \frac{\frac{4}{D_2} - \frac{3}{D_1}}{16c_2 + c_3 + c_4}$$

$$(c_{3,e} - c_{3,0}) = \Delta c_3 = \frac{d_3}{\delta_1} D_1 c_0 c_3 \frac{\frac{4}{D_2} - \frac{3}{D_1}}{16c_2 + c_3 + c_4}$$

$$(c_{4,e} - c_{4,0}) = \Delta c_4 = \frac{d_4}{d_1} D_1 c_0 c_4 \frac{\frac{4}{D_2} - \frac{3}{D_1}}{16 c_2 + c_3 + c_4}$$

Suponiendo que para flujo laminar se cumple para todos los iones

$$d_j \sim D_j^{1/4}$$

y reemplazando en los distintos Δc , tenemos

$$(c_{2,e} - c_{2,0}) = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{3/4} c_0 - \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{1/4} c_0 c_2 \frac{16(D_1/D_2) - 12}{16 c_2 + c_3 + c_4}$$

$$(c_{3,e} - c_{3,0}) = - \left(\frac{D_3}{D_1}\right)^{1/4} c_0 c_3 \frac{4(D_1/D_2) - 3}{16 c_2 + c_3 + c_4}$$

$$(c_{4,e} - c_{4,0}) = \left(\frac{D_4}{D_1}\right)^{1/4} c_0 c_4 \frac{4(D_1/D_2) - 3}{16 c_2 + c_3 + c_4}$$

Reemplazando los coeficientes de difusión, D_j y las $c_{j,0}$, por sus valores numéricos, se obtiene para cada una de las concentraciones ensayadas, un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas ($c_{j,e}$), que son resueltas con ayuda de una computadora electrónica.

Los datos obtenidos son

c_0	0,05 M	$c_{2,e}$	0,1015	$c_{3,e}$	1,9765	$c_{4,e}$	2,3901
c_0	0,1 M		0,1975		1,9643		2,7705
c_0	0,2 M		0,3839		1,9514		3,5219

Estos valores permiten calcular los gradientes de concentración de los iones y por lo tanto los del Ferricianuro de potasio, Ferrocianuro de potasio e Hidróxido de sodio.

El coeficiente de densificación de la solución se obtiene con la fórmula usual

$$\alpha^x c_0 = \alpha_1^{\Delta} c_1 - \alpha_2^{\Delta} c_2 - \alpha_3^{\Delta} c_3$$

Utilizando para las sustancias puras $\alpha = 165$; $\alpha = 210$; $\alpha = 40$ obtenemos para toda la solución

c_0	0,005	α^x	32,4
c_0	0,1	α^x	25,4
c_0	0,2	α^x	18,4

A P E N D I C E IV

DATOS EXPERIMENTALES - CASO A

Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 / \text{HONa } 2 \text{ M}$

ELECTRODO: 10 x 15 mm.

$\text{Cos } \beta$	i_d					
	Co 0,05 M		Co 0,1 M		Co 0,2 M	
	Sc Gr. $2,338 \cdot 10^7$		Sc Gr. $3,732 \cdot 10^7$		Sc Gr. $5,589 \cdot 10^7$	
1,000	0,954		2,068			4,269
0,985	0,950		2,014			4,215
0,940	0,934		1,988			4,149
0,866	0,920		1,961			4,082
0,766	0,880		1,941			3,962
0,643	0,827		1,888			3,875
0,500	0,794		1,834			3,675
0,342	0,740		1,701			3,402
0,174	0,614		1,461			2,921

ELECTRODO: 20 x 15

$\cos \beta$	i_d		
	Co 0,05 M Sc Gr.1,870 . 10 ⁸	Co 0,1 M Sc Gr.2,986 . 10 ⁸	Co 0,2 M ScGr.4,471 . 10 ⁸
1,000	0,816	1,732	3,653
0,985	0,797	1,715	3,596
0,940	0,789	1,682	3,580
0,866	0,783	1,598	3,563
0,766	0,764	1,558	3,530
0,643	0,708	1,525	3,430
0,500	0,656	1,475	3,263
0,342	0,614	1,315	3,064
0,174	0,496	1,132	2,597

ELECTRODO: 40 x 21

Cos β	i_d			
	Co ScGr: 1,469 . 10 ⁹	0,05 M Co ScGr: 2,389 . 10 ⁹	0,1 M Co ScGr: 3,577 . 10 ⁹	0,2 M Co ScGr: 3,577 . 10 ⁹
1,000	0,637	1,511	3,201	
0,985	0,633	1,499	3,189	
0,940	0,625	1,482	3,130	
0,866	0,619	1,476	3,106	
0,766	0,601	1,458	2,951	
0,643	0,585	1,404	2,880	
0,500	0,547	1,285	2,737	
0,342	0,501	1,190	2,475	
0,174	0,419	1,023	2,094	

