

## Tesis de Posgrado

# Transferencia de materia fluido - pared en sistemas líquidos de alta viscosidad y comportamiento reológico complejo

Tonini, Rubén Darío

1979

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Tonini, Rubén Darío. (1979). Transferencia de materia fluido - pared en sistemas líquidos de alta viscosidad y comportamiento reológico complejo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1583\\_Tonini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1583_Tonini.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Tonini, Rubén Darío. "Transferencia de materia fluido - pared en sistemas líquidos de alta viscosidad y comportamiento reológico complejo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1583\\_Tonini.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1583_Tonini.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 FLUIDO - PARED EN SISTEMAS LIQUIDOS

DE ALTA VISCOSIDAD Y COMPORTAMIENTO REOLOGICO COMPLEJO

RUBEN DARIO TONINI

DIRECTOR: Dr FERNANDO MARIO BREA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA  
ORIENTACION QUIMICA INDUSTRIAL

Reg. N.º 1583  
ej. 2

1583

- 1979 -



## AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer al Dr. Fernando M. Brea por la dirección del presente trabajo.

Deja expresada su gratitud a la Dra. Ursula Böhm por la importante ayuda prestada durante la realización del mismo.

Así mismo, agradece a todos los que de una u otra forma han contribuido a la concreción de este trabajo de tesis.

## INDICE

Sec.		página
	Introducción	1
	Objeto del trabajo	2
	CAPITULO I	4
1	<u>Antecedentes</u>	5
2	<u>Fundamento teórico</u>	8
2-1	La solución de Graetz	8
2-2	La solución aproximada de Leveque	10
2-3	Comparación de ambas soluciones analíticas	15
2-4	Expresión para el cálculo de la difusividad	16
3	<u>Parte experimental</u>	17
3-1	Método para la determinación de coeficientes de transferencia de materia	17
3-2	Características de las soluciones empleadas	20
3-3	Descripción del equipo	23
3-4	Circuito eléctrico	25
4	<u>Resultados</u>	27
4-1	Comportamiento reológico	27
4-2	Curvas de polarización	29
4-3	Chequeo del aparato	29
4-4	Determinación de las difusividades	31
5	<u>Discusión</u>	36
5-1	Análisis de errores	36

5-2	Consideraciones sobre la aplicación de la Ley de Einstein-Stokes a fluidos viscosos	38
5-3	Ventajas del método desde el punto de vista reológico	44
	CAPITULO II	47
1	<u>Antecedentes</u>	48
2	<u>Parte experimental</u>	55
2-1	Método para la determinación de coeficientes de transferencia	55
2-2	Propiedades de los electrolitos utilizados	55
2-3	Descripción del equipo	57
2-4	Circuito eléctrico	64
2-5	Mediciones realizadas	66
3	<u>Resultados</u>	69
3-1	Curvas de expansión	69
3-2	Curvas de polarización	74
3-3	Perfiles de tensión	76
3-4	Verificación del sistema sin partículas	77
3-5	Dependencia del coeficiente de transferencia con la longitud de transferencia	79
3-6	Longitud de entrada de materia	84
3-7	Dependencia del coeficiente de transferencia con la porosidad	85
3-8	Correlación de los resultados	88
3-8-1	Comparación con otros autores	88
3-8-2	Correlación utilizada	91

... ..

CONCLUSION

... ..

## INTRODUCCION

Estudios anteriores sobre transferencia de materia, tratan flujo laminar y turbulento en distintas geometrías, sin embargo hay poca información disponible para el caso de fluidos de alta viscosidad, así como para aquellos que presentan un comportamiento reológico complejo, es decir fluidos no-Newtonianos.

Estos últimos requieren ser estudiados, pues aparecen con frecuencia en la industria de proceso.

Dentro de los sistemas a estudiar, los lechos fluidizados, son dispositivos de creciente aplicación en la industria, debido a que en ellos se observan velocidades específicas de transferencia de materia, de tres a cuatro veces mayores que las correspondientes a sistemas sin partículas.

En trabajos recientes, se ha estudiado el comportamiento de los coeficientes de transferencia de materia en estos sistemas, frente a variaciones en ciertas condiciones del lecho como ser: diámetro de partícula, porosidad, longitud de transferencia, etc.

Muy pocos trabajos han encarado el estudio sobre la influencia de las propiedades reológicas del fluido, las que se ven reflejadas en la variación del número de Schmidt

y los que lo han hecho, no han variado sustancialmente el valor de dicho adimensional.

### OBJETO DEL TRABAJO

El objeto del presente trabajo se puede esquematizar como sigue:

a) Se estudiará la transferencia de materia fluido-pared en un lecho fluidizado sólido-líquido.

Como fluido circulante se utilizarán soluciones a las cuales se les modificará la viscosidad mediante el agregado de Carboximetilcelulosa sódica; este polímero adicionado en cantidad suficiente, produce soluciones acuosas con comportamiento reológico complejo.

Los coeficientes de transferencia serán medidos por medio de la técnica electroquímica.

Las formas habituales de correlación de datos en este campo, exigen el conocimiento de la difusividad efectiva del ión involucrado en la reacción electroquímica.

Es sabido que la variación en la viscosidad de la solución, ya sea por agregado de algún espesante o cambio de la temperatura, trae aparejada una variación en la difusividad del electrolito.

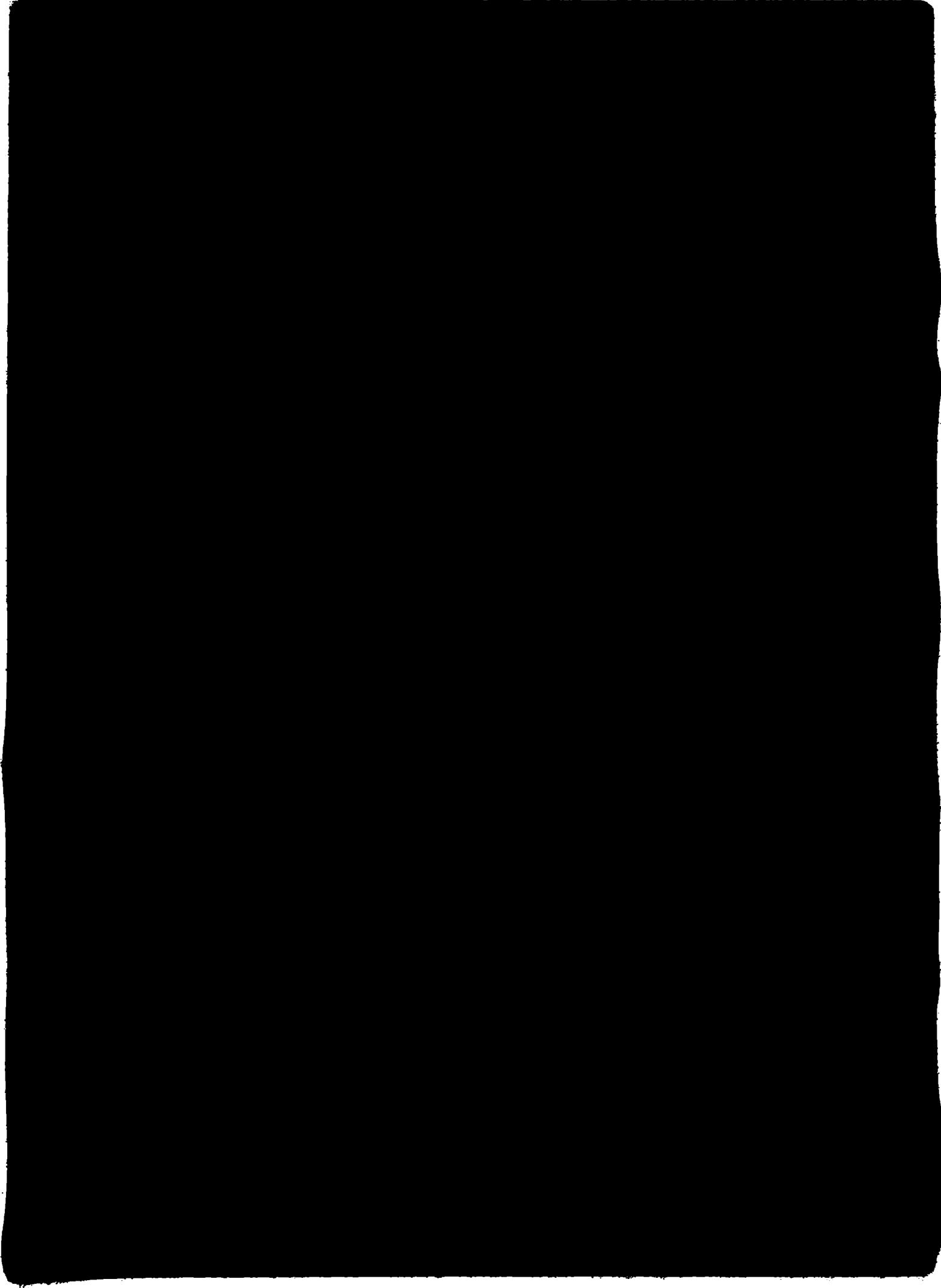
En la literatura se encuentran datos para el sistema

ferri-ferrocianuro de potasio-hidróxido de sodio acuoso, y algunos pocos datos para el sistema mencionado (asi como para el sistema ferri-ferrocianuro de potasio-cloruro de potasio acuoso) con el agregado de espesante, pero a concentraciones bajas, no presentando desviaciones apreciables del comportamiento Newtoniano.

En vista de ello un objetivo indispensable de este trabajo será:

b) Medir difusividades del ión ferricianuro en soluciones acuosas con el agregado de carboximetilcelulosa, soluciones que presentan viscosidad elevada y en algunos casos comportamiento no-Newtoniano.

Para tal fin se aplicará la técnica electroquímica a un sistema de flujo en régimen laminar.



## 1- ANTECEDENTES

Ya en el pasado se han obtenido datos de coeficientes de difusión de electrolitos por medio de la técnica electroquímica, utilizando electrodos de distinta geometría.

En todos los casos la solución analítica de la ecuación que describe el proceso de transferencia de materia permite la determinación del coeficiente de difusión por medio de la medición de una corriente límite.

Esta corriente límite es la medida que cuantifica la velocidad de reacción en el electrodo, la cual es controlada por un proceso difusivo.

En la celda capilar (1), el fluido está inmóvil con respecto al sistema de electrodos, y la corriente límite varía con el tiempo, y la difusividad se puede obtener de la ecuación que describe el transiente del sistema.

En las celdas de flujo tales como la de electrodo disco rotatorio (2), y la de electrodo dispuesto en doble cono (3), se alcanza rápidamente un estado estacionario de corriente límite; ésta depende de la velocidad del fluido relativa al electrodo además de las propiedades físicas y de transporte de las soluciones.

El sistema ferricianuro de potasio-ferrocianuro de potasio-hidróxido de sodio acuoso, ha sido estudiado

ampliamente; Eisemberg et. al. (4) y Bazón et. al. (5), midieron coeficientes de difusión del ión ferricianuro por el método del capilar y del disco rotatorio respectivamente.

Con el objeto de cubrir un mayor rango del número de Schmidt en trabajos experimentales de transferencia de materia, se intentó utilizar el mismo sistema con el agregado de carboximetilcelulosa sódica como espesante, con lo que se obtenían fluidos de mayor viscosidad; cambiándose en algunos casos el electrolito soporte por cloruro de potasio.

Arvia et. al. (6) midieron coeficientes de difusión por medio de la técnica electroquímica con el electrodo de disco rotatorio; utilizaron bajas concentraciones de polímero con lo cual el fluido no presentaba desviaciones importantes del comportamiento Newtoniano.

Se han hecho pocos intentos para determinar difusividades en fluidos de franco comportamiento no-Newtoniano; Clough (7) midió difusividades en tubos cuyas paredes fueron construidas en un sólido soluble, utilizando como fluido soluciones acuosas de CMC.

Hansford y Litt (8), midieron difusividades de ácido benzoico y beta naftol en soluciones de CMC; Greif, Cornet y Kappesser (9), midieron difusividades de oxígeno en soluciones de Poliox, ambos por la técnica del disco rotatorio.

Un reciente trabajo de medición de difusividades por

transferencia de materia desde el seno del fluido (circulando en convección forzada) a la pared de un tubo, fué presentado por Griskey et.al. (10), utilizando la técnica electroquímica.

El sistema usado fué ferri-ferrocianuro de potasio hidróxido de sodio acuoso con el agregado de CMC.

Pese a utilizar cantidades importantes de CMC, el fluido no presentaba alta viscosidad lo que justificaría que los autores obviaron un posible comportamiento no-Newtoniano.

[Esto puede ser atribuido a una posible degradación del polímero debido a la alta concentración de álcali presente.

## 2- FUNDAMENTO TEORICO

### 2-1 LA SOLUCION DE GRAETZ

Graetz (14), resolvió en forma analítica la ecuación de balance de energía para un fluido Newtoniano circulando en un tubo en régimen laminar.

Las suposiciones establecían un perfil de velocidades desarrollado antes de entrar a la zona de transferencia, propiedades del fluido constantes y temperatura de pared constante.

De esta forma la ecuación a resolver es:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\alpha}{2 v (1-(r/R_t)^2)} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad 2.1.1$$

Separando variables, es posible a partir de la ecuación 2.1.1 obtener dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

De la ecuación que relaciona T con z resulta una expresión exponencial, mientras que la que relaciona T con r se resuelve recurriendo a series.

Combinando ambas soluciones se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{T_w - T}{T_w - T_i} = \sum_{j=0}^{\infty} B_j \cdot J_0(r/R_t) \cdot \exp(-b_j^2 \cdot \pi / 2 \cdot Gz) \quad 2.1.2$$

Sellars et.al. (35) reportaron valores de  $B_j$  y  $b_j^2$

para los primeros diez términos de la serie y presentan ecuaciones para evaluar  $\theta_j(r/R)$  sobre varios rangos de  $r/R$ .

Llevado a la forma adimensional el número de Nusselt local queda expresado como:

$$Nu = \frac{\sum_{j=0}^9 (B_j \cdot \theta_j(1)/2) \cdot \exp(-b_j^2 \pi / 2 \cdot Gz)}{2 \sum_{j=0}^9 (B_j \cdot \theta_j(1)/2b_j^2) \cdot \exp(-b_j^2 \pi / 2Gz)} \quad 2.1.3$$

Para fluidos no-Newtonianos, específicamente para fluidos que cumplen con la ley de la potencia, el perfil de velocidades en un tubo para régimen laminar está dado por la ecuación (36) :

$$v(r) = v \cdot \frac{(3n+1)}{(n+1)} \left(1 - (r/R)^{(n+1)/n}\right) \quad 2.1.4$$

donde  $n$  es el índice de flujo que indica el apartamiento del comportamiento no-Newtoniano como se verá más adelante. Teniendo en cuenta esto último la ecuación 2.1.1 toma la forma :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\alpha}{v \frac{(3n+1)}{(n+1)} \left(1 - (r/R)^{(n+1)/n}\right)} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad 2.1.5$$

Lyché y Bird (15) resolvieron la ecuación 2.1.5 suponiendo:

- Propiedades físicas del fluido constantes.
- Temperatura de pared constante.
- Conducción axial despreciable.
- Generación de calor despreciable.

El método seguido fué similar al descripto para la ecuación 2.1.1 , obteniéndose una expresión análoga para el perfil de temperaturas.

Las autofunciones para  $(r/R)$  entre 0 y 1, los autovalores y los coeficientes de expansión están tabulados para los primeros tres términos de la serie , y fueron calculados para  $n = 1 ; 1/2 ; 1/3$  y 0 .

Para un coeficiente de transferencia definido con una fuerza impulsora  $T_a - T_w$  , se calculó el número de Nusselt para distintos valores del número de Graetz definido como:

$$Gz = W \cdot c_p / k_f \cdot z$$

Hallándose tabulados en dicho trabajo.

Las dificultades en la evaluación de los términos superiores de la serie, restringen los resultados a :

$$1,57 \leq Gz \leq 31,4$$

## 2-2 LA SOLUCION APROXIMADA DE LEVEQUE

El análisis de Levêque está aplicado a transferencia de calor : desde un fluido en régimen laminar a una placa plana, pero sus resultados pueden ser aplicados con buena aproximación a tubos circulares para altos números de Graetz.

Se obtiene una expresión que describe el proceso de transferencia en las cercanías de la pared sin necesidad de fijar a priori un modelo que describa el comportamiento

reológico del fluido(33).

Esta solución es fácilmente adaptable al caso de transferencia de materia ya que la ecuación diferencial para este caso es similar a la de transferencia de calor.

Consideremos un fluido puramente viscoso moviéndose en régimen laminar sobre una superficie plana; en el seno del fluido existe una concentración  $C_0$  de una sustancia que se transfiere por difusión hacia la superficie; cumpliéndose además las siguientes condiciones:

- Propiedades físicas del fluido constantes.
- La concentración de la sustancia es constante tanto en el seno del fluido como en la pared.
- El perfil de velocidades del fluido es lineal.
- La dispersión en el sentido del flujo es despreciable.
- El flujo es unidireccional.

Con estas condiciones, la ecuación que describe el proceso de transferencia será:

$$v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad 2.2.1$$

con las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{array}{ll} z \leq 0 & y \geq 0 \quad C = C_0 \quad ; \quad y \rightarrow \infty \quad \forall z \quad C = C_0 \\ z > 0 & y = 0 \quad C = 0 \end{array}$$

La segunda condición de contorno establece  $C = 0$  pues es el caso específico de la difusión de un ión que reacciona

sobre un electrodo que se encuentra polarizado, coincidentemente con la técnica que se usará en el presente trabajo.

La ecuación 2.2.1 fué resuelta por cambio de variables obteniéndose:

$$C = C_0 \frac{1}{0,893} \int_0^x e^{-X^3} dX \quad 2.2.2$$

con

$$X = y \cdot (\dot{\gamma}_w / 9 \cdot Q \cdot z)^{1/3}$$

y

$$\dot{\gamma}_w = \left. \frac{dv_z}{dy} \right|_{y=0}$$

La integral 2.2.2 ha sido resuelta por el uso de series.

Si ahora definimos al coeficiente de transferencia de materia como:

$$k_{loc} = \frac{Q}{C_0} \cdot \left. \frac{dC}{dy} \right|_{y=0} \quad 2.2.3$$

operando con 2.2.2 podemos obtener  $dC/dy$  la cual tiene la siguiente expresión:

$$\left. \frac{dC}{dy} \right|_{y=0} = \frac{C_0}{0,893} (\dot{\gamma}_w / 9 \cdot Q \cdot z)^{1/3}$$

reemplazando 2.2.3 queda:

$$k_{loc} = \frac{Q}{0,893} (\dot{\gamma}_w / 9 \cdot Q \cdot z)^{1/3} \quad 2.2.4$$

que es la expresión del coeficiente de transferencia local para una longitud de área de transferencia  $z$  medida desde el borde de entrada de materia.

Por medio de 2.2.4 podemos hallar el coeficiente medio

para una longitud de transferencia  $L$  de la siguiente manera:

$$k = \frac{1}{L} \int_0^L k_{l\dot{0}c} dz$$

lo cual lleva a la expresión:

$$k = 0,807 Q (\dot{\gamma}_w / Q.L)^{1/3} \quad 2.2.5$$

Es decir que el coeficiente de transferencia medio es función de la difusividad de la sustancia, la longitud de transferencia y del gradiente de velocidades del fluido en la pared.

Esta ecuación puede ser utilizada para cualquier fluido, incluyendo los no-Newtonianos, si se introduce en 2.2.5 una expresión apropiada de  $\dot{\gamma}_w$ .

Ahora bien, para un fluido puramente viscoso, con propiedades reológicas independientes del tiempo, el esfuerzo de corte se relaciona con el grupo  $(8v/d)$  de la siguiente forma (37):

$$\mathcal{T}_w = K' . (8v/d)^{n'} \quad 2.2.6$$

donde  $K'$  y  $n'$  son parámetros determinados experimentalmente a partir de gráficos de  $\ln \mathcal{T}_w$  vs.  $\ln(8v/d)$  construidos en base a datos obtenidos con un viscosímetro.

Metzner et.al.(38) a partir de la ecuación de Rabinowitsch(37), dieron una expresión para el gradiente de velocidades en la pared de un tubo, siendo ésta:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n' + 1}{4n'} . (8v/d) \quad 2.2.7$$

La ecuación 2.2.7 es válida para cualquier fluido puramente viscoso, con propiedades independientes del tiempo.

En el caso particular en que el gráfico de  $\ln \tau_w$  vs,  $\ln(8v/d)$  es una línea recta, se dice que el fluido pertenece a ley de la potencia (36) y su ecuación constitutiva será de la forma :

$$\tau_w = K \cdot \dot{\gamma}_w^n \quad 2.2.8$$

puediendo comprobarse (36) que:

$$n = n'$$

$$K = K' \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right)^{-n'}$$

Es de notar que cuando  $n = 1$ , 2.2.7 toma la forma:

$$\dot{\gamma}_w = (8v/d)$$

que es la expresión correspondiente a un fluido Newtoniano.

Sustituyendo la ecuación 2.2.7 en la 2.2.5 se obtiene:

$$k_i = 0,807 Q \left( \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \cdot (8v/dLQ) \right)^{1/3} \quad 2.2.9$$

La ecuación 2.2.9 puede ser escrita en términos adimensionales como sigue:

$$Sh = 1,614 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d}{L} \frac{3n'+1}{4n'} \right)^{1/3} \quad 2.2.10$$

o bien en la forma:

$$Nu_m = 1,75 \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right)^{1/3} \cdot Gz_m^{1/3} \quad 2.2.11$$

2.2.11 es la extensión de la solución de Leveque para fluidos no-Newtonianos hecha por Pigford (39).

Los adimensionales utilizados a la derecha de 2.2.10

fueron definidos para el caso de no-Newtonianos de la siguiente manera:

$$Re = \frac{d^{n'} \cdot v^{2-n'} \cdot \rho}{8^{n'-1} \cdot K'}$$

en concordancia con lo propuesto por Metzner (36); y:

$$Sc = \frac{K' \cdot 8^{n'-1} \cdot v^{n'-1}}{d^{n'-1} \cdot Q \cdot \rho}$$

definido en éste trabajo siguiendo el criterio de Metzner de reemplazar la viscosidad de los fluidos Newtonianos por la viscosidad efectiva definida para no-Newtonianos como:

$$N_{eff} = K' \cdot (8v/d)^{n'-1} \quad 2.2.12$$

### 2-3 COMPARACION DE AMBAS SOLUCIONES ANALITICAS

La solución de Graetz tiene por ventaja que su desarrollo no requiere ninguna hipótesis simplificatoria, pero se halla limitada en su rango de aplicación, debido a la lenta convergencia de la serie para Gz cercanos a 100, y como se mencionó anteriormente solo se tienen datos para los primeros 10 términos de la serie.

Más crítico es el caso de fluidos no-Newtonianos, pues sólo se han calculado valores para los primeros tres términos de la serie para tres valores de n. Esta solución es válida para  $1,57 \leq Gz \leq 31,4$ .

La solución de Leveque sacrifica exactitud pero presenta la ventaja de su simplicidad; además es coincidente

con la extrapolación de la solución de Graetz para  $Gz \gg 100$ .

Las soluciones de Graetz y Leveque son complementarias debido a que cubren distintos rangos de número de Graetz.

La primera de ellas es obtenida a partir de la ecuación de energía completa, y esto implica la elección de un modelo reológico para el fluido, es decir su ecuación constitutiva, dependiendo de la forma de esta última el resultado obtenido.

En oposición, la solución de Leveque es más general en el sentido que no es necesario especificar ningún modelo reológico que describa el comportamiento del fluido.

#### 2-4 EXPRESIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD

En el presente trabajo los coeficientes de transferencia de materia son determinados por el método electroquímico, el cual provee datos de corriente límite que están relacionados con los mencionados coeficientes por medio de la expresión:

$$k_c = i / Z.F.A.C_0$$

si esta ecuación es reemplazada en 2.2.9 y luego se despeja la difusividad se obtiene:

$$D = \left[ \frac{0,619 \cdot i \left( \frac{(3n'+1)}{4n'} \frac{v}{dL} \right)^{1/3}}{Z.F.A.C_0} \right]^{3/2} \quad 2.4.1$$

ecuación que permite evaluar la difusividad a partir de medidas de intensidad límite y velocidad del fluido.

### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3-1 METODO PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Se utilizó el método electroquímico, basado en una reacción de óxido-reducción que ocurre sobre un sistema de electrodos. El reactivo es un ión que está presente en la solución en estudio.

La velocidad de esta reacción está controlada por dos procesos en serie:

- 1) Difusión del ión desde el seno de la solución hacia el electrodo.
- 2) Reacción química propiamente dicha sobre la superficie del electrodo.

El primer fenómeno es el que queremos estudiar, y es esencialmente una función de la difusividad del ión y las características fluidodinámicas del sistema.

Para el segundo existen distintas variables que pueden modificar su velocidad, entre ellas una fácilmente controlable es la tensión electrodo-solución.

Llevado esto a un lenguaje matemático, para un sistema en estado estacionario tendremos:

$$N_a = k_r \cdot C_i \quad (\text{reacción en electrodo}) \quad 3.1.1$$

$$N_a = k (C_o - C_i) \quad (\text{proceso difusivo}) \quad 3.1.2$$

dado que los flujos son iguales, operando queda:

$$C_i = k \cdot C_0 / (k_r + k) \quad 3.1.3$$

Pero  $k_r$  es una función de la tensión electrodo solución, y se puede hacer tan grande como se quiera variando dicha tensión dentro de límites en los cuales no ocurra otra hemirreacción sobre el electrodo.

Por lo tanto al aumentar  $k_r$ , y suponiendo que la concentración en el seno del fluido no varía, de la ecuación 3.1.3 se desprende que  $C_i$  disminuirá, y si  $k_r$  puede hacerse suficientemente grande frente a  $k$  entonces  $C_i$  será despreciable frente a  $C_0$  y tendremos:

$$N_a = k \cdot C_0 \quad 3.1.4$$

Es decir que para  $C_0$  constante el flujo del ión desde el seno de la solución al electrodo dependerá del valor de  $k$ , y la intensidad de corriente que circula en estas condiciones se llama corriente límite.

Comunmente se dice que en este caso el electrodo se encuentra polarizado.

El valor de  $C_0$  en el seno de la solución puede considerarse constante, si la cantidad de ión reactivo transferido es despreciable frente a la cantidad total del mismo presente en el seno del fluido.

También se verifica en sistemas de flujo para altos

valores del producto ( $Re.Sc.d/L$ ), lo que indica bajas difusividades, pequeñas longitudes de área de transferencia y altas velocidades del fluido.

Entonces la velocidad global de reacción queda determinada por el proceso de difusión convectiva de iones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

En nuestro caso se utilizó como sistema redox el par ferri-ferrocianuro de potasio con el agregado de un electrolito indiferente que minimiza el flujo migratorio de los iones reaccionantes.

La solución contiene la forma oxidada y reducida del reactivo en cantidades equimolares, además se la satura con  $N_2$  libre de oxígeno para evitar posibles interferencias en las mediciones debido a la presencia de este último.

En el presente trabajo se optó por la medición de la transferencia a la superficie catódica, sobre la cual ocurre la reducción del ión ferricianuro.

Para tal fin el cátodo se construyó con un área diez veces menor que la anódica, de esta forma, la superficie controlante del proceso fué la catódica.

La intensidad de corriente límite medida se relaciona con el flujo de materia de la siguiente forma:

$$Na = i / (Z.F.A) = k.C_0 \quad 3.1.5$$

resultando:

$$k = i / (Z.F.A.C_0)$$

3.1.6

### 3-2 CARACTERISTICAS DE LAS SOLUCIONES EMPLEADAS

En todos los casos se utilizó como par electroquímico una solución equimolar de ferricianuro de potasio-ferrocianuro de potasio.

La solución 1 lleva como electrolito soporte hidróxido de sodio; dado que este sistema ha sido ampliamente estudiado, se lo utilizó para chequear el buen funcionamiento del equipo.

La solución 2 contiene como electrolito soporte una mezcla equimolar de carbonato de sodio-bicarbonato de sodio la cual en solución acuosa presenta un pH tal que al adicionar CMC (como en el caso de las soluciones 3-4 y 5), este polímero no se degrada en forma apreciable en el lapso que duran las experiencias.

Así mismo, el tampón formado por la mezcla, provee un buen medio para evitar la degradación del ferricianuro de potasio (11).

Las drogas utilizadas, son de calidad P.A. y la CMC empleada es de la marca BDH de baja viscosidad.

Como se mencionara anteriormente las soluciones 3-4 y 5 están compuestas por el par ferri-ferrocianuro de potasio, carbonato-bicarbonato de sodio como electrolito soporte, mas el agregado de una cantidad de CMC de 1-2 y 3 gra-

mos cada 100 ml. de solución respectivamente, con el objeto de modificar las características reológicas del fluido.

Con el agregado de estas cantidades de CMC, se encontró que estas soluciones presentan características no-Newtonianas. La composición de las soluciones se puede ver en la tabla 3.1 .

Las viscosidades de las soluciones 1 y 2 , de comportamiento Newtoniano, fueron determinadas con un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde.

Las ecuaciones constitutivas para el resto de las soluciones, que como mencionamos tienen características no-Newtonianas, fueron determinadas con un viscosímetro rotacional de cono y plato marca Ferranti-Swirley .

Este viscosímetro presenta las siguientes ventajas:

- 1) La cantidad de solución para el estudio es mínima.
- 2) Se puede caracterizar el fluido dentro del rango de velocidades de corte en que se realizó la experiencia electroquímica.
- 3) Los datos obtenidos permiten, mediante un adecuado análisis, caracterizar el fluido en forma simple.

Las características de todas las soluciones fueron determinadas a diferentes temperaturas entre 17 y 30 °C.

La densidad de las soluciones fué medida con una balanza de Mohr.

TABLA 3.1 COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES

Sol.	CMC %	C <sub>3</sub> (M)	C <sub>4</sub> (M)	C <sub>5</sub> (M)	T °C	ρ <sub>g/cm<sup>3</sup></sub>	K. $\frac{\text{din. s}^n}{\text{cm}^2}$	n
1	-	0,01	0,01	NaOH 2	17	1,076	0,01660	1
					20	1,075	0,01549	1
					23	1,074	0,01462	1
					26	1,074	0,01352	1
					29	1,073	0,01288	1
2	-	0,01	0,01	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,1	17	1,022	0,01162	1
					20	1,022	0,01076	1
					23	1,021	0,00997	1
					26	1,020	0,00934	1
					29	1,020	0,00870	1
3	1	0,01	0,01	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,1	17	1,026	0,89	0,87
					20	1,025	0,76	0,88
					23	1,025	0,67	0,83
4	2	0,01	0,01	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,1	17	1,031	4,60	0,86
					20	1,030	4,25	0,86
					25	1,029	3,13	0,88
					28	1,028	2,84	0,88
					30	1,028	2,62	0,88
5	3	0,01	0,01	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,1	17	1,037	24,77	0,76
					20	1,036	21,36	0,77
					23	1,035	19,54	0,78
					26	1,033	16,35	0,80
					29	1,032	13,42	0,81

### 3-3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El sistema de flujo representado en la figura 1, consta de un reservorio de acrílico, el cual está conectado a un tubo de descarga construido en el mismo material.

Sobre este tubo, y a una distancia del tanque suficientemente grande para permitir el desarrollo del perfil de velocidades (12,13), se encuentra la zona de prueba, esta última es solidaria en su parte superior al tubo de descarga.

A continuación de la zona de prueba, se encuentra, fijada por medio de una rosca, la sección de salida del tubo de descarga.

En el final del tubo se encuentra una válvula tipo robinete construida en acrílico, por medio de la cual se fija el caudal de fluido.

El recipiente superior ha sido dotado de un sistema para mantener constante la temperatura del fluido.

La zona de prueba, esquematizada en la figura 2, se construyó de la siguiente manera:

En el interior de un tubo de acrílico de 8 cm. de longitud, se colocaron los electrodos, separados por una pieza anular de acrílico de 5 mm. de largo.

Los electrodos construidos en níquel, también de geometría anular, poseen longitudes tales que permiten mante-

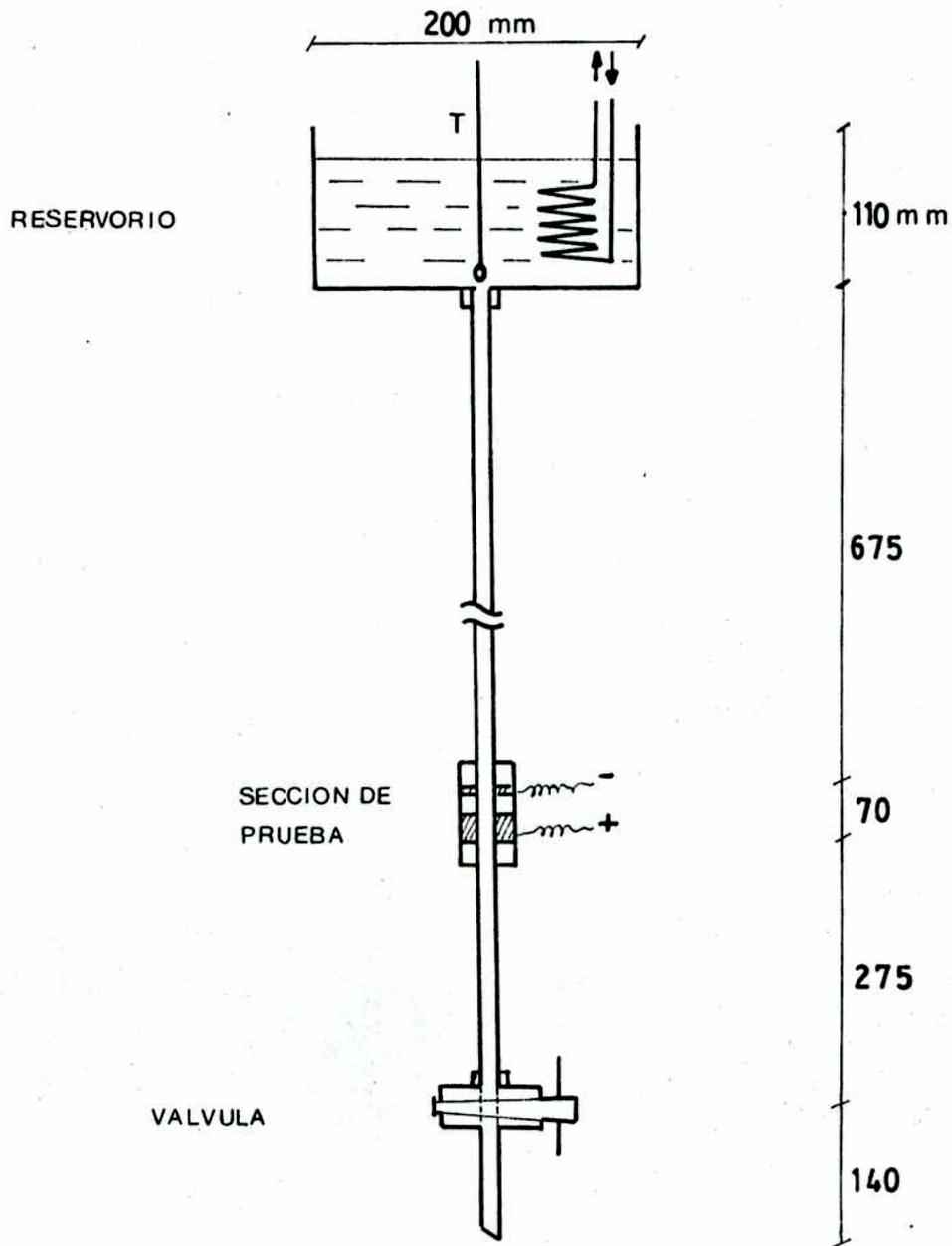


FIG. 1 CELDA DE FLUJO

ner la relación de área anódica a área catódica cerca de 10.

Luego dos piezas preparadas para fijar la zona de prueba al tubo de descarga, fueron ubicadas en los extremos del tubo que contiene los electrodos.

Posteriormente, se practicaron perforaciones en el tubo externo con el fin de inyectar resina epoxi (Araldit D) la cual llenó los intersticios y contribuyó a fijar los electrodos.

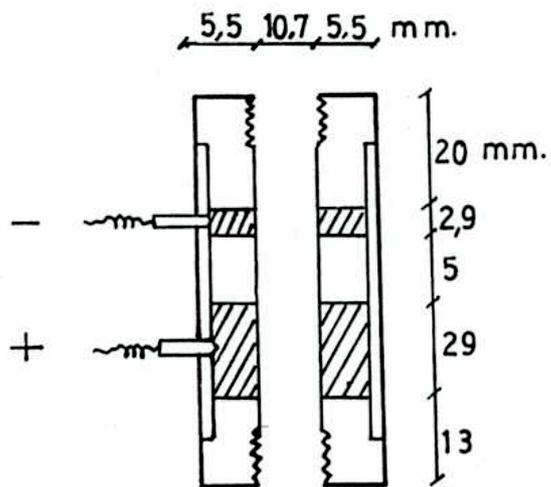
Finalmente se proveyó a la zona de prueba de contactos eléctricos.

#### 3-4 CIRCUITO ELECTRICO

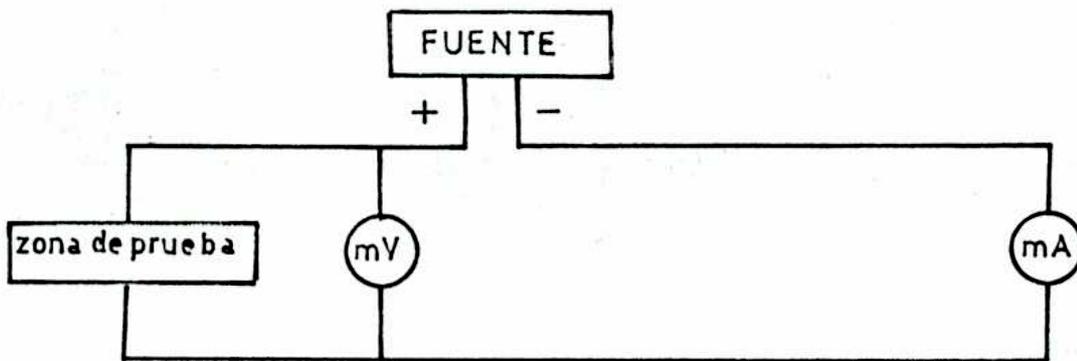
El circuito eléctrico representado en la figura 2, está constituido por una fuente de tensión regulada marca Lambda LH-122 FM por medio de la cual se puede seleccionar la tensión requerida.

La tensión aplicada a los terminales de la zona de prueba es medida por medio de un microvoltímetro electrónico marca Farnell.

La intensidad de corriente se midió con un miliamperímetro Norma clase 0,2 con escala de 3 mA. y 10 ohm de resistencia interna.



ZONA DE PRUEBA



CIRCUITO ELECTRICO

FIG. 2

#### 4- RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### 4-1 COMPORTAMIENTO REOLOGICO

Como se mencionó anteriormente las soluciones 1 y 2 presentan comportamiento Newtoniano, y fueron caracterizadas por su viscosidad dinámica  $\mu$ , y los resultados obtenidos a distintas temperaturas con el viscosímetro Ubbelohde están representados en la tabla 3.1 .

Las soluciones 3 - 4 y 5 fueron estudiadas en un viscosímetro de cono y plato; de las mediciones se obtiene un conjunto de datos compuesto por pares de valores correspondientes a esfuerzo de corte  $\tau_w$  vs. velocidad de corte  $\dot{\gamma}_w$ .

Los valores de  $\tau_w$  fueron graficados versus  $\dot{\gamma}_w$ , ambos en escala logarítmica, ésto se hizo para las tres soluciones a cinco temperaturas distintas; en la figura 3 puede verse el resultado para la solución 5.

Dentro del rango de  $\dot{\gamma}_w$  estudiado se obtienen líneas rectas, y en estas condiciones el fluido puede ser caracterizado por medio del modelo de Ostwald de Waale, comúnmente denominado Ley de la Potencia; hallando fácilmente los parámetros K y n de la ordenada para  $\dot{\gamma}_w = 1$  y la pendiente de dichas rectas, respectivamente.

Los valores de K y n para las tres soluciones a temperaturas entre 17 y 30 °C se encuentran en la tabla 3.1 .

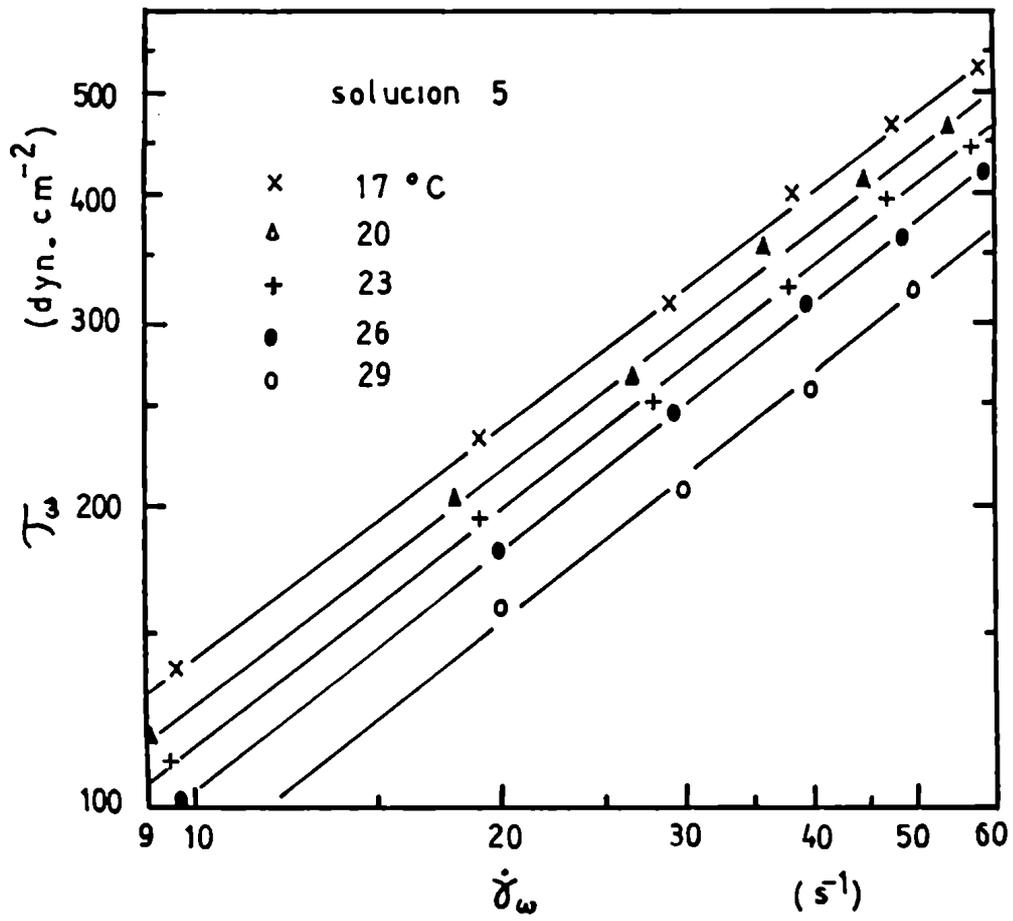


FIG. 3 CURVAS REOLOGICAS

#### 4-2 CURVAS DE POLARIZACION

Las curvas de polarización fueron determinadas con el fluido en movimiento a una velocidad media aproximada de 3 cm/s y a una temperatura de 20 °C.