Sistema: $\text{SO}_4\text{Cu} / 1,5 \text{ M } \text{SO}_4\text{H}_2$

ELECTRODO: 20 x 16 mm

Cos β	i_d					
	Co	0,05 M	Co	0,05 M	Co	0,1 M
	ScGr: $6,214 \cdot 10^8$		1,0 M glicerina ScGr: $7,115 \cdot 10^8$		ScGr: $1,256 \cdot 10^9$	
1,000		3,114		2,764		7,200
0,985		3,110		2,733		7,133
0,940		3,054		2,716		7,033
0,866		3,000		2,614		6,933
0,766		2,897		2,547		6,433
0,643		2,831		2,433		6,400
0,500		2,604		2,333		6,066
0,342		2,391		2,165		5,466
0,174		2,058		1,865		4,666

C o s β	Electrodo 40x21		Electrodo 40x15	
	i_d		i_d	
	Co	0,05 M ScGr: $4,971 \cdot 10^9$	Co	0,1 M ScGr: $1,005 \cdot 10^{10}$
1,000	2,416	5,533		
0,985	2,398	5,483		
0,940	2,392	5,400		
0,866	2,326	5,333		
0,766	2,249	5,191		
0,643	2,154	5,000		
0,500	2,035	4,741		
0,342	1,868	4,366		
0,174	1,595	3,933		

A P E N D I C E V

DATOS EXPERIMENTALES - CASO B

Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 / \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3 / 2 \text{ M HONa}$

ELECTRODO: 10 x 15 mm

Sen/β	i_d		
	Co: 0,05 M ScGr. $2,338 \cdot 10^7$	Co: 0,1 M ScGr. $3,732 \cdot 10^7$	Co: 0,2 M ScGr. $5,589 \cdot 10^7$
1,000	1,347	3,168	6,870
0,985	1,334	3,122	6,697
0,940	1,314	3,075	6,650
0,866	1,274	2,995	6,517
0,766	1,221	2,975	6,357
0,643	1,161	2,828	6,056
0,500	1,061	2,561	5,616
0,342	1,000	2,361	4,816
0,174	0,974	2,228	4,322

Sen β	i_d		
	Co.: 0,05 M ScGr.: $1,870 \cdot 10^8$	Co.: 0,1 M ScGr.: $2,986 \cdot 10^8$	Co.: 0,2 M ScGr.: $4,471 \cdot 10^8$
1,000	1,283	2,966	6,713
0,985	1,266	2,900	6,623
0,940	1,250	2,840	6,533
0,866	1,200	2,800	6,370
0,766	1,133	2,723	6,156
0,643	1,050	2,633	5,940
0,500	0,975	2,443	5,490
0,342	0,900	2,050	4,826
0,174	0,870	1,766	3,840

ELECTRODO 40 x 21 mm

Sen β	i_d		
	Co. 0,05 M ScGr: $1,496 \cdot 10^9$	Co: 0,1 M ScGr: $2,389 \cdot 10^9$	Co: 0,2 M ScGr: $3,577 \cdot 10^9$
1,000	1,178	2,862	6,420
0,985	1,172	2,830	6,396
0,940	1,142	2,791	6,378
0,866	1,113	2,722	6,188
0,766	1,089	2,642	5,861
0,643	0,988	2,501	5,619
0,500	0,922	2,321	5,107
0,342	0,821	1,950	4,520
0,174	0,643	1,598	3,540

Sistema: $\text{SO}_4\text{Cu} / 1,5 \text{ M } \text{SO}_4\text{H}_2$

ELECTRODO: 20 x 15 mm

i_d			
Co: 0,05	Co: 0,05	Co: 0,025	
	Glicerina: 1,0M	Glicerina: 1,9M	
ScGr: $6,109 \cdot 10^8$	ScGr: $7,015 \cdot 10^8$	ScGr: $3,27 \cdot 10^8$	
1,000	4,366	4,050	1,350
0,985	4,300	4,000	1,316
0,940	4,100	3,883	1,266
0,866	4,033	3,700	1,250
0,766	3,900	3,633	1,233
0,643	3,566	3,400	1,116
0,500	3,266	3,133	1,066
0,342	3,123	2,766	0,910
0,174	3,083	2,733	0,850