Variando la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, se midió la corriente circulante por el sistema.

Los resultados se muestran en la figura 4 y del análisis de las curvas se encuentra que una tensión de trabajo de 0,6 Volt asegura que el fenómeno controlante de la transferencia es el difusivo.

#### 4-3 CHEQUEO DEL APARATO

En primer lugar se experimentó con la solución 1 (cuyas constantes físicas, incluyendo la difusividad del ión ferricianuro, fueron determinadas por varios autores) con el objeto de comprobar el buen funcionamiento del equipo.

Se efectuaron mediciones a cinco temperaturas diferentes procediendo de la siguiente manera:

Los electrodos recién pulidos con tela esmeril fina, fueron activados en solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%, con desprendimiento de gases durante 10 minutos y una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Luego se dejaron en agua destilada durante 24 h antes de su uso.

La solución fué termostatzada en el reservorio su-

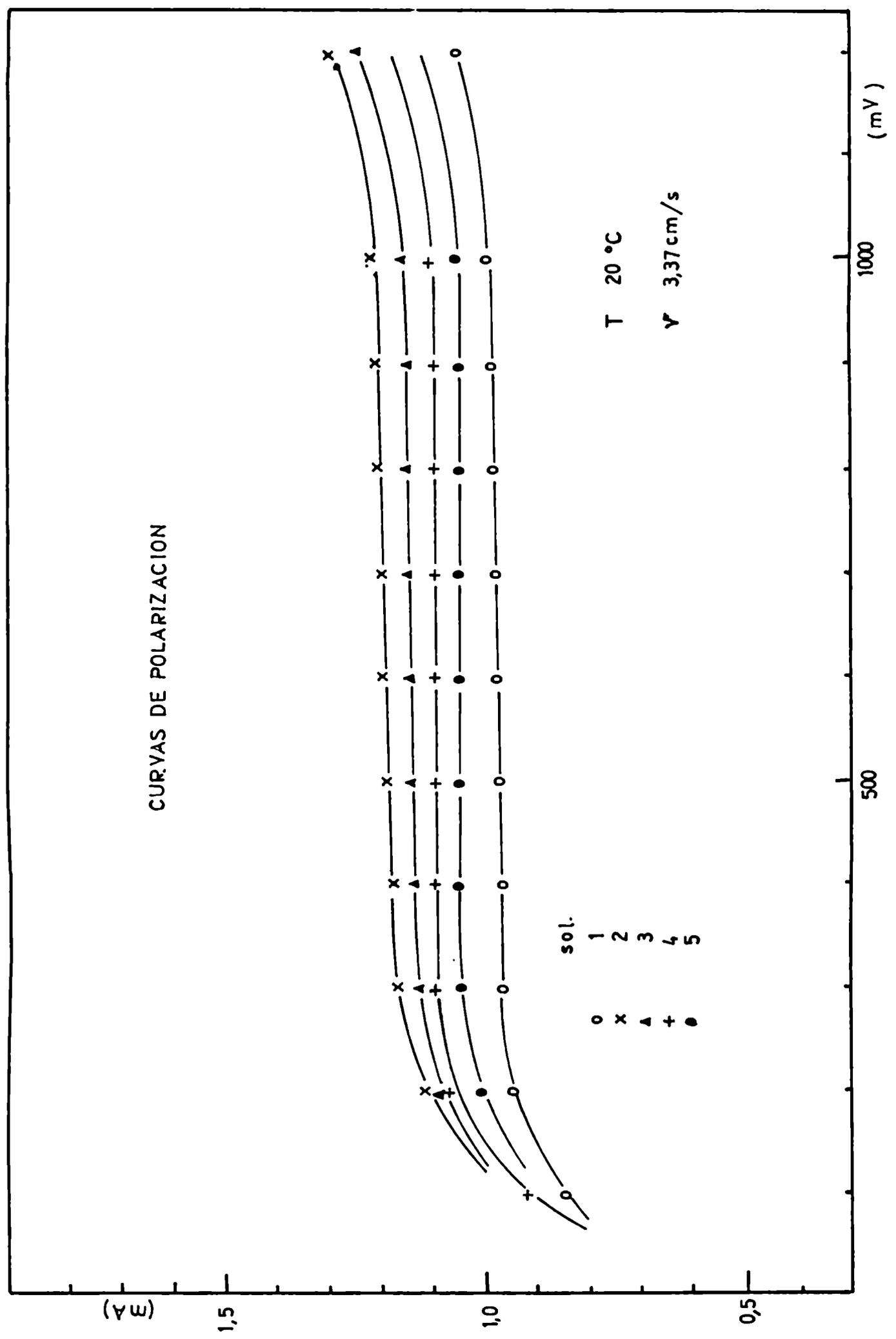


FIG. 4

perior del equipo, se fijó la tensión de trabajo, abriéndose luego el robinete de descarga.

Se esperó el tiempo suficiente para que se estabilizara la lectura del miliamperímetro (tiempo nunca superior a 10") y se procedió a medir el caudal de descarga con probeta y cronómetro.

Para chequear el comportamiento del equipo, los datos experimentales correspondientes a la solución 1 fueron graficados en la forma adimensional  $Sh$  vs.  $Gz$  en la figura 5.

En el cálculo de los adimensionales se utilizaron datos de difusividad reportados por Bazán y Arvia (5), y los coeficientes de transferencia determinados en el presente trabajo.

En el mismo gráfico se ha representado la solución analítica de Leveque, válida para  $Gz$  mayor que 100.

Observando la figura 5 se puede inferir que la concordancia entre los datos experimentales y los predichos por la solución de Leveque es suficientemente buena, teniendo en cuenta los errores correspondientes a las mediciones realizadas.

#### 4-4 DETERMINACION DE LAS DIFUSIVIDADES

De la misma manera descrita en 4-3 se procedió con la solución 2.

Las soluciones 3 -4 y 5 fueron preparadas 24 h antes

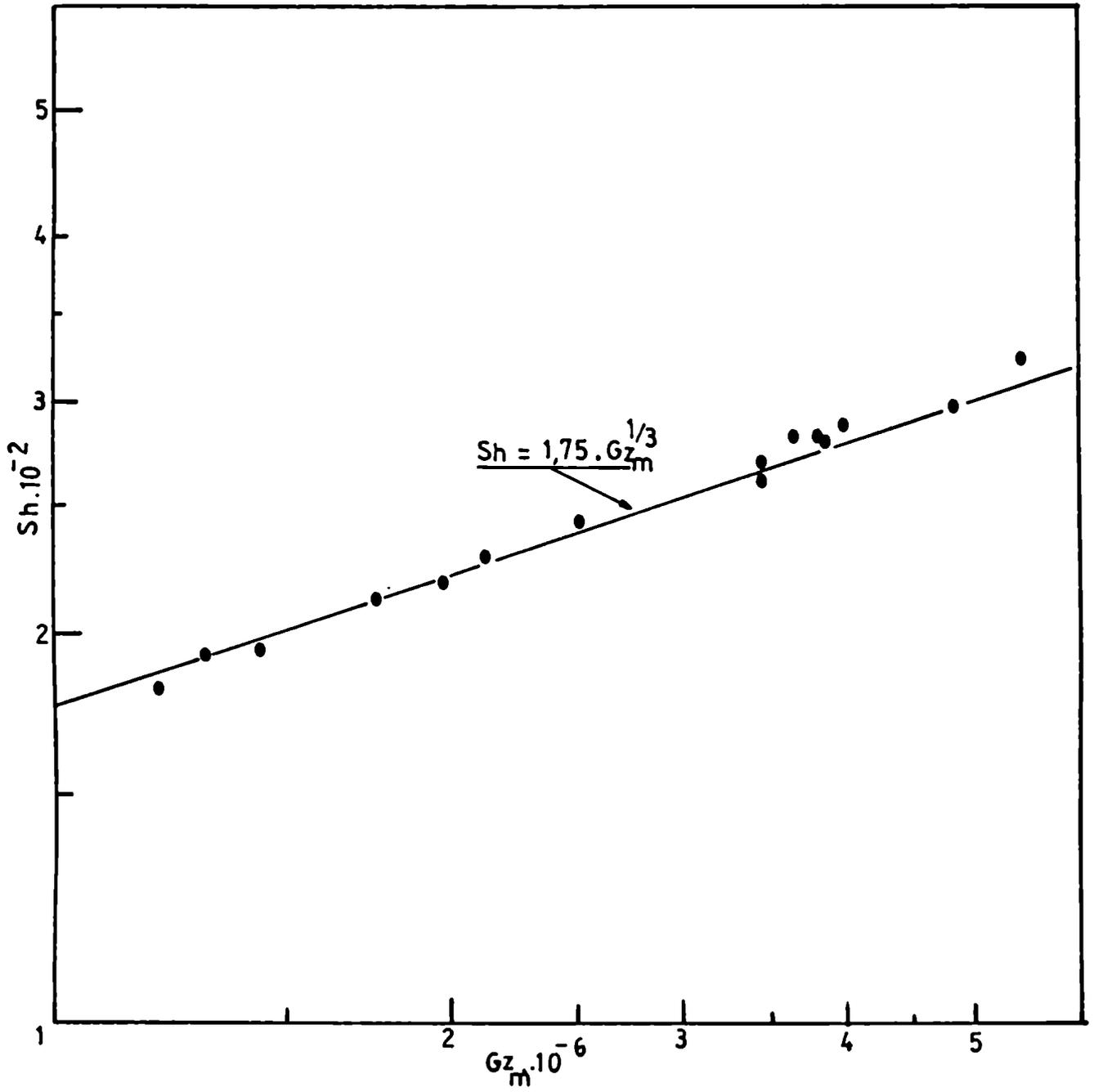


FIG. 5 DATOS EXPERIMENTALES PARA LA SOLUCION 1

de su utilización de la siguiente forma:

Aproximadamente 1,5 lts. de agua destilada se transfirieron a un recipiente con agitador y se le adicionó el electrolito soporte.

Cuando éste se hubo disuelto, se agregó la CMC en forma de fina lluvia de modo que no agrumase.

El ferri-ferrocianuro de potasio fué disuelto en un matraz aforado de 2 lt., en una alícuota de agua destilada menor de 500 ml.

Una vez que se hubo agregado la solución que contiene el electrolito soporte y la CMC, el matraz fué llevado a volúmen con agua destilada.

Antes de proceder a la experiencia, las soluciones fueron agitadas para evitar cualquier problema de inhomogeneidad.

De cada corrida se obtuvieron por lo menos cinco pares de valores intensidad de corriente-velocidad del fluido.

Los datos fueron representados en la forma intensidad límite vs. velocidad a la potencia  $1/3$ , obteniéndose rectas que pasan por el origen, las que se pueden observar para  $T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la figura 6.

Para el cálculo de difusividades se utilizó la pendiente media, calculada como el promedio de los valores

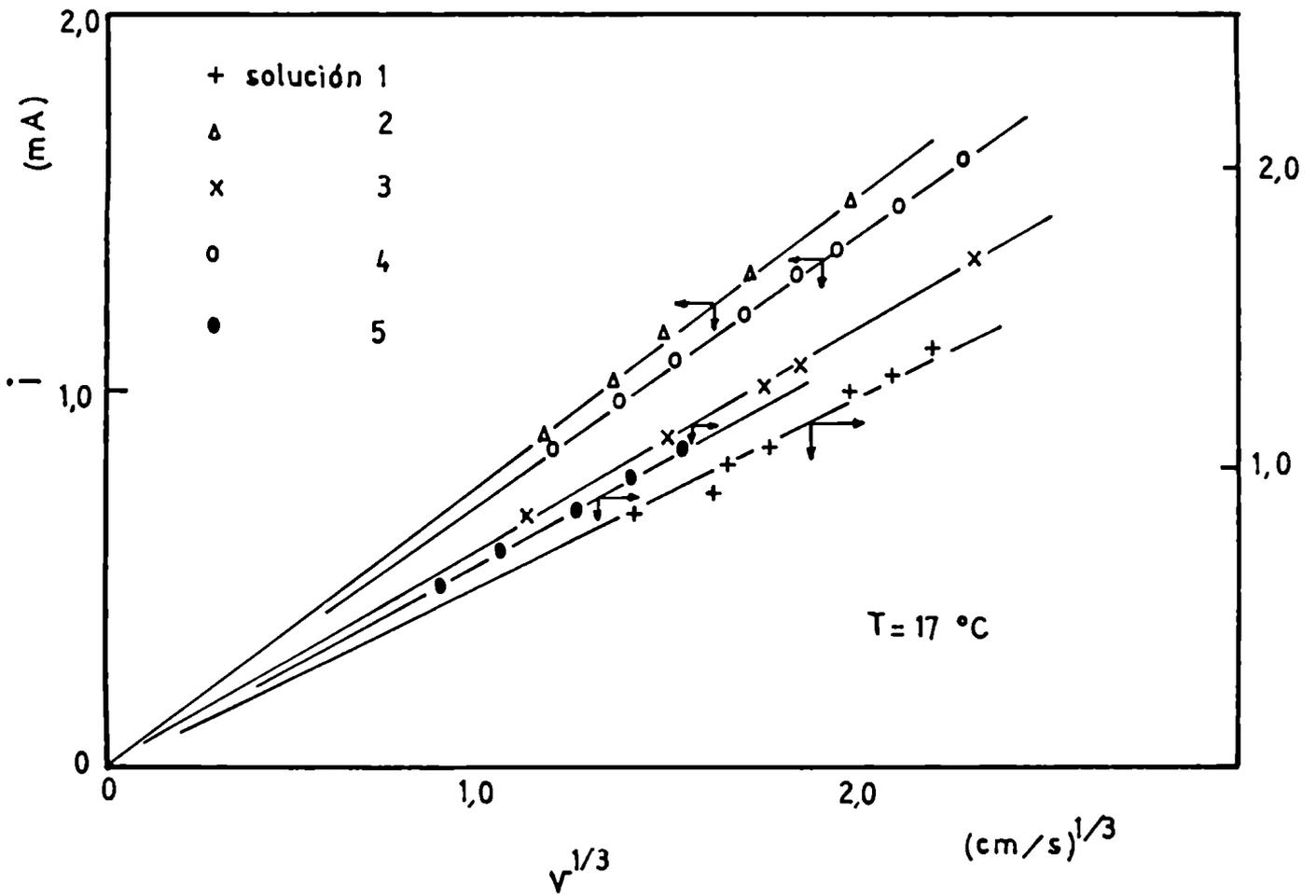


FIG. 6 VARIACION DE LA INTENSIDAD LIMITE CON LA VELOCIDAD DEL FLUIDO.

$i / v^{1/3}$  calculados en cada punto experimental.

Los resultados obtenidos para todas las soluciones a varias temperaturas se encuentran en la tabla 4.1 .

TABLA 4.1 DIFUSIVIDADES DEL ION FERRICIANURO

Sol.	T (°C)	$i/v^{1/3}$ (mA.s <sup>1/3</sup> .cm <sup>-1/3</sup> )	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	17	0,622	4,62
	20	0,655	5,00
	23	0,680	5,28
	26	0,705	5,57
	29	0,747	6,08
2	17	0,760	6,20
	20	0,794	6,65
	23	0,833	7,16
	26	0,868	7,61
	29	0,912	8,20
3	17	0,731	5,89
	20	0,767	6,33
	23	0,792	6,64
4	17	0,711	5,55
	20	0,734	5,82
	25	0,789	6,48
	28	0,808	6,72
	30	0,837	7,08
5	17	0,689	5,18
	20	0,708	5,41
	23	0,735	5,72
	26	0,767	6,12
	29	0,793	6,46

## 5- DISCUSION

### 5-1 ANALISIS DE ERRORES

La expresión por medio de la cual se determina la difusividad es la ecuación 2.4.1, la cual puede ser escrita como:

$$Q = \frac{2.58 \cdot 10^{-9} \cdot i^{3/2} \cdot t^{1/2}}{vol^{1/2} \cdot C_0^{3/2} \cdot L \cdot ((3n+1)/4n)^{1/2}} \quad 5.1.1$$

Para determinar el error resultante en el cálculo de la difusividad, se aplicó propagación de errores.

$$\Delta Q = \left| \frac{\partial Q}{\partial i} \right| \Delta i + \left| \frac{\partial Q}{\partial t} \right| \Delta t + \left| \frac{\partial Q}{\partial vol} \right| \Delta vol + \left| \frac{\partial Q}{\partial C_0} \right| \Delta C_0 + \left| \frac{\partial Q}{\partial L} \right| \Delta L + \left| \frac{\partial Q}{\partial n} \right| \Delta n$$

Para ésto, es necesario determinar el valor absoluto de la derivadas en los valores medios de las variables involucradas, los cuales se encuentran en la tabla 5.1 .

En la misma tabla están los valores de los errores de las variables que intervienen en la determinación de la difusividad, los cuales han sido estimados en función del método de medición utilizado y del proceso de cálculo aplicado en cada caso.

De todo esto se obtiene que el valor del error absoluto de la difusividad es:

$$\Delta Q = 2,36 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Si consideramos que el valor promedio de las difusividades medidas está alrededor de  $6,4 \cdot 10^{-6}$  el error porcen-

TABLA 5.1 VALORES MEDIOS Y ERRORES ABSOLUTOS DE LAS VARIABLES MEDIDAS.

Variable (X)	Valor medio	$\Delta X$	Método de medición
i (A)	$10^{-3}$	$10^{-5}$	miliamperímetro
vol (cm <sup>3</sup> )	40	0,5	probeta al ml.
C <sub>0</sub> (mol/cm <sup>3</sup> )	$10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	balanza al 0,1 mg y matraz aforado de 2 lt.
L (cm)	0,3	0,005	calibre
t (s)	10	0,01	cronómetro
n	0,8	0,08	viscosímetro rotacional pendiente máxima y min.

TABLA 5.2 MAGNITUD DE LAS DERIVADAS EN LOS VALORES MEDIOS DE LAS VARIABLES.

X	$\left  \frac{\partial D}{\partial X} \right $
i	$=6,2 \cdot 10^{-3}$
vol	$=5,2 \cdot 10^{-6}$
C <sub>0</sub>	$=6,3 \cdot 10^{-1}$
L	$=1,4 \cdot 10^{-5}$
t	$=2,1 \cdot 10^{-7}$
n	$=7,6 \cdot 10^{-7}$

tual en las mismas será:

$$\epsilon_{r_2} = (2,36 \cdot 10^{-7} / 6,4 \cdot 10^{-6}) \cdot 100 = 3,5 \%$$

Lo cual se puede considerar un error razonable teniendo en cuenta la posterior aplicación de los valores de difusividad obtenidos.

#### 5-2 CONSIDERACIONES SOBRE LA APLICACION DE LA LEY DE EINSTEIN-STOKES A FLUIDOS VISCOSOS.

Para soluciones con comportamiento Newtoniano se encontró (5) que en rangos limitados de temperatura el grupo  $(\mathcal{Q} \cdot K/T)$ , conocido como la relación de Einstein-Stokes es aproximadamente constante.

La tabla 5.3 muestra los valores de dicha relación para la solución 1, juntamente con los datos publicados para el mismo sistema y que fueron obtenidos con electrodo de disco rotatorio (5).

De esto y de lo visto en 4-3, se observa la buena concordancia entre los valores de  $\mathcal{Q}$  obtenidos con sistemas geoméricamente distintos.

Este método de correlación de difusividades fué aplicado con éxito a la solución 2 y sus resultados están en la tabla 5.3.

Para las soluciones no-Newtonianas se intentó definir una relación similar, reemplazando la viscosidad por el índice de consistencia  $K$  correspondiente a la ley de la

potencia.

El resultado fué que la relación  $D.K/T$  no es constante en el rango de temperatura analizado.

Para explicar ésto se estudió la variación de  $D$  y  $K$  con la temperatura.

Las figuras 7 y 8 muestran que  $D$  y  $K$  siguen una ley tipo Arrhenius, y las energías de activación para ambas, difusión ( $E_D$ ) y viscosidad o consistencia ( $E_K$ ), fueron calculadas y se hallan listadas en la tabla 5.3 .

Bazón et.al.(5) sugieren que la relación de Einstein-Stokes será constante para aquellos sistemas donde las energías de activación para la difusión y la viscosidad siguen la misma dependencia cuando la viscosidad del fluido aumenta.

Tal afirmación es posible visualizarla con el siguiente razonamiento.

Si aceptamos el comportamiento tipo Arrhenius para  $D$  y  $K$  tendremos:

$$D.K = D_0.K_0 \cdot \exp -(E_D - E_K)/RT \quad 5.2.1$$

$$D.K = D_0.K_0 \cdot \exp -E/RT \quad 5.2.2$$

La parte exponencial de la función se puede desarrollar en series de Taylor en el rango de temperaturas de trabajo ( $T_1$  a  $T_2$ ) tomando como punto de desarrollo  $T_0$  a la media aritmética de  $T_1$  y  $T_2$ , y la exactitud de la aproximación

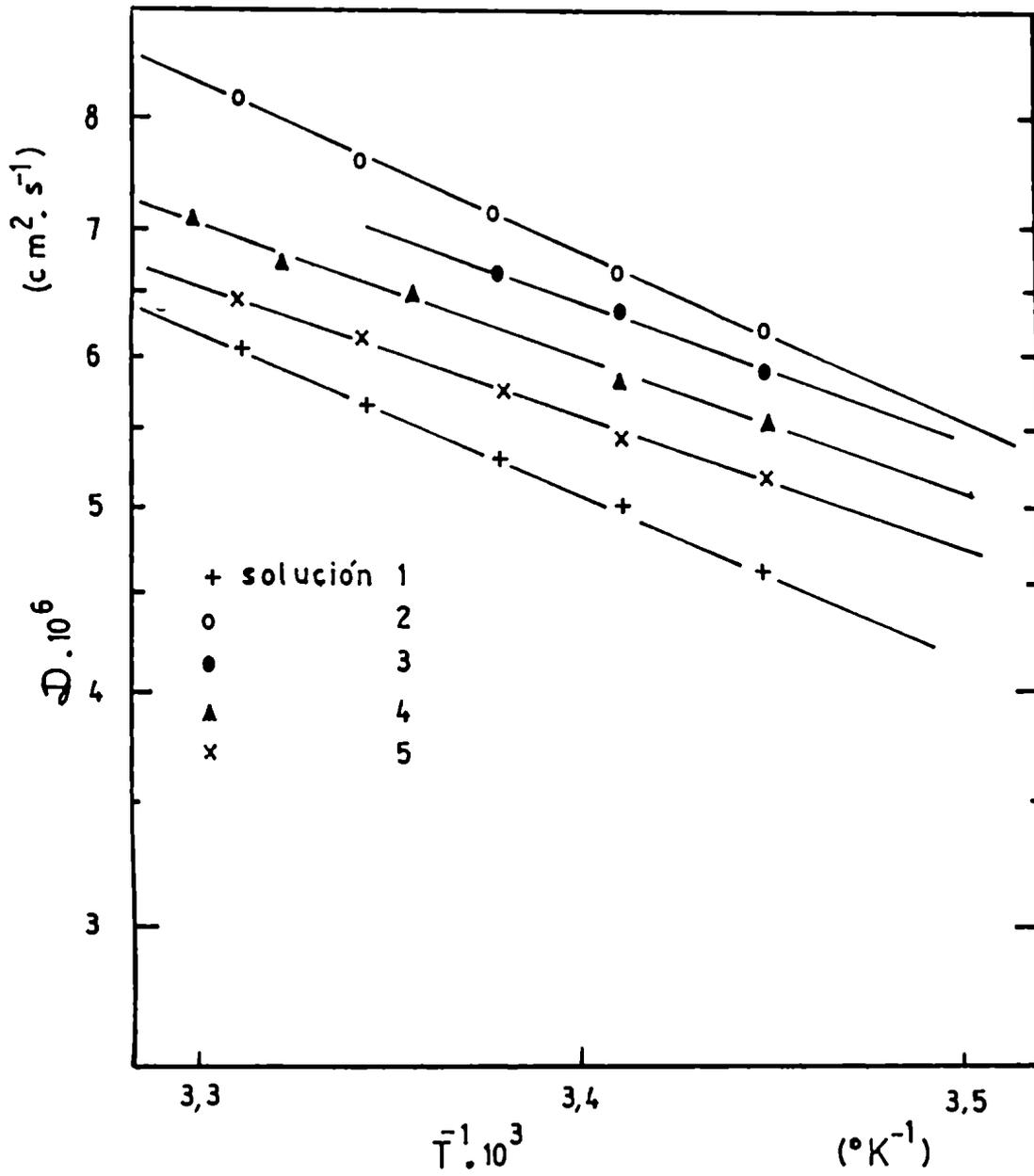


FIG 7 CURVAS DE ARRHENIUS PARA LA DIFUSIVIDAD.

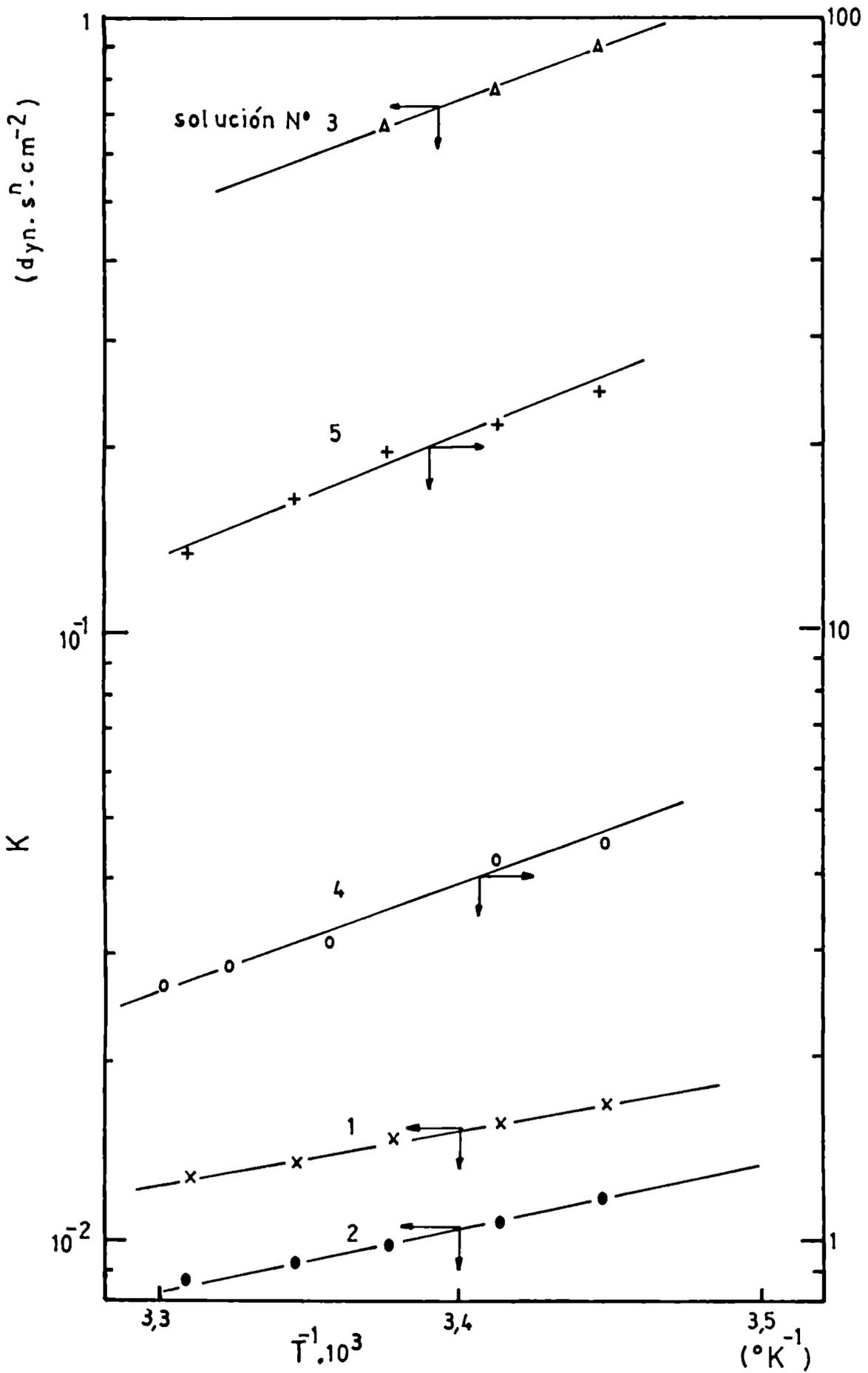


FIG. 8 CURVAS DE ARRHENIUS PARA LA VISCOSIDAD.

TABLA 5.3 CONSTANTES DE EINSTEIN-STOKES Y MAGNITUDES RELACIONADAS.

sol.	T °C	E <sub>D</sub> $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	E <sub>K</sub> $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	(QK/T).10 <sup>10</sup> $\frac{\text{din.s}^{n-1}}{\text{°K}}$	(QK/T).10 <sup>10</sup> (ref.5) $\frac{\text{din.s}^{n-1}}{\text{°K}}$	ε <sub>r</sub> %
	17			2,64		
	20			2,64		
1	23	3760	3626	2,61	2,54	-4,6
	26			2,52		
	29			2,59		
	17			2,48		
	20			2,44		
2	23	4032	4073	2,41	--	-4,9
	26			2,38		
	29			2,36		
	17			180		
3	20	3420	7300	163	--	--
	23			150		
	17			882		
	20			844		
4	25	3287	8246	680	--	-36
	28			634		
	30			612		
	17			4424		
	20			3942		
5	23	3330	8760	3775	--	-42,6
	26			3346		
	29			2870		

va a estar dada por el número de términos que posea la serie antedicha.

El número de términos a utilizar para que la función sea aproximada dentro del 1% de error está relacionado con los valores de  $T_1$ ,  $T_2$  y  $E$ .

Se encontró que para  $T_1=290^\circ\text{K}$  y  $T_2=310^\circ\text{K}$  la función es bien aproximada con dos términos para  $-3000 < E < 3000$ , necesitándose tres términos para valores de  $E$  que cumplen con  $-3000 > E > 3000$ .

Con lo cual la expresión 5.2.2 queda:

$$Q.K = Q_0.K_0 \cdot \exp(-E/RT_0) \cdot (1 - (E/RT_0) + (E/RT_0)^2 T) \quad 5.2.3$$

para  $-3000 < E < 3000$ , y:

$$Q.K = Q_0.K_0 \exp(-E/RT_0) (1 - (E/RT_0) + (E/RT_0)^2 T + (E/RT_0)^3 \dots \\ \dots ((E/2RT_0) - 1)(T - T_0)^2) \quad 5.2.4$$

para  $-3000 > E > 3000$ .

Se eligió este intervalo de temperaturas por ser el más usual en este tipo de trabajos.

Observando las expresiones 5.2.3 y 5.2.4 se nota que en ambos casos el grupo  $(Q.K/T)$  es función de la temperatura.

Si definimos ahora:

$$\xi_r = ((QK/T)_{T_2} - (QK/T)_{T_1}) / (QK/T)_{T_0} \quad 5.2.5$$

como expresión de la desviación de la constante de Einstein-Stokes, obtendremos dos ecuaciones distintas para  $\xi_r$  depen-

diendo del valor de E.

$$\mathcal{E}_r = (1 - (E/RT_0)) \cdot ((T_0/T_2) - (T_0/T_1)) \quad 5.2.6$$

para  $-3000 < E < 3000$ , y:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_r = & (1 - (E/RT_0)) \cdot ((T_0/T_2) - (T_0/T_1)) + \frac{E}{RT_0^2} \left( \frac{E}{2RT_0} - 1 \right) \dots\dots\dots \\ & \dots\dots \left( \frac{(T_2 - T_0)^2}{T_2} - \frac{(T_1 - T_0)^2}{T_1} \right) \quad 5.2.7 \end{aligned}$$

para  $-3000 > E > 3000$ . Siendo válidas ambas para la condición;

$$290 \leq T_1 < T_2 \leq 310$$

En la figura 9 se han representado graficamente los valores de  $\mathcal{E}_r$  vs. E para dos valores de  $T_2$  distintos.

Es de notar que la magnitud del error aumenta cuando aumenta la diferencia entre  $T_1$  y  $T_2$ , así como cuando el valor de E se aleja en ambas direcciones del valor  $RT_0$ .

Sobre el mismo gráfico se representaron los valores experimentales, los cuales no concuerdan exactamente con los predichos debido a la desviación que se observa en Q y K de la ley de Arrhenius, por medio de cuya aproximación se han calculado las energías de activación respectivas.

### 5-3 VENTAJAS DEL METODO DESDE EL PUNTO DE VISTA REOLOGICO

Según lo visto anteriormente, el cálculo de la difusividad del ión implica el conocimiento del parámetro

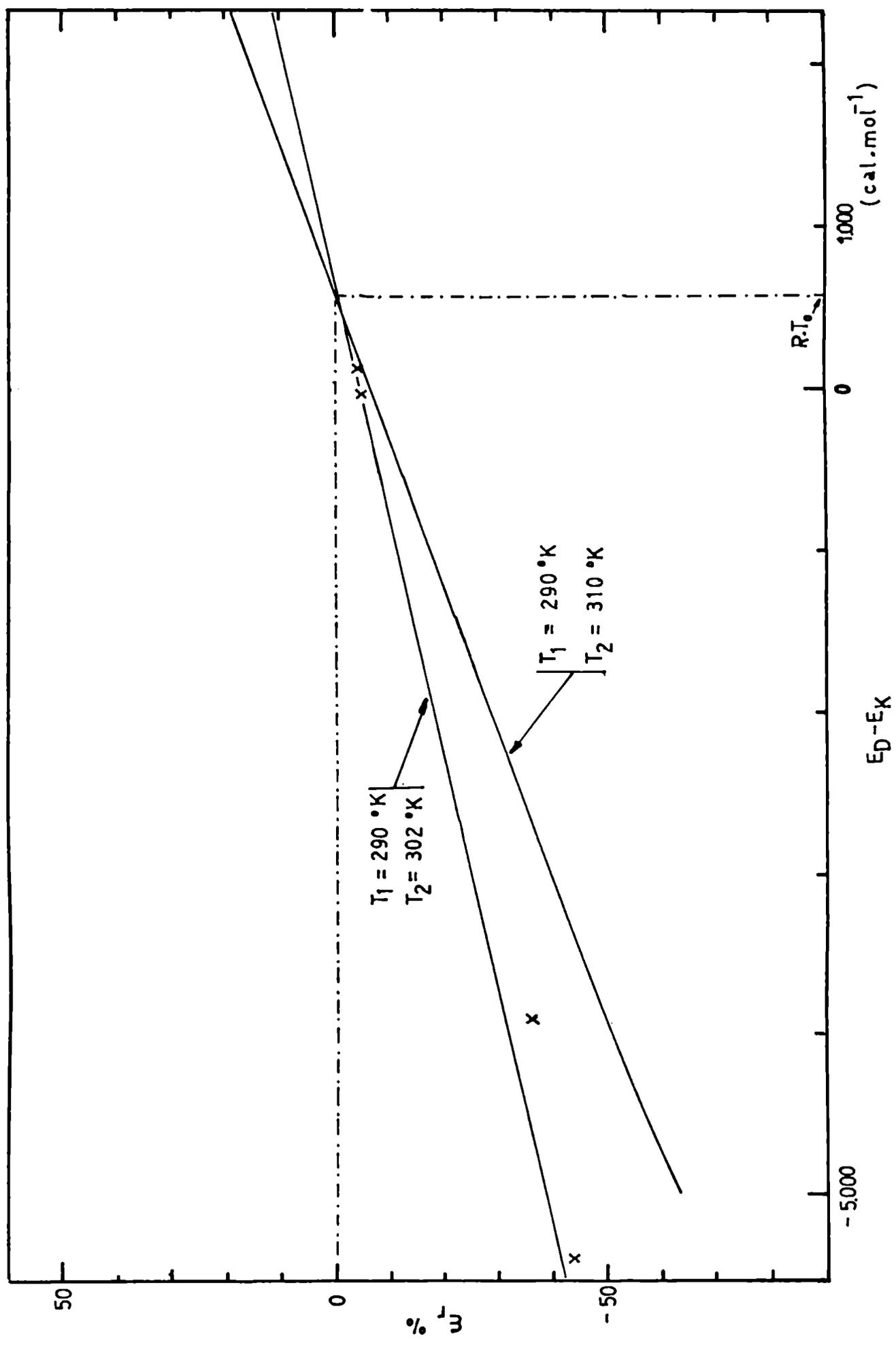


FIG. 9 ERROR EN LA CONSTANTE DE EINSTEIN-STOKES

reológico  $n'$ ; el cual coincide con el índice de flujo  $n$  correspondiente al modelo de la ley de la potencia en el caso de que la relación  $\ln \tau_w$  vs.  $\ln \dot{\gamma}_w$  sea lineal.

Es preciso hacer notar que para evaluar  $n'$  no es necesario recurrir a ningún modelo reológico, pues por definición:

$$n' = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln (8v/d)} \quad 5.3.1$$

es decir la pendiente de la recta tangente a la curva  $\ln \tau_w$  vs.  $\ln(8v/d)$ .

Dicha curva es posible determinarla con un sencillo viscosímetro capilar obteniendo datos de  $\Delta P$  y  $v$ .

En el caso de que dicha gráfica no sea una recta,  $n'$  será una función de la velocidad de corte, lo que hay que tener en cuenta para utilizar la expresión de cálculo de las difusividades.

**CAPITULO I**

ANALISIS DE LOS DATOS DE LA ENCUESTA DE LA ECONOMIA DE LA ZONA DE LA SIERRA DE LA NEBLINA  
DE LA SIERRA DE LA NEBLINA DE LA SIERRA DE LA NEBLINA DE LA SIERRA DE LA NEBLINA

## 1- ANTECEDENTES

El estudio del fenómeno de la fluidización se ha visto representado hasta el presente por una diversidad de trabajos, los cuales debido a la no existencia de teorías, así como la particularidad de las condiciones en que se realizaron las experiencias, llevan a conclusiones que carecen de generalidad.

La mayoría de los trabajos apuntan a la fluidización sólido-gas, debido a que las primeras aplicaciones industriales se realizaron en estos sistemas.

En general se han estudiado con intensidad los aspectos fluidodinámicos, así como la transferencia de calor y materia fluido-partícula.

Entre los trabajos fundamentales en este campo se puede citar el de Richardson y Zaki (16), que estudiaron el comportamiento del lecho frente a variaciones en la velocidad del fluido.

Wilhelm y Kwauk (17), trataron de encontrar un criterio para diferenciar la fluidización particularizada de la agregativa, tan común esta última en sistemas sólido-gas.

Estos temas fueron extendidos por Davidson y Harrison (18), quienes mostraron que la fluidización tiende a ser homogénea al reducirse la diferencia de densidad entre el sólido y el fluido, al aumentar la viscosidad del fluido y al

aumentar la relación de diámetro del tubo a diámetro de partícula.

Los estudios de transferencia de materia entre el fluido y una superficie sumergida en el lecho, pueden resumirse como sigue:

King (19) realizó un trabajo en el que determinó coeficientes de transferencia de materia entre la pared de un tubo, (parte de la cual estaba construida con ácido cinámico) y un líquido en el que se disolvía dicho ácido en presencia de un lecho fluidizado. El fluido utilizado era agua y el sólido a fluidizar esferas de vidrio de 0,108 cm de diámetro.

Durante la experiencia se notó que se formaban imperfecciones sobre la superficie de transferencia que pudieron afectar los resultados. Posteriormente el mismo autor realizó un trabajo equivalente utilizando la técnica electroquímica(23).

El trabajo siguiente corresponde a Jottrand y Grunhard (11), quienes midieron coeficientes de transferencia de materia mediante la técnica electroquímica, a un valor de número de Schmidt de 1440; la transferencia ocurría entre una lámina plana de 2x3 cm sumergida en el lecho fluidizado y el fluido.

Se varió la posición de la lámina ubicándola a tres distintas alturas medidas desde el distribuidor, correlacio-

nándose los valores obtenidos a 2 cm. del mismo.

El diámetro del lecho era de 7,75 cm. y como sólido a fluidizar se utilizaron tres tamaños de arena (0,078; 0,039; y 0,022 cm.).

Los resultados muestran que el coeficiente de transferencia aumenta cuando aumenta el diámetro de partícula, y la porosidad a la cual se alcanza el máximo valor de dicho coeficiente decrece suavemente cuando el tamaño de partícula aumenta.

Un tercer trabajo debido a Rao et.al.(20) trata la transferencia entre la pared interna de una sección anular y el fluido, utilizando la reacción de oxidación del ión ferrocianuro sobre un electrodo de níquel.

Las experiencias fueron realizadas con un valor de  $Sc$  de 1050. Las partículas fluidizadas fueron esferas de vidrio o arena de distintos tamaños.

Estos autores encontraron que el coeficiente aumentaba con el tamaño de partícula para una dada porosidad. Así mismo al variar la porosidad el coeficiente alcanza un valor máximo a una porosidad de 0,55 permaneciendo constante a porosidades menores.

Un trabajo similar fué llevado a cabo por Krishna et. al. (21) en el mismo equipo, los resultados fueron prácticamente los mismos.