Sen β	Electrodo 20x15	Electrodo 40x21	Electrodo 40x15
	i_d	i_d	i_d
	Co: 0,1 M ScGr: $1,234 \cdot 10^9$	Co: 0,05 ScGr: $4,887 \cdot 10^9$	Co: 0,1 ScGr: $9,872 \cdot 10^9$
1,000	10,533	4,082	10,333
0,985	10,200	3,915	10,016
0,940	9,933	3,760	9,633
0,866	9,633	3,630	9,333
0,766	9,333	3,439	8,933
0,643	9,066	3,273	8,433
0,500	7,800	2,951	7,733
0,342	7,133	2,630	6,883
0,174	6,866	2,428	5,750

BIBLIOGRAFIA

- (1) Wagner C., J. Electrochem. Soc. 95, 1611 (1949)
- (2) Wilke, Eisenberg, Tobias, J. Electrochem. 100, 513 (1953)
- (3) Wilke, Eisenberg, Tobias. Chem. Eng. Progr. 49, 663 (1953)
- (4) Ibl, Buob, Trümpler, Helv. Chim. Acta 37, 2251 (1954)
- (5) Ibl y Mueller, J. Electrochem. Soc. 105, 346 (1958)
- (6) Ibl N., Helv. Chim. Acta, 37, 1149 (1954)
- (7) Ibl, Böhm, Frei, en imprenta en Electrochimica Acta
- (8) Fenech y Tobias, Electrochimica Acta 2, 311 (1960)
- (9) Agar J., Discussions Faraday Soc. 1, 31 (1947)
- (10) Schmidt y Beckman, Tech. Mach, u Themodynam., 1, 341 (1930)
- (11) Fishenden y Saunders, Introduction to Heat Transfer. Oxford (1950), citado por McAdams, Heat Transmission, McGraw-Hill (1954)
- (12) Tautz N., mencionado en L. Schiller, Waerme und Kaeltetechnik 43, 11 (1941)
- (14) Rich B., Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs., 75, 489 (1953)
- (15) Ibl N., Electrochimica Acta, 1, 117 (1959)
- (16) Hickman R., Ph.D. Thesis, Univ. of Cal. Berkeley, Dept. of C Chem. Eng., (1963)
- (17) Fenech E. Ph. D. Thesis, Univ. of Cal. Berkeley, Dept. of Chem. Eng. (1960)
- (18) Mueller R., Diss. ETH N° 2668, Zurich Suiza
- (19) Fouad e Ibl, Electrochimica Acta, 3, 233 (1960)
- (20) De Graaf y Van Der Held, Appl. sci. Res. A3 (1953)
- (21) Eckert y Carlson, Int. J. Heat and Mass Transfer, 2, 233 (1961)
- (22) Wilke, Eisenberg, Tobias, J. Electrochem. Soc. 101, 306 (1959)
- (23) Agar J., Discussions Faraday Soc. 1, 26 (1943)
- (24) Wilke, Eisenberg, Tobias, J. Electrochem. Soc. 103, 415 (1955)
- (25) Itaro Michijoshi, Bull of. J.S.M.E. 7, 745 (1964)

SÍMBOLOS EMPLEADOS

- a : distancia electrodo/diafragma (cm)
h : altura electrodo (cm)
x : longitud característica (cm)
 i_d : densidad de corriente límite (mA/cm²)
t : número de transporte
z : número de electrones intercambiados
F : constante de Faraday (A seg/gr-equiv.)
 c_o : concentración de electrolito en el seno de la solución (mol/cm³)
c : concentración del electrolito (mol/cm³)
 c_e : concentración del electrolito en la superficie del electrodo
 β : ángulo que forma la superficie del electrodo con la vertical
D : coeficiente de difusión (cm²/seg)
 ν : viscosidad cinemática (cm²/seg)
g : aceleración de la gravedad (cm/seg²)
 ρ : densidad del electrolito (g/cm³)
 ρ_e : densidad del electrolito en la superficie del electrodo
 ρ_o : densidad del electrolito en el seno de la solución
 μ : viscosidad dinámica (g/cm.seg)
 α : coeficiente de densificación (cm³/mol)
Nu : número de Nusselt
 Nu_x : número de Nusselt local
 Nu_h : número de Nusselt para una altura h
 Gr_h : número de Grasshof formado con h
 Gr_a : número de Grasshof formado con a
Sc : número de Schmidt
S : número de moles consumidos por Faraday
 δ : espesor de la capa de difusión