En otro trabajo realizado por Coeuret et.al.(22), se midieron coeficientes de transferencia a número de Schmidt 1230, entre un cilindro sumergido en el lecho y el fluido.

El cilindro usado como electrodo fué construido en níquel con un diámetro de 0,5 cm. y 2 cm. de alto; y se lo ubicó axialmente en el lecho.

Los materiales fluidizados fueron esferas de vidrio de diferentes diámetros.

También se utilizaron otros diseños de electrodo con el objeto de estudiar las variaciones de porosidad en el lecho. Del trabajo se puede concluir:

- La porosidad a la cual el coeficiente de transferencia es máximo, disminuye a medida que el tamaño de partícula crece.
- La porosidad es constante a lo largo del lecho, salvo en la parte extrema superior y extrema inferior del mismo.
- La transferencia de materia para una dada porosidad crece con el diámetro de partícula.

Un posterior trabajo fué realizado por King y Smith (23) quienes fijaron el número de Schmidt en 1002.

Se estudió la transferencia entre el fluido y la pared de un recipiente cilíndrico utilizando como elemento a fluidizar partículas esféricas de vidrio de 0,109 cm. de diámetro.

Sobre la pared del cilindro se ubicaron electrodos de distinta longitud, y se correlacionaron los resultados obtenidos con sólo uno de ellos.

Los resultados fueron comparados con los de Wasmund(24) sobre transferencia de calor realizado en un equipo de iguales características, llegando a la conclusión que debido a la gran diferencia entre los valores de los números de Schmidt y Prandtl con que se trabajó, no se podía encontrar una analogía.

Carbín y Gabe (25) utilizaron la técnica electroquímica para medir coeficientes de transferencia fluido-pared; utilizaron como zona activa un electrodo cilíndrico colocado axialmente en el lecho. El diámetro del electrodo era 0,6 cm. y su longitud 1,1 cm.

Los resultados fueron correlacionados de la forma  $J_D \cdot \xi$  vs.  $Re_p / (1 - \epsilon)$ , obteniendo concordancia con los datos de Coeuret pero diferencias apreciables con respecto a otros autores.

Estas diferencias fueron atribuidas a las distintas geometrías así como al rango de diámetro de partícula ensayado.

Un posterior trabajo presentado por Coeuret y Le Goff (26), analiza la transferencia de materia fluido-pared en un cilindro sumergido en un lecho fluidizado, por medio de la

técnica electroquímica.

Se varió el tamaño de las esferas de vidrio utilizadas y también la viscosidad del fluido por agregado de Carboximetilcelulosa a las soluciones.

El rango cubierto para el número de Schmidt es de todos modos muy estrecho (1000 a 3000).

Así mismo se compararon los resultados obtenidos con los de otros autores por medio de su representación en la forma  $J_D \cdot \xi$  vs.  $Re_p/(1-\xi)$ ; encontrándose importantes diferencias entre las correlaciones logradas hasta el presente.

Posteriormente, Xifra y Böhm (27) estudiaron la dependencia del coeficiente de transferencia con la longitud de electrodo, la porosidad y el diámetro de partícula, fijando el número de Schmidt en 1295.

También se determinó la longitud de entrada hidrodinámica.

Se obtuvo una buena correlación de los resultados en la forma  $J_D$  vs.  $Re_p/(1-\xi)$ , encontrando dos zonas en dicho gráfico, teniendo lugar la transición cuando cambiaba la fluidización de particularizada a agregativa, dicho cambio se cuantificó en base al valor del número de Froude.

Smith y King (28) realizaron un trabajo en el que se estudió la transferencia de materia desde un fluido a la pared de un tubo, dentro del cual se encuentra un lecho fluidizado

de partículas no conductoras.

Los datos fueron correlacionados en la forma  $U_D \cdot \xi$  vs.  $Re_p / (1 - \xi)$  y comparados con otros autores.

Las diferencias halladas fueron atribuidas a los efectos de pared así como al hecho de que los coeficientes del citado trabajo fueron medidos fuera de la longitud de entrada de materia.

En vista de lo expuesto, se aprecia que pocos trabajos han puesto énfasis en la determinación de la influencia del número de Schmidt sobre la transferencia de materia en lechos fluidizados, no encontrándose tampoco referencias acerca de lechos fluidizados con líquidos de comportamiento reológico no-Newtoniano; que como se mencionara es el objeto del estudio desarrollado en el presente capítulo.

## 2- PARTE EXPERIMENTAL

### 2-1 METODO DE DETERMINACION DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA

Se utilizó el método electroquímico, cuyas características fueron descriptas en el capítulo I.

Se trabajó en condiciones de polarización, a potenciales elegidos en base al estudio de las curvas de corriente-potencial.

### 2-2 PROPIEDADES DE LOS ELECTROLITOS UTILIZADOS

En todas las experiencias se utilizó como sistema de reacción el par  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  --  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ , en solución acuosa, a la que se adicionó una mezcla de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{HNa}$  como electrolito soporte.

La causa de no usar  $\text{HONa}$  como electrolito soporte, es que dado el objeto del trabajo, varias soluciones fueron adicionadas con CMC para variar su viscosidad, pero se encontró que el  $\text{HONa}$  en solución degrada al polímero debido a su alta basicidad.

En algunos casos, para modificar convenientemente las condiciones reológicas del fluido, se varió también la temperatura.

La calidad de las drogas utilizadas es:

$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  -  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  Puro para análisis.

$\text{CO}_3\text{Na}_2$  -  $\text{CO}_3\text{HNa}$  Puro.

CMC

Comercial marca Rosenco para las soluciones denominadas RC y pura marca BDH de baja viscosidad para las soluciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>.

La viscosidad de las soluciones Newtonianas fué determinada con un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, mientras que el comportamiento reológico de las no-Newtonianas se estudió con un viscosímetro rotacional de cono y plato marca Ferranti Shirley.

La densidad de las soluciones fué medida con una balanza de Mohr.

La difusividad del ión ferricianuro fué medida con la celda de flujo descrita en el capítulo I.

Todas las soluciones tienen una concentración 0,01 M en ferricianuro de potasio, siendo el ferrocianuro de potasio equimolar con el primero.

Las soluciones BC así como todas las RC tienen concentración 0,4 M tanto en CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> como en CO<sub>3</sub>HNa ; las soluciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> son de concentración 0,1 M en CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> y de igual concentración en CO<sub>3</sub>HNa.

La tabla 2.1 muestra la composición en CMC de todas las soluciones y sus propiedades relevantes.

En todos los casos las soluciones fueron preparadas 24 horas antes de su uso, siendo saturadas con nitrógeno libre de oxígeno.

Las soluciones que contenían CMC fueron agitadas antes de su uso para evitar problemas de coagulación.

Las propiedades físicas fueron determinadas inmediatamente después de las corridas.

TABLA 2.1 PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES

sol.	CMC %	$K \cdot 10^2 \frac{\text{din. s}^n}{\text{cm}^2}$	n	$Q \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\rho \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	T °C
BC	--	1,167	1	6,07	1,060	25
RC03	0,30	2,007	1	6,98	1,097	25
RC06	0,60	3,712	1	7,66	1,100	25
RC075	0,75	6,314	1	7,70	1,106	25
RC09	0,90	11,67	1	8,46	1,108	25
RC12	1,20	22,36	1	9,32	1,113	25
RC135	1,35	26,36	1	7,28	1,115	20
RC2	2,00	487,00	0,68	11,25	1,120	21
C1	1,00	75,50	0,885	6,33	1,025	20
C2	2,00	313,08	0,880	6,46	1,029	25

### 2-3 DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo utilizado está compuesto por una columna de sección anular (A), y un sistema de circulación de fluidos cuyo diagrama puede verse en la figura 10.

El tanque depósito (B), está construido en acrílico y tiene una capacidad de ocho litros, el mismo posee un sistema de termoregulación (E) que mantiene la temperatura del

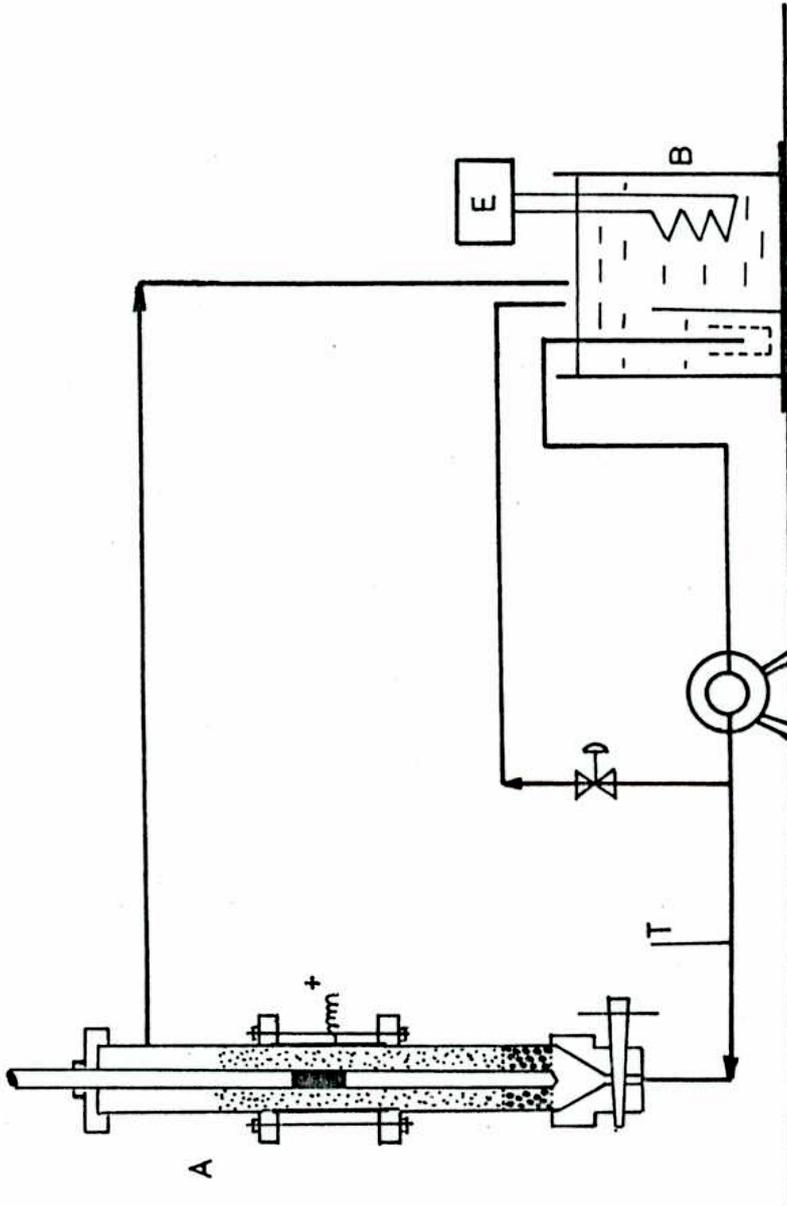


FIG.10 ESQEMA DEL EQUIPO

fluido con una variación de 0,5 °C.

Se utilizaron cañerías flexibles de PVC de 5/8" de diámetro interno, las válvulas son de tipo robinete y fueron contruidos en acrílico.

La bomba es de tipo rotativo con carcasa plástica marca Salco modelo Fleximpeller JA-2Ba, con rodete flexible; y está accionada por un motor de 1/4 HP, con un caudal máximo de 550 l/h contra una columna de 10m de agua.

La columna está representada en la figura 11; está realizada en su parte externa con tubo de acrílico de 5,08 cm. de diámetro interno, parte de cuya pared fué sustituida por un caño de cobre niquelado de igual diámetro interno, que cumple las funciones de ánodo.

La parte central de la columna está constituida por una barra de acrílico de 1,6 cm. de diámetro, la cuál contiene el sector de prueba.

Esta se ubica en forma concéntrica con el tubo externo por medio de guías en los extremos de la columna.

El sector de prueba, representado en la figura 12, está constituido por cinco electrodos de distinta longitud, los cuales fueron montados sobre un vástago con canales longitudinales por donde pasan los conductores de conexión.

Los electrodos se colocaron uno a continuación de otro, separados por una fina capa de resina epoxi de aproximadamen-

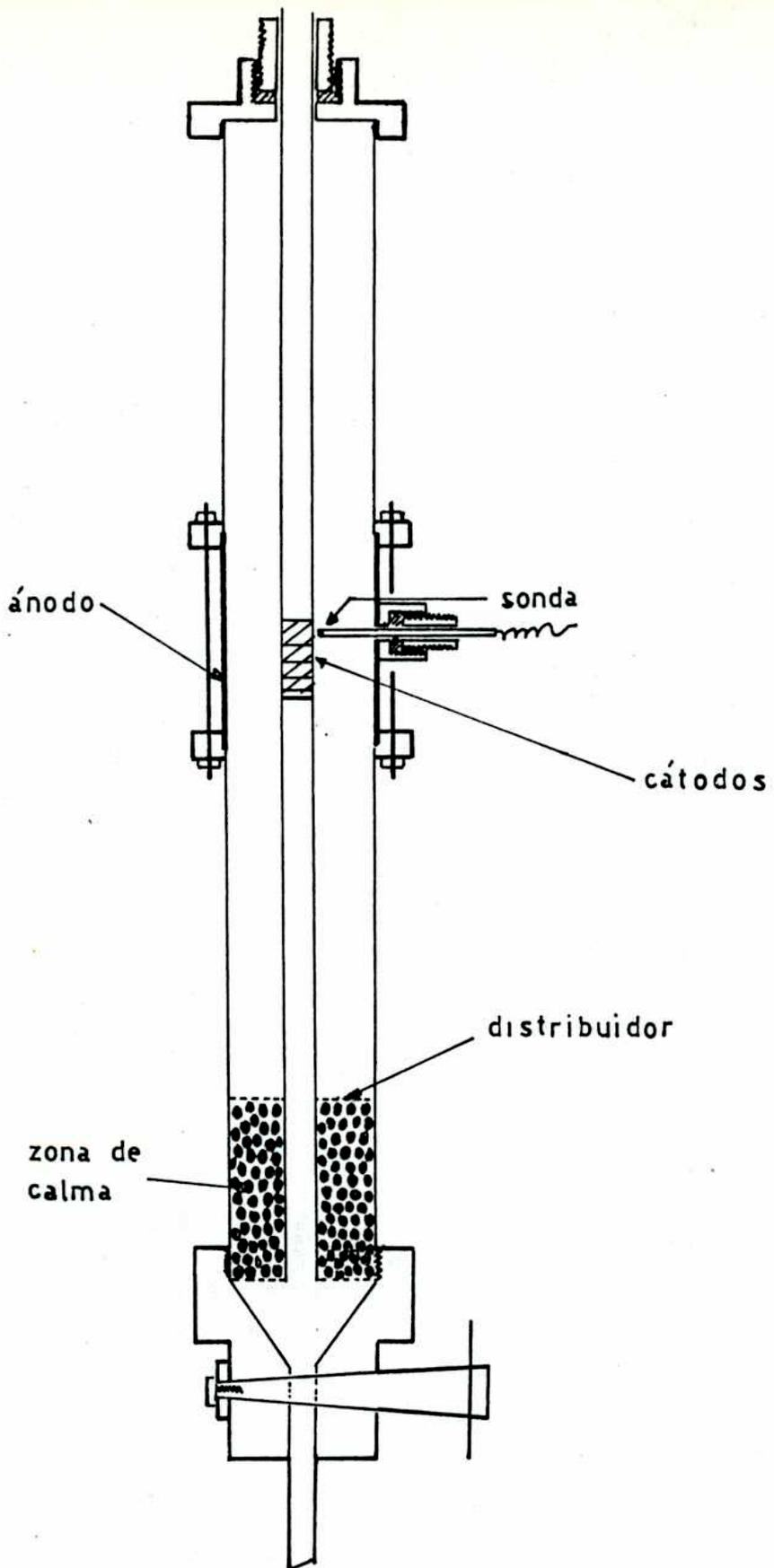
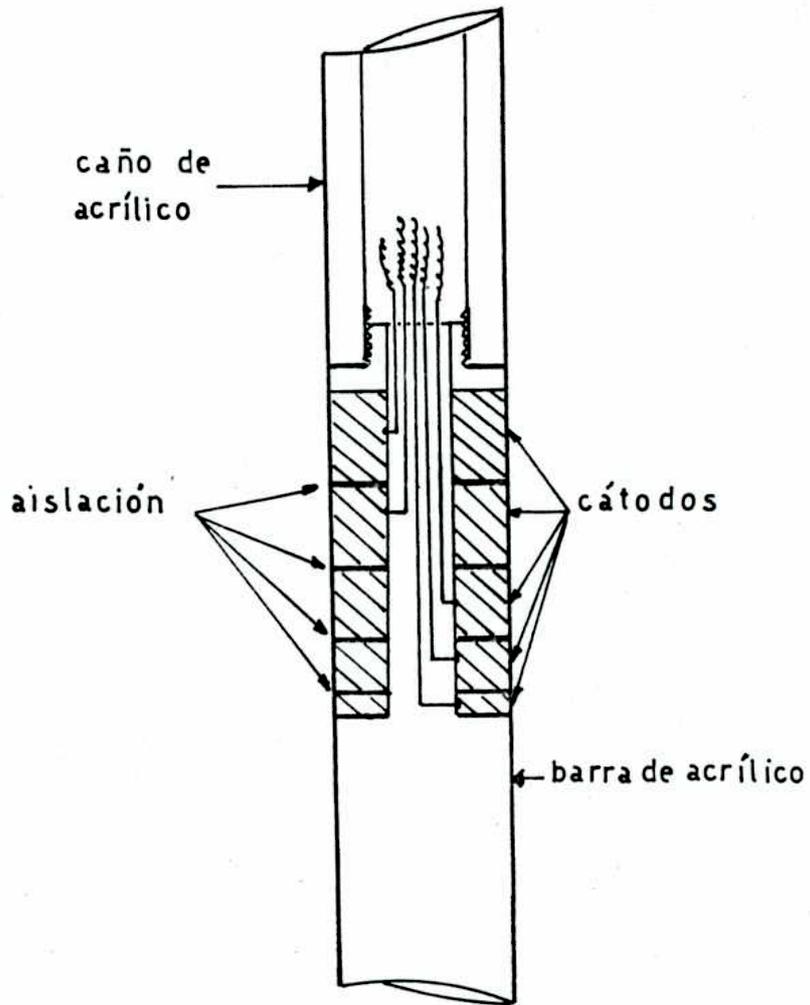


FIG.11 ESQUEMA DE LA COLUMNA



SECCION DE PRUEBA

FIG.12

te 0,2 mm.

El conjunto termina en su extremo superior con una pieza de acrílico roscada, a la cual se adapta un caño del mismo material y el mismo diámetro, por dentro del cuál se pasan los conductores que conectan los electrodos al resto del circuito.

Esta pieza fué pulida con esmeril fino, de tal forma que los electrodos y el acrílico forman una superficie sin discontinuidades.

Terminada la pieza se midió la resistencia entre electrodos, resultando en todos los casos superior a  $10^5$  ohm.

El sector de prueba está ubicado en el seno del lecho fluidizado (el cuál tiene una altura de 35 cm.) y a una distancia del distribuidor de 23 cm., según aconseja Xifra (27), para evitar efectos de entrada hidrodinámica.

El distribuidor está constituido por dos mallas de acero inoxidable (MESU 60) enmarcadas entre dos anillos de acrílico de 2 mm. de espesor.

Inmediatamente debajo del distribuidor, se halla un lecho fijo de esferas de 1 cm. de diámetro que actúa como tranquilizador de flujo.

El lecho se extiende 8 cm. arriba de la zona de prueba para evitar efectos de salida.

Las conexiones entre la bomba y la columna se efectua-

ron con cañería flexible para evitar la posible transmisión de vibraciones.

La salida del fluido se efectúa lateralmente a una altura de 10 cm. sobre el nivel del lecho fluido.

La columna está cerrada en su parte superior por medio de una tapa a rosca la cuál posee una perforación con un sistema de prensa-estopa, por donde emerge el caño central, portador de los conductores de la zona de prueba.

El ánodo se fija al resto de la columna por un sistema de bridas y juntas planas teniendo cuidado de no provocar irregularidades en la pared.

Sobre la pared externa de la columna y a la altura de la zona de prueba se instaló un sistema de prensa-estopa por medio del cuál se puede introducir un electrodo sonda que se desplaza radialmente, y con el que es posible medir la diferencia de potencial entre el cátodo y cualquier punto de la solución entre el radio menor y mayor del equipo.

La regulación de caudal se efectúa por medio de una válvula colocada en la parte inferior del equipo, y otra ubicada en una derivación.

Las partículas a fluidizar son esferas de vidrio marca Hopkin & Williams, éstas fueron clasificadas por tamizado tomándose la fracción con diámetro medio 0,162 cm.

El diámetro de partícula fué determinado por pesada de

un número conocido de esferas, previo conocimiento de la densidad del material.

Las dimensiones del equipo pueden encontrarse en la tabla 2.2.

TABLA 2.2 DIMENSIONES DEL EQUIPO

---

COLUMNA

Diámetro interno	1,6 cm.
Diámetro externo	5,08 cm.
Longitud total	58 cm.
Diámetro equivalente	3,48 cm
Longitud zona de calma	8 cm.
Longitud lecho fluido	35 cm.
Area de flujo	19,22 cm <sup>2</sup> .

ELECTRODOS

Cátodo	Longitud(cm.)	Area (cm <sup>2</sup> )
1	0,28	1,407
2	0,65	3,267
3	0,92	4,674
4	1,005	5,052
5	1,12	5,629
Anodo	10,2	167,0

PARTICULAS                      diámetro = 0,182 cm.                      densidad = 2,94 g/cm<sup>3</sup>

---

2-4 CIRCUITO ELÉCTRICO

El circuito eléctrico (fig. 13) consta de las siguientes partes:

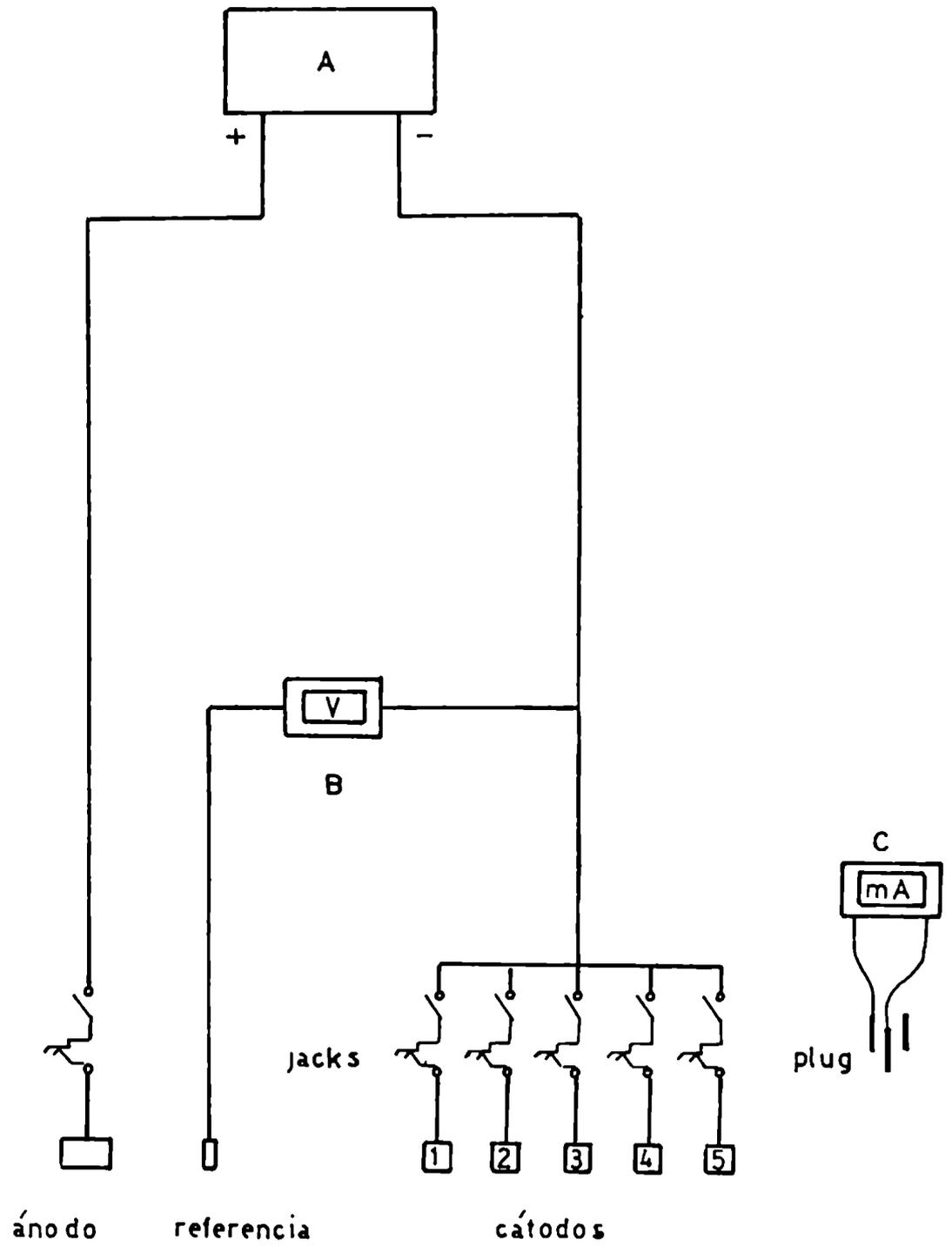


FIG.13 CIRCUITO ELECTRICO

- Una fuente de corriente continua estabilizada marca Lambda (A).
- Un milivoltímetro a válvula marca Knick con el que se mide la tensión entre el cátodo y el electrodo de referencia (B).
- Un miliamperímetro marca H&B que en la escala de 15 mA presenta una sensibilidad de 0,1mA/div (C).

Como puede verse en el diagrama del circuito, las intensidades son medidas en la rama catódica mediante un sistema de conectores plug-jack. Esto permite medir la intensidad que circula por cualquiera de los electrodos, cuando los demás están funcionando simultáneamente.

Además este tipo de conector permite intercalar el miliamperímetro en el circuito con un mínimo de perturbación.

A los efectos de medir la intensidad total trabajando con más de un electrodo, también se instaló un conector del mismo tipo en la rama anódica.

## 2-5 MEDICIONES REALIZADAS

Como puede observarse en la figura 12, el sector de prueba contiene cinco electrodos con los cuales se pueden realizar los siguientes tipos de mediciones:

- a) Determinación de la intensidad límite por separado para cada electrodo ( $i_j$ ).
- b) Determinación de la intensidad límite de cada electrodo

cuando se encuentran todos transfiriendo ( $i_j^*$ ). Estas mediciones permiten calcular con cierta aproximación el coeficiente local de transferencia.

- c) Determinación de la intensidad límite total cuando transfiriere más de un electrodo consecutivo, simultáneamente. Se denominando  $i_j^*$  la intensidad correspondiente a los  $j$  primeros electrodos. Esto permite variar la longitud de transferencia.

Se varió la porosidad del lecho desde 0,9 hasta 0,45 , realizando esto para cada fluido; se trabajó a altura de lecho constante, por lo tanto fué necesario adicionar distintas masas de partículas las que fueron determinadas por la expresión:

$$m = (1-\xi) \cdot L_1 \cdot A_f \cdot \rho_s \quad 2.5.1$$

Se ajustó el caudal de forma tal que el lecho alcanzara una altura de 35 cm., y una vez estabilizado se procedió a las mediciones electroquímicas.

Previamente se determinaron las curvas de polarización para cada solución, tanto con el sistema sin partículas como a las porosidades de trabajo para establecer la zona de potenciales en la cual existe control difusional.

Para esto se varió la tensión ánodo-cátodo midiendo la diferencia de potencial cátodo-sonda, con esta última ubicada a 0,2 mm. del cátodo. Se midió además la intensidad  $i_5^*$ , es



### 3- RESULTADOS

#### 3-1 CURVAS DE EXPANSION

Los primeros trabajos que intentaron relacionar la porosidad de un lecho fluidizado liquido-sólido con la velocidad del fluido, fueron los de Wilhelm y Kwauk(17), Lewis et.al.(29) y Richardson y Zaki (16).

Los resultados obtenidos fueron correlacionados de la forma:

$$v = v_1 \cdot \epsilon^{n_r} \quad 3.1.1$$

donde:

$$n_r = 4,65 + 19,5 \cdot d_p/d \quad \text{para} \quad Re_t < 0,2 \quad 3.1.2$$

$$n_r = (4,45 + 17,5 \cdot d_p/d) \cdot Re_t^{-0,03} \quad 0,2 < Re_t < 1 \quad 3.1.3$$

$$n_r = (4,45 + 18 \cdot d_p/d) \cdot Re_t^{-0,1} \quad 1 < Re_t < 200 \quad 3.1.4$$

$$n_r = 4,45 \cdot Re_t^{-0,1} \quad 200 < Re_t < 500 \quad 3.1.5$$

$$n_r = 2,3 \quad Re_t > 500 \quad 3.1.6$$

donde  $Re_t$  es el número de Reynolds terminal de la partícula en el fluido, definido como:

$$Re_t = v_t \cdot \rho \cdot d_p / \mu \quad 3.1.7$$

$v_t$  es la velocidad terminal de la partícula única y  $v_1$  es la velocidad obtenida de extrapolar las curvas de expansión a porosidad 1.

$v_t$  puede ser calculada a partir de  $v_1$  ya que para la

fluidización se ha propuesto que (16):

$$\log(v_1/v_t) = -(dp/d)$$

Si bien las ecuaciones propuestas por Richardson fueron obtenidas para lechos fluidizados en tubos, pueden ser utilizadas para comparar los valores que se obtienen de ellas con los resultados del presente trabajo, ya que Ramamurthy et.al.(30), quienes trabajaron con un lecho de sección anular, indican que el tubo concéntrico no tiene influencia sobre la expansión del lecho.

En este caso basta sustituir el diámetro del tubo por el diámetro equivalente del anillo (de).

Dichas ecuaciones también pueden aplicarse en el caso de fluidos no-Newtonianos, modificándolas adecuadamente:

si se introduce el radio hidráulico para lechos fluidizados a la ecuación

$$\mathcal{Y}_w = \frac{\Delta P \cdot d}{4 \cdot L} = K' (8v/d)^{n'}$$

se obtiene:

$$\frac{\epsilon \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g \cdot dp}{6} = K' \left[ \frac{12 \cdot v \cdot (1 - \epsilon)}{\epsilon^2 \cdot dp} \right]^{n'} \quad 3.1.8$$

pues en un lecho fluidizado se cumple:

$$\frac{\Delta P}{L} = (\rho_s - \rho) \cdot (1 - \epsilon) \cdot g \quad 3.1.9$$

despejando  $v$  de 3.1.8 queda:

$$v \propto (\epsilon^3 / (1 - \epsilon)) \cdot \epsilon^{\frac{1-n'}{n'}} \quad 3.1.10$$

La función de la porosidad que aparece en la ecuación 3.1.8 correlaciona bien para fluidos Newtonianos a porosidades menores

que 0,78 y bajos valores de Reynolds, según lo reportado por Richardson y Meikle (31).

Basándose en estos resultados, Brea(32) propone la ecuación 3.1.10 como de utilidad para describir la expansión de un lecho en el caso de fluidos no-Newtonianos. Esta expresión se puede modificar teniendo en cuenta que (31):

$$\frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \cong \varepsilon^{4,65} \quad 3.1.11$$

lo que conduce a un exponente para la porosidad similar al dado por la ecuación 3.1.2 en el caso de ser despreciable el término  $(19,5.dp/d)$ .

Por lo tanto la ecuación 3.1.10 se transforma en:

$$v \propto \varepsilon^{4,65 + \frac{1-n'}{n'}} \quad 3.1.12$$

con

$$n_r = 4,65 + \frac{1-n'}{n'} \quad 3.1.13$$

Esta expresión tiene en cuenta la desviación del comportamiento Newtoniano, y se reduce a dicho caso cuando  $n'$  tiende a 1.

En base a estos resultados se intentó adecuar todas las ecuaciones de Richardson al caso de no-Newtonianos, introduciendo en las mismas el término  $\frac{1-n'}{n'}$ .

O sea, teniendo en cuenta el rango de número de Reynolds de trabajo, las pendientes de las curvas de expansión obtenidas en el presente trabajo para fluidos no-Newtonianos se compararon con:

$$n_r = (4,45 + 17,5 dp/de + (1-n')/n'). Re_{tn}^{-0,03} \quad 3.1.14$$

para  $0,2 < Re_{tn} < 1$

$$n_r = (4,45 + 18 dp/de + (1-n')/n'). Re_{tn}^{-0,1} \quad 3.1.15$$

para  $1 < Re_{tn} < 200$

Donde por tratarse de fluidos de la ley de la potencia según Wasserman y Slattery (40) el número de Reynolds terminal de una partícula puede expresarse como:

$$Re_{tn} = v_t^{2-n} \cdot \rho \cdot dp^n / K \quad 3.1.16$$

En la tabla 3.1 se muestran datos experimentales de  $n_r$  juntamente con los calculados para todas las soluciones con que se trabajó. Se nota que existe una buena concordancia entre los valores obtenidos y los predichos.

Las curvas de expansión para varios fluidos están representadas en la figura 14.

TABLA 3.1 Resultados de expansión.

sol.	$n'$	$v_l \frac{cm}{s}$	$v_t \frac{cm}{s}$	$Re_t$	$n_r^{exp}$	$n_r^{teo}$	Expresión
BC	1	20	22,5	372	2,44	2,46	3.1.5
RC03	1	17,5	19,7	197	2,84	3,18	3.1.4
RC06	1	14,8	17	92,2	3,26	3,43	"
RC075	1	13,5	15,2	48,5	3,65	3,65	"
RC09	1	11	12,4	21,4	4,02	3,97	"
RC12	1	9,7	10,9	9,87	4,53	4,3	"
RC135	1	6,0	6,8	5,23	4,56	4,5	"
C1	0,885	4,75	5,4	1,97	4,8	5,1	3.1.15
C2	0,880	3,4	3,8	0,33	5,7	5,58	3.1.14
RC2	0,68	2,8	3,16	0,33	6,1	5,92	"

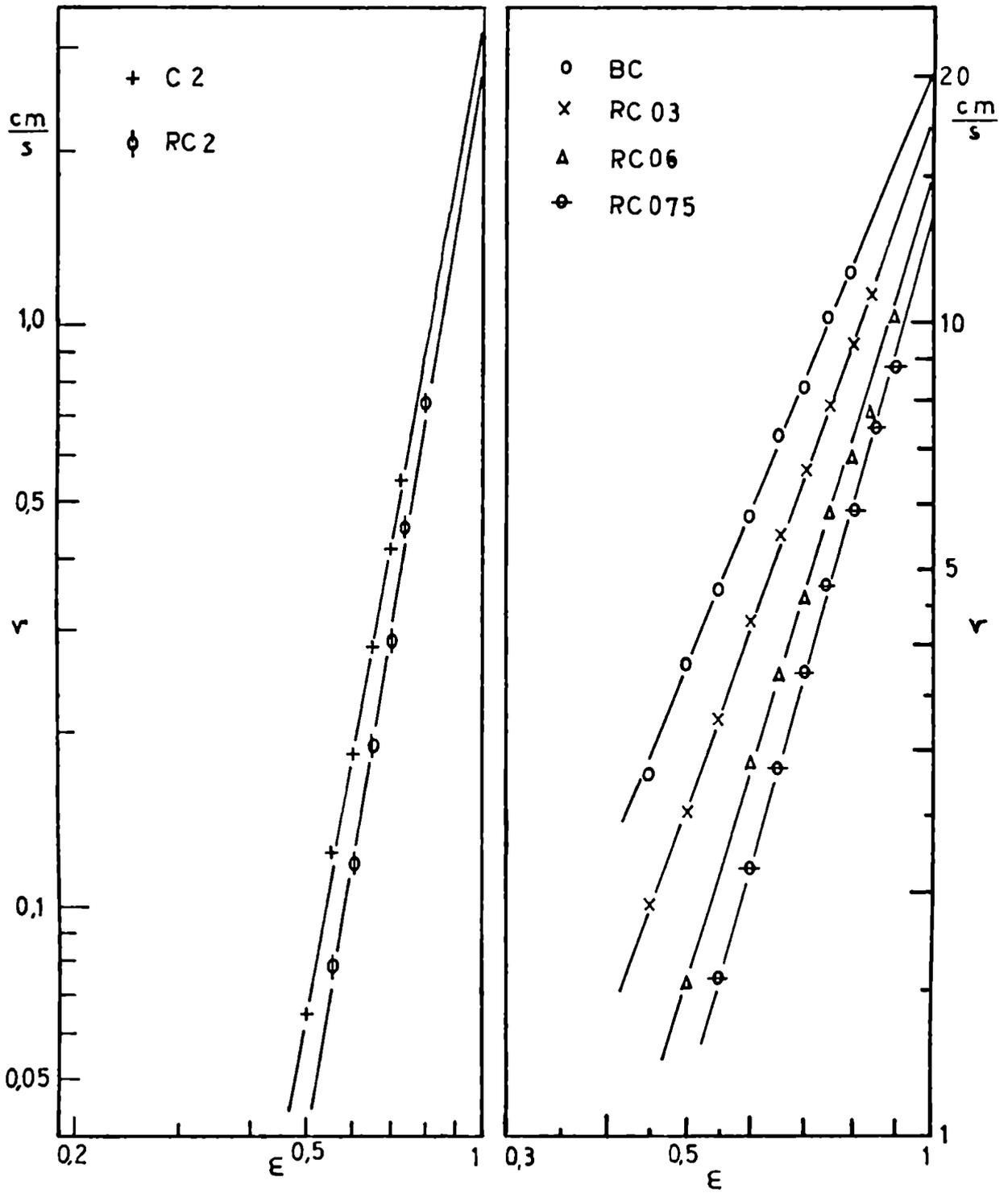


FIG.14 CURVAS DE EXPANSION

### 3-2 CURVAS DE POLARIZACION

Se determinaron fijando la porosidad en 0,5 para todas las soluciones, dado que podría presentar inconvenientes debido a la gran concentración de partículas no conductoras, cosa que no se produce a porosidades mas altas.

Las tensiones fueron medidas contra un electrodo de referencia ubicado a 0,2-0,4 mm. del cátodo, y con los cinco electrodos transfiriendo..

Se encontró que la presencia de partículas produce un corrimiento de la zona plana, en las curvas de intensidad límite a potenciales mayores.

Este efecto es pronunciado en soluciones de baja viscosidad, atenuándose a medida que la viscosidad del fluido aumenta. Este fenómeno no se observa en los sistemas sin partículas, en los cuales se obtienen zonas planas casi perfectas.

Es de suponer que dicho efecto se debe a que un aumento en el coeficiente de transferencia, debido a la presencia del lecho fluidizado, hace necesario aumentar la tensión entre electrodo y solución para tener una mayor velocidad de reacción sobre la interfase, de forma de mantener despreciable la concentración del ión reactivo sobre la misma.

En la figura 15 se representaron las intensidades  $i_{\frac{1}{2}}$  para varias soluciones en función de la tensión cátodo-referencia.

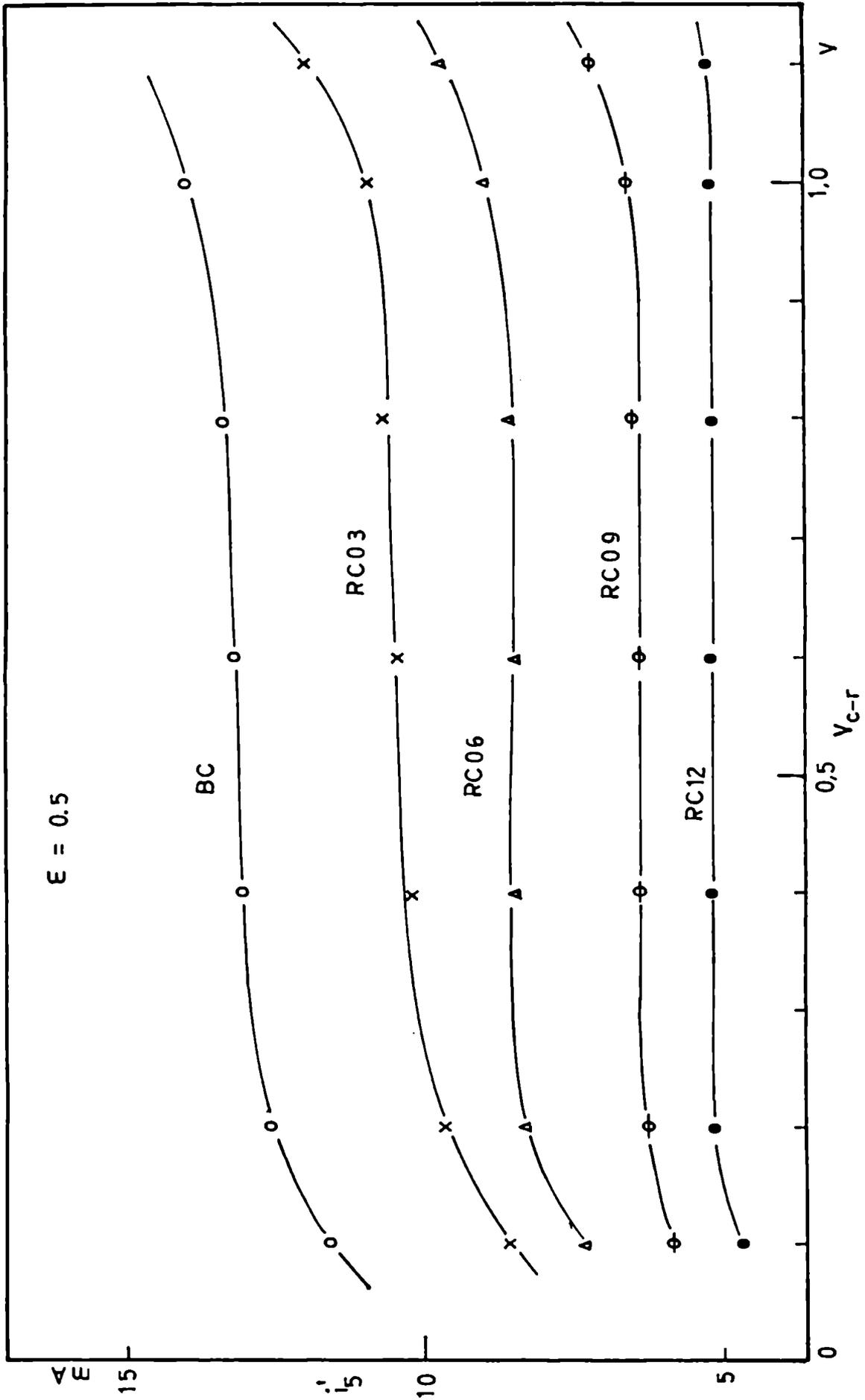


FIG.15 CURVAS DE POLARIZACION

De allí se eligió 0,8 V como tensión de trabajo para todas las corridas.

### 3-3 PERFILES DE TENSION

El electrodo sonda está constituido por una delgada lámina de níquel ubicada verticalmente, y adherida al extremo de una varilla de acrílico que se puede desplazar radialmente.

Con este electrodo es posible medir la diferencia de potencial entre el cátodo y la solución en el punto donde se halla el electrodo sonda.

Para comprobar la magnitud de la caída de tensión en el seno del lecho, se realizó un barrido con la sonda entre el cátodo y el ánodo, con una caída de tensión total entre extremos de 1 volt.

En la figura 16 se pueden ver las curvas obtenidas para la solución RCO9 a tres porosidades.

Se nota que existe una pequeña influencia de la porosidad al variar ésta desde 1 (sistema sin partículas) hasta 0,45 (lecho fijo de esferas), pero puede considerarse despreciable.

Así mismo puede comprobarse que más del 90% de la caída total de tensión entre ánodo y cátodo se halla en el entorno del cátodo, deshechándose de esta forma la caída óhmica en el lecho como factor perjudicial para el empleo del método electroquímico.

### 3-4 VERIFICACION DEL SISTEMA SIN PARTICULAS

La comprobación del funcionamiento de la zona de prueba se realizó con el sistema sin partículas en régimen laminar, sistema elegido por considerarlo más confiable por la cantidad de veces que ha sido verificado.

El sistema anular sin partículas en régimen laminar está descrito por la relación (34):

$$Sh = 1,614 (Re.Sc. \Psi(a).de/L)^{1/3} \quad 3.4.1$$

para coeficientes medios, y por:

$$Sh = 1,076 (Re.Sc. \Psi(a).de/z)^{1/3} \quad 3.4.2$$

para coeficientes locales.

Estas expresiones se obtienen aplicando la solución de Leveque (33) al caso de transferencia de masa, y utilizando el perfil de velocidades para una sección de flujo anular.

En las mismas:

$$\Psi(a) = \frac{1-a}{a} \left[ \frac{0,5 - \frac{a^2}{(1-a^2)} \cdot \ln\left(\frac{1}{a}\right)}{\left(\frac{1+a^2}{1-a^2}\right) \ln\left(\frac{1}{a}\right) - 1} \right] \quad 3.4.3$$

L= Longitud de la zona de transferencia.

z= Longitud desde el borde de la zona de transferencia hasta el punto donde se determina el coeficiente local.

Los ensayos se efectuaron con la solución x que no contiene CMC y posee HONa 0,5M como electrolito soporte; y también con las soluciones RCO6 y RCO9.

La tabla 3.2 muestra los resultados experimentales juntamente con los calculados por medio de las ecuaciones 3.4.1 y 3.4.2 .

TABLA 3.2 SISTEMA SIN PARTICULAS

solución	electrodo	L(cm)	z(cm)	Sh <sup>teo</sup>	Sh <sup>exp</sup>
X	1	0,28	--	647	649
X	2 <sup>+</sup>	0,93	--	434	468
X	3 <sup>+</sup>	1,85	--	345	380
X	1'	--	0,14	550	649
X	2'	--	0,60	335	385
X	3'	--	1,39	253	296
RCO6	5'	--	3,41	197	218
RCO9	5'	--	3,41	192	204

En el caso de coeficientes medios se nota una buena concordancia de los valores experimentales con los teóricos, estos coeficientes fueron obtenidos con los electrodos 1-2<sup>+</sup>-3<sup>+</sup> .

En el caso de coeficientes locales (resto de las experiencias) la concordancia no es tan buena debido a que los coeficientes son determinados con electrodos de longitud finita y no puntuales.

Se tomó como punto al cual se le asigna el coeficiente local, el correspondiente a la mitad del electrodo, siendo la longitud a tener en cuenta la que existe entre el comienzo de la zona de transferencia y el punto medio del electrodo en cuestión.

### 3-5 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON LA LONGITUD DE TRANSFERENCIA.

Tanto en flujo laminar como turbulento ha sido demostrado (27,34) que para un sistema anular sin partículas, el coeficiente de transferencia fluido-pared es función de la longitud a la potencia  $-1/3$ .

Xifra (27), determinó la variación de dicha dependencia con la porosidad cuando en el sector anular se encuentra un lecho fluidizado; las conclusiones fueron que para:

$$k \propto L^{-\emptyset} \quad 3.5.1$$

$$\emptyset \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad \varepsilon \rightarrow 0,4 \quad (\text{lecho fijo})$$

$$\emptyset \rightarrow 1/3 \quad \text{para} \quad \varepsilon \rightarrow 1 \quad (\text{ausencia de partículas})$$

Esta tendencia fué verificada en el presente trabajo, según puede verse en la figura 19 en la que se graficaron los coeficientes de transferencia medios en función de la longitud de transferencia.

En la misma se observa el aumento de  $\emptyset$  a medida que aumenta la porosidad.

Posteriormente se estudió la influencia de la viscosidad del fluido sobre el exponente  $\emptyset$ ; en la figura 20 se representaron los coeficientes medios en función de la longitud para los distintos fluidos a porosidad constante.

Se comprobó que  $\emptyset$  aumenta al aumentar la viscosidad del fluido.

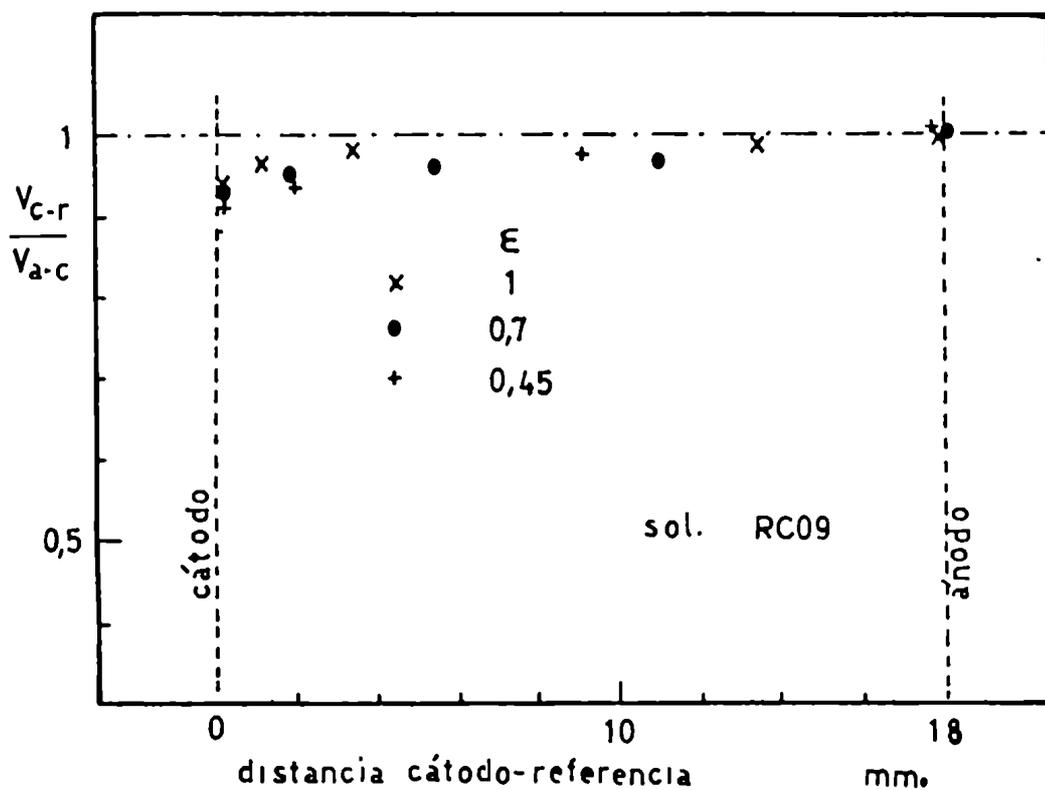


FIG 16

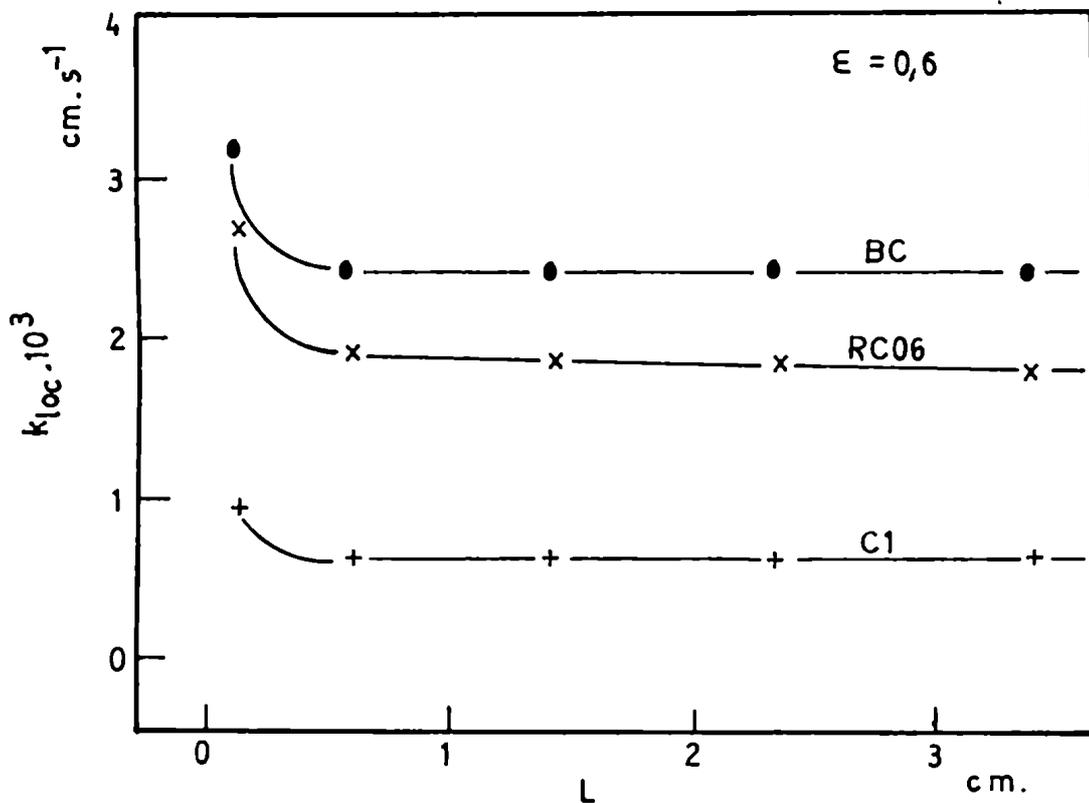


FIG.17 LOS TIPOS DE ENTRADA DE LA SERIE

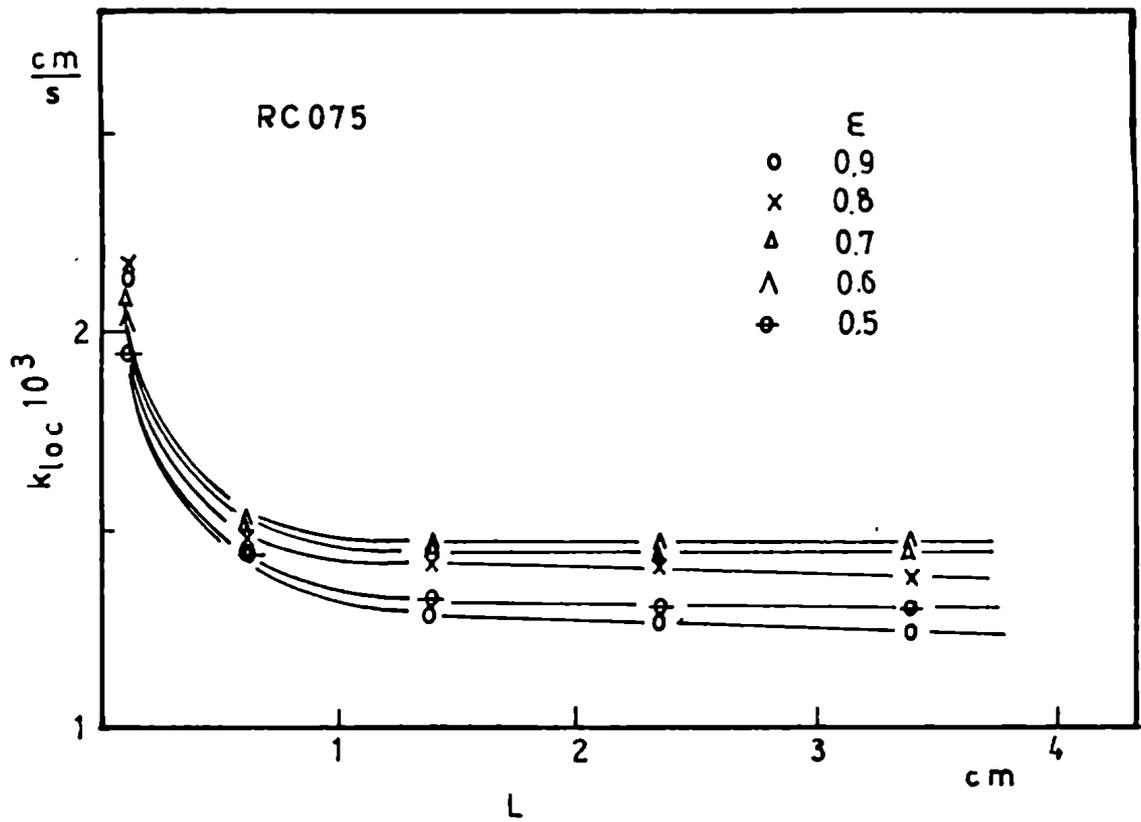


FIG. 18 LONGITUD DE ENTRADA DE MATERIAL-INFLUENCIA DE LA POROSIDAD.

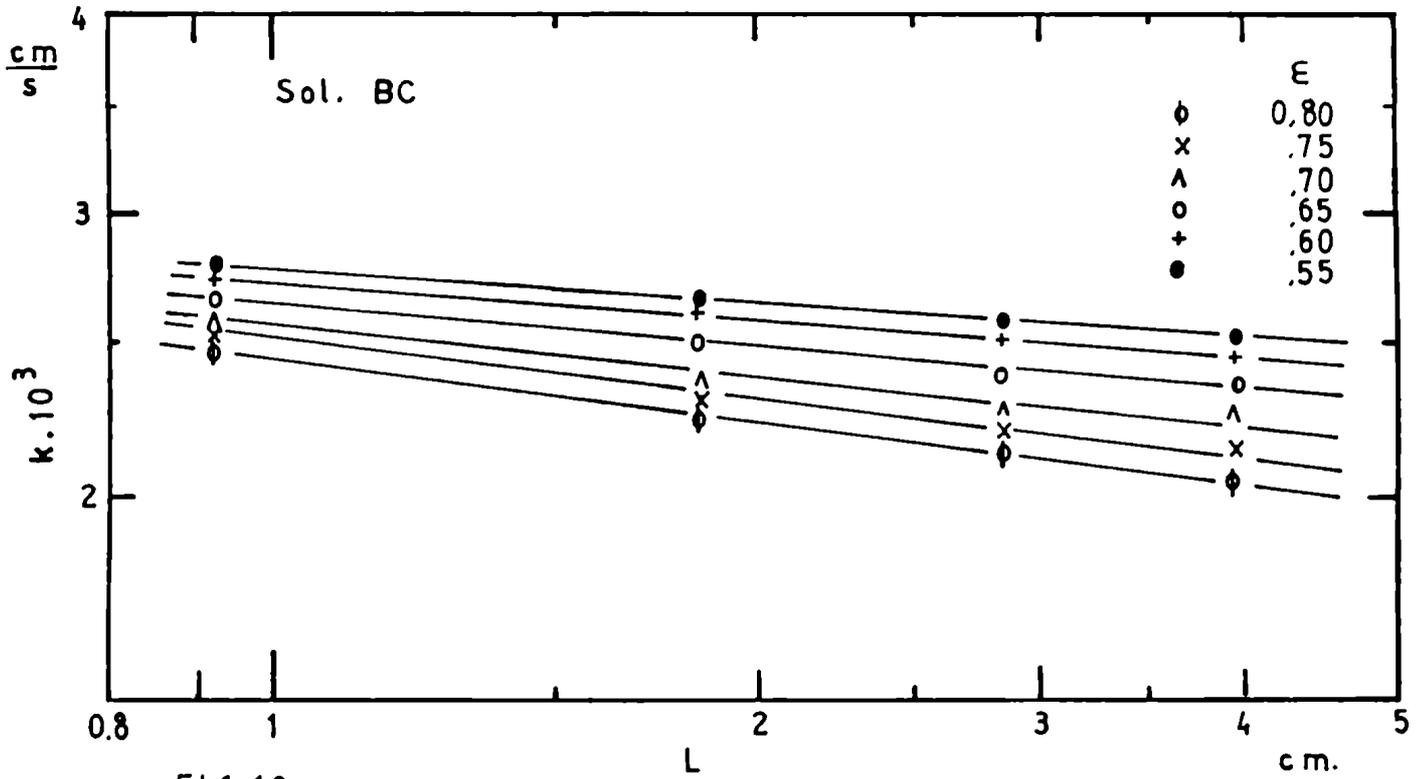


FIG. 19

DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON LA LONGITUD DE TRANSFERENCIA

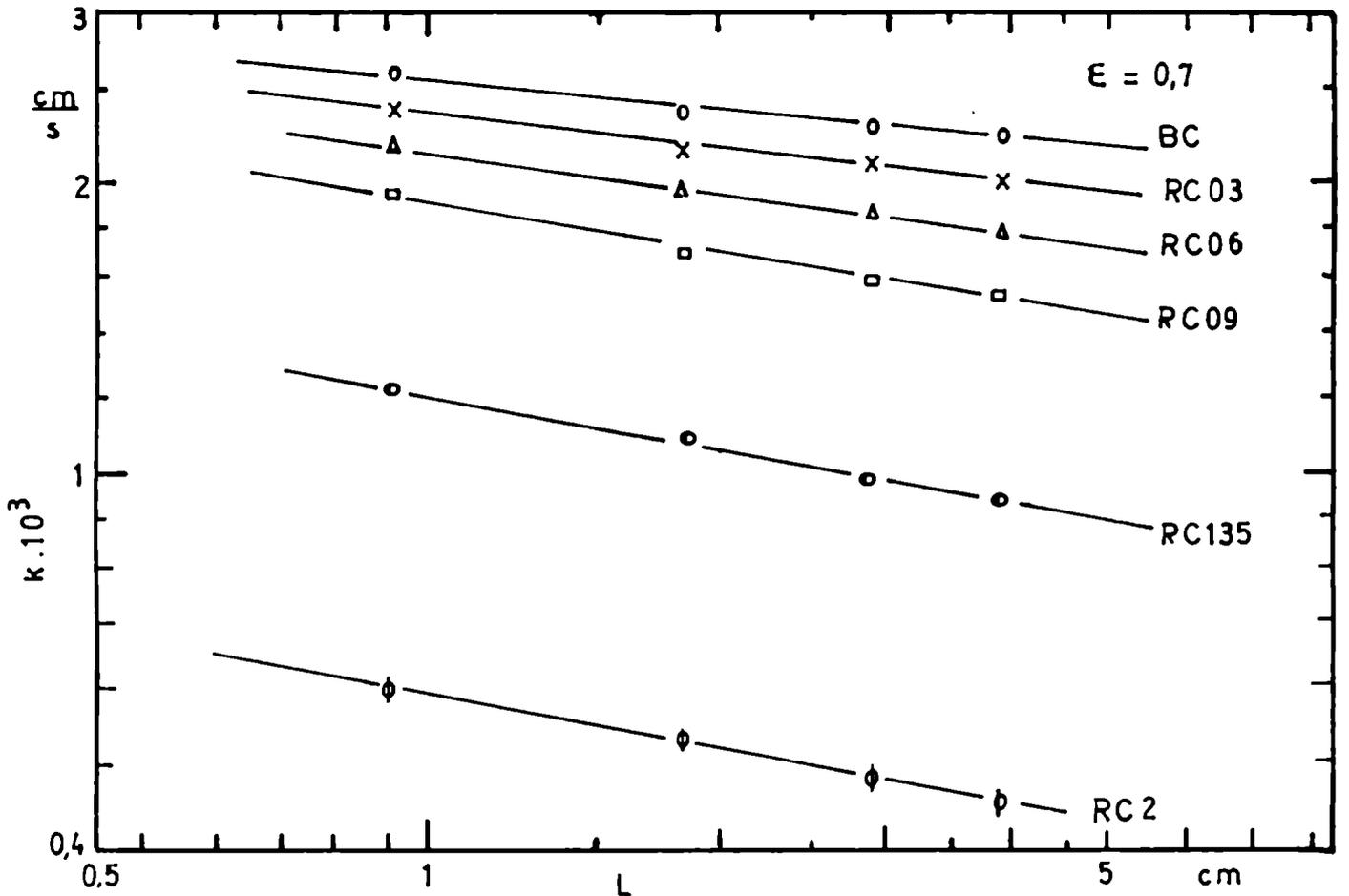


FIG. 20 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON LA LONGITUD DE TRANSFERENCIA, FRECUENCIA DE LA VISCOSIDAD

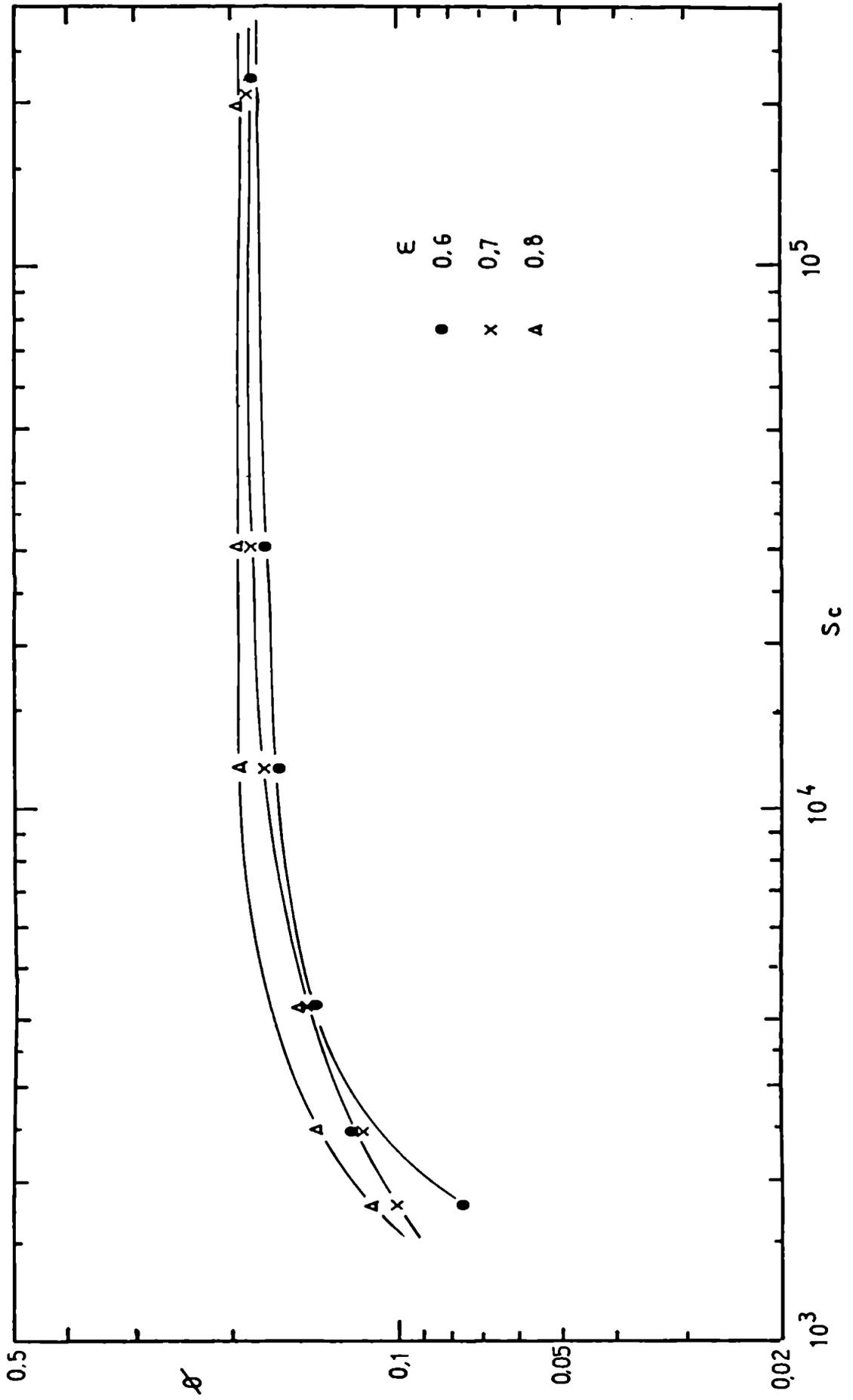


FIG. 21

La figura 21 muestra el valor de  $\emptyset$  en función del número de Schmidt a distintas porosidades. En el rango de trabajo  $\emptyset$  aumenta y luego toma un valor asintótico, que depende debilmente del valor de la porosidad, cercano a 0,2.

Según lo probado por Xifra (27) y confirmado en el presente trabajo,  $\emptyset$  crece lentamente con la porosidad hasta un valor de  $\epsilon$  cercano a 0,9; sólo a partir de este valor se nota un aumento pronunciado en  $\emptyset$ .

Esto indica que los resultados asintóticos obtenidos se pueden considerar cercanos a 0,2 para porosidades menores que 0,9, no pudiendo extrapolarse (debido a la complejidad del fenómeno) a porosidades mayores o a otro rango de Schmidt.

### 3-6 LONGITUD DE ENTRADA DE MATERIA

Los coeficientes de transferencia locales (medidos como se especifica en 3-4) fueron determinados para todas las soluciones a las distintas porosidades.

Xifra encontró que con  $Sc = 1300$  la longitud de entrada de materia no se extendía mas allá de 2 cm. para porosidades variando entre 0,5 y 0,9.

Con el objeto de verificar la influencia de la porosidad se graficaron los coeficientes locales versus longitud, en la figura 18 se da como ejemplo dicha representación para la solución RC075.

Así mismo, en la figura 17 se representaron los coeficien-

tes locales versus longitud para soluciones de muy distinta viscosidad a porosidad constante.

Se puede concluir que el electrodo 5 (al que corresponden los últimos puntos a la derecha de la curva) se encuentra fuera de la zona de desarrollo de transferencia de materia.

Debido a ésto se utilizaron los datos obtenidos con dicho electrodo para los estudios de transferencia de materia en lechos fluidizados.

### 3-7 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA CON LA POROSIDAD.

En la figura 22 se representan los coeficientes de transferencia de materia en función de la porosidad del lecho para las distintas soluciones de trabajo.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente se utilizaron los coeficientes obtenidos con el electrodo 5, situado en la zona de prueba a 23 cm. del distribuidor para evitar efectos de entrada hidrodinámica.

Pudo comprobarse la existencia de un máximo tal como lo reportado en la literatura (23,26,27,28).

Este máximo se desplaza a porosidades mayores a medida que aumenta el número de Schmidt. Smith y King (28), variando  $Sc$  entre 500 y 2100 encontraron un efecto similar.

Así mismo es de notar que los picos de las curvas se hacen menos empinados cuando aumenta la viscosidad del fluido.

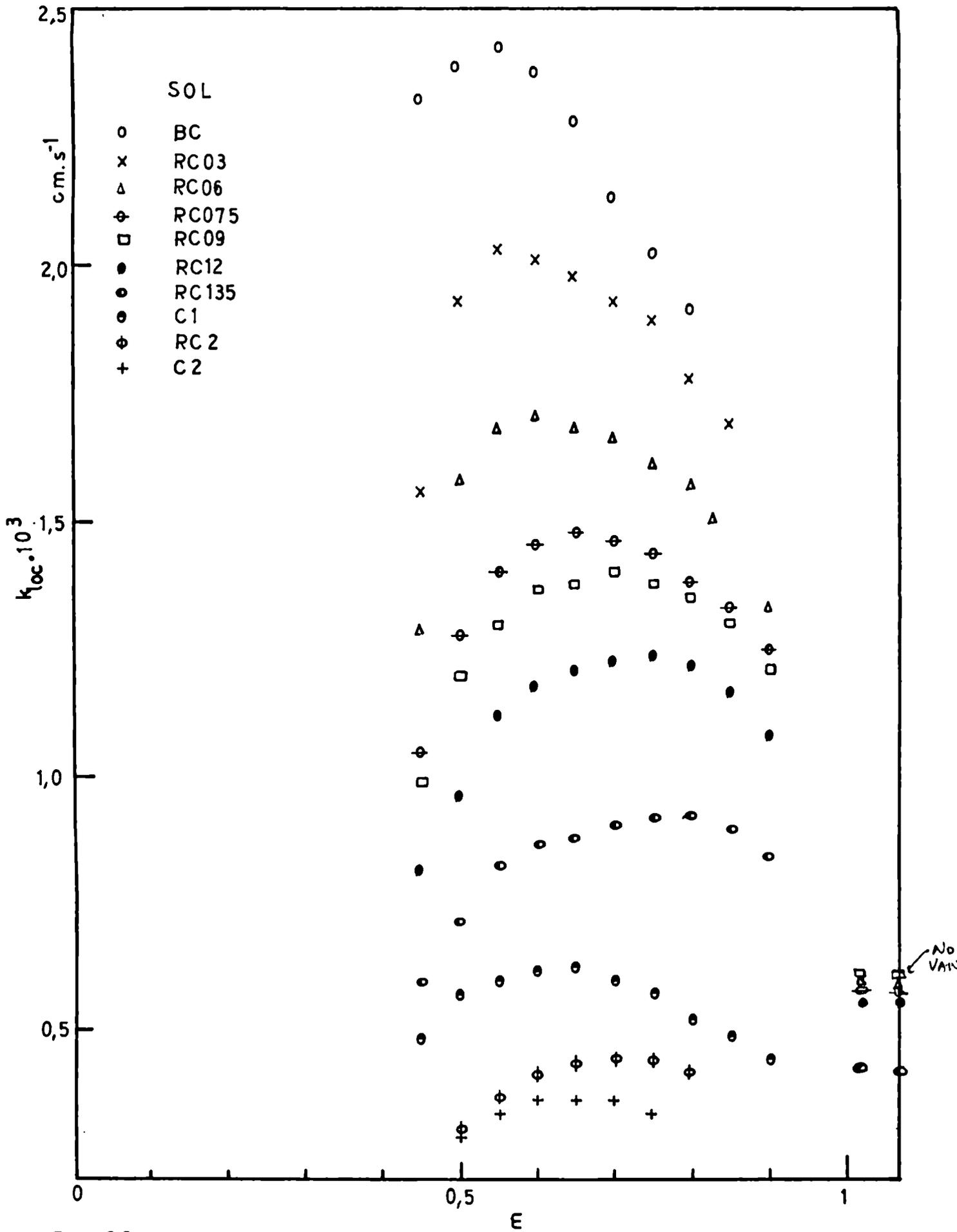


FIG. 22 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA CON LA POROSIDAD.

Para analizar la influencia de la porosidad sobre el coeficiente de transferencia, se tomó como indicador el cociente entre el coeficiente máximo y mínimo en el rango de porosidades de 0,5 a 0,85.

En la tabla 3.3 se encuentran los valores de  $k_{\max}/k_{\min}$  para algunas soluciones; de la misma se desprende que la influencia de la variación de la porosidad es prácticamente la misma para todos los casos, siendo  $k_{\max}$  entre un 15 y un 30% mayor que  $k_{\min}$  en el rango de porosidades tomado.

Otro posible elemento de comparación es el cociente entre el coeficiente de transferencia máximo de un lecho fluidizado y el coeficiente  $k_0$ , calculado para el sistema sin partículas a la velocidad  $v_1$  (ver 3-1).

Solamente se han calculado los valores para soluciones que con velocidad  $v_1$  fluyen en régimen laminar; los coeficientes a tubo vacío han sido calculados con la expresión 3.4.2 que llevada a forma explícita es:

$$k_{loc} = 1,077 \cdot d^{2/3} (v \cdot \psi(a) / (de \cdot z))^{1/3} \quad 3.7.1$$

Se han usado para la comparación  $k$  locales por ser  $k_{\max}$  del lecho fluidizado un coeficiente local.

En la misma tabla se incluyen los valores obtenidos a partir del trabajo de Xifra(27) para distintos diámetros de partícula, y también los de King (28) para partículas de lucite; estos últimos obtenidos por extrapolación de los gráficos de  $k$  vs.  $\xi$

a distintos valores de Schmit.

TABLA 3.3

Sc	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	d <sub>p</sub> (cm)	$k_{max}/k_{min}$	$k_{max}/k_0$	referencia
4405	2,94	0,182	1,16	2,98	este trabajo
7414	"	"	1,15	2,69	"
12450	"	"	1,16	2,54	"
21555	"	"	1,29	2,10	"
32474	"	"	1,29	2,24	"
1295	"	0,26	1,50	1,98	13
"	"	0,18	1,50	2,14	13
"	"	0,11	1,54	2,06	13
"	"	0,049	1,75	2,70	13
580	1,17	0,317	1,40	2,10	14
1020	"	"	1,44	2,00	14
2100	"	"	1,50	2,20	14

De la tabla 3.3 se desprende que tanto en el presente trabajo como en los citados, los valores de  $k_{max}/k_0$  presenta variaciones erráticas, ya sea por cambio en la densidad y diámetro de partícula, como por la modificación de la viscosidad del fluido.

Si tomamos  $k_{max}/k_0$  como indicador de cuanto favorece la presencia de un lecho fluidizado a la transferencia de materia fluido-pared, vemos que en los casos analizados este cociente toma un valor medio de 2,31 con un  $\sigma=0,33$ .

### 3-8 CORRELACION DE LOS RESULTADOS

#### 3-8-1 Comparación con otros autores.

La falta de conocimiento básico del fenómeno, llevó a

distintos autores (21,22,26,28) a correlacionar los datos para lechos fluidizados, mediante una expresión obtenida al aplicar el modelo del radio hidráulico para un lecho de esferas, a la correlación para tubos cilíndricos.

A partir de esto se han intentado correlaciones de la forma:

$$J_D \cdot \epsilon = M \cdot (Re_p / (1 - \epsilon))^b \quad 3.8.1$$

En la figura 23 se han representado los resultados obtenidos por distintos autores, lo que permite observar las diferencias en el valor de la constante M incluso para sistemas de geometría similar.

Así mismo se nota un cambio en el exponente b según el rango de Reynolds en el que se trabajó.

A continuación se detallan los valores de M y b encontrados por dichos autores.

Tabla 3.4 CONSTANTES DE LAS CORRELACIONES DE OTROS AUTORES

M	b	curva	referencia	$Re_p / (1 - \epsilon)$
0,635	-0,46	A	11	10-150
1,21	-0,52	B	22	10-220
0,43	-0,38	C	20	1000 -->
0,322	-0,38	D	23	10-2000
0,43	-0,38	E	21	10-2000

Sobre la misma figura se han representado puntos pertenecientes a Xifra (27), Coeuret (26) y algunos resultados del pre-

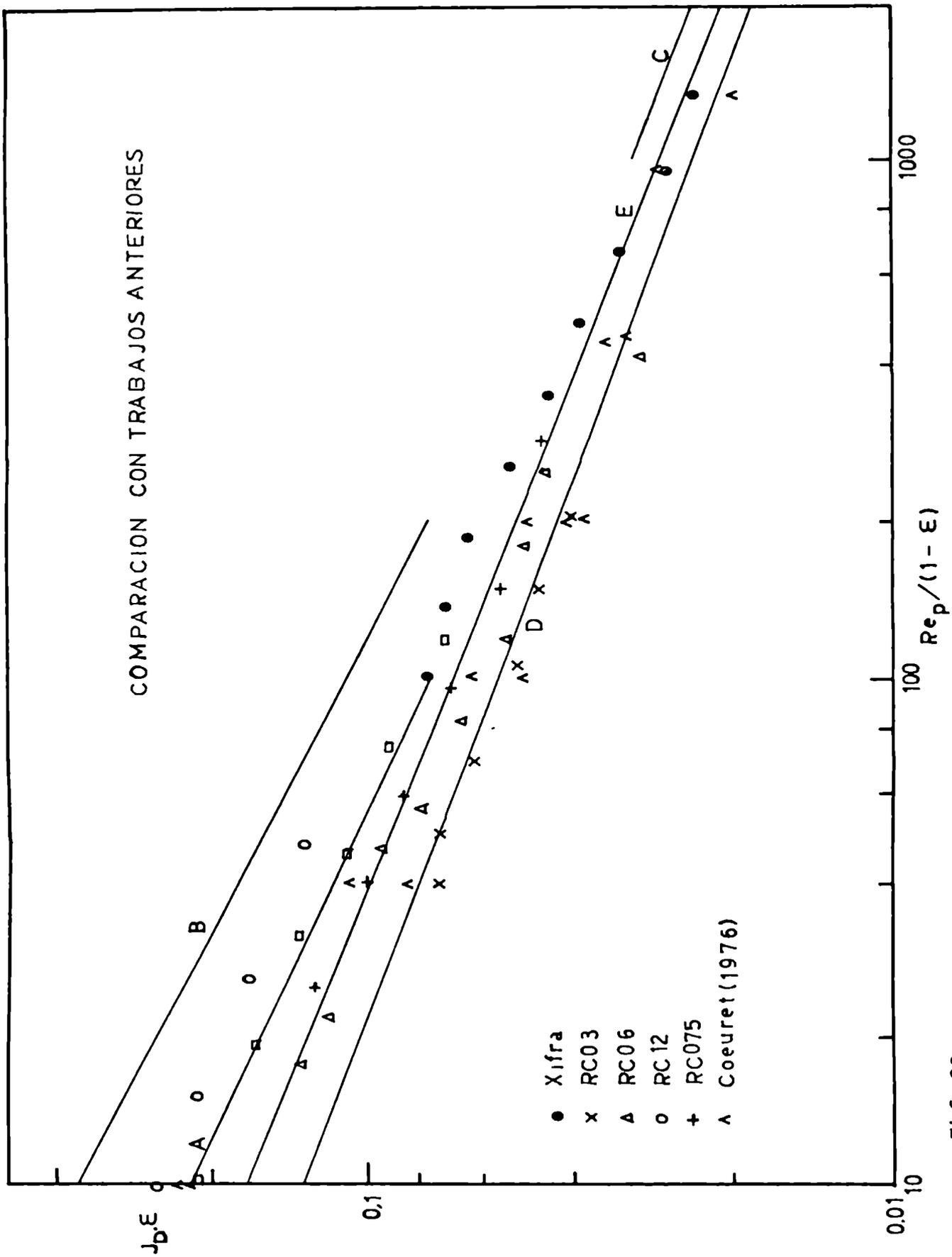


FIG. 23

sente trabajo, todos obtenidos con lechos de esferas de vidrio y geometría anular.

Como puede observarse, los resultados de este trabajo se encuentran en forma mas o menos dispersa dentro de la zona que abarcan las correlaciones obtenidas hasta el presente, con tendencia a ubicarse sobre el límite inferior de la misma.

Esto es debido a que la mayoría de los autores ha trabajado de forma tal que los coeficientes de transferencia obtenidos incluyen efectos de entrada de materia, lo que los hace mayores que los medidos en el presente trabajo.

### 3-8-2 Correlación utilizada.

Xifra y Böhm (27) representaron sus datos mediante una correlación del tipo:

$$J_D = B (Re_p / (1-\epsilon))^b \quad 3.8.2$$

la cual puede ser llevada a la forma:

$$\frac{Sh}{(1-\epsilon) Sc^{0,33}} = B (Re_p / (1-\epsilon))^{1+b} \quad 3.8.3$$

Para comprobar esta relación se graficaron los datos en la forma adimensional dada por la ecuación 3.8.3 y pueden verse en la figura 24.

Sobre la misma gráfica se representaron los datos correspondientes a las soluciones con comportamiento no-Newtoniano.

En este caso los adimensionales a utilizar fueron definidos

como:

$$Re_p = \frac{v^{2-n'} \rho \cdot dp^{n'}}{K' \cdot 12^{n'-1} (1-\epsilon)^{n'-1} \epsilon^{2-2n'}} \quad 3.8.4$$

$$Sc = \frac{K' \cdot 12^{n'-1} v^{n'-1} (1-\epsilon)^{n'-1} \epsilon^{2-2n'}}{\rho \cdot Q \cdot dp^{n'-1}} \quad 3.8.5$$

pues en este caso:

$$\mu_{eff} = K' \cdot \left[ \frac{12 \cdot v \cdot (1-\epsilon)}{\epsilon^2 \cdot dp} \right]^{n'-1} \quad 3.8.6$$

Es de notar que estos puntos correlacionan bastante bien con el resto, perteneciente a fluidos Newtonianos.

Los datos fueron procesados por medio de un programa de regresión no-lineal, obteniéndose la siguiente correlación:

$$Sh = 1,45 \cdot Re_p^{0,41} \cdot Sc^{0,33} \cdot (1-\epsilon)^{0,59} \quad 3.8.7$$

Cabe aclarar que el exponente del número de Schmidt ha sido prefijado en 0,33, de acuerdo a lo reportado por otros autores (19,21,26,27,28).

La desviación porcentual de la correlación es igual a 10,2 %, calculada como:

$$\epsilon_r \% = \left[ \sum \left( \frac{Sh^{exp} - Sh^{pred}}{Sh^{pred}} \right)^2 / (N - n_D) \right]^{1/2} \times 100 \quad 3.8.8$$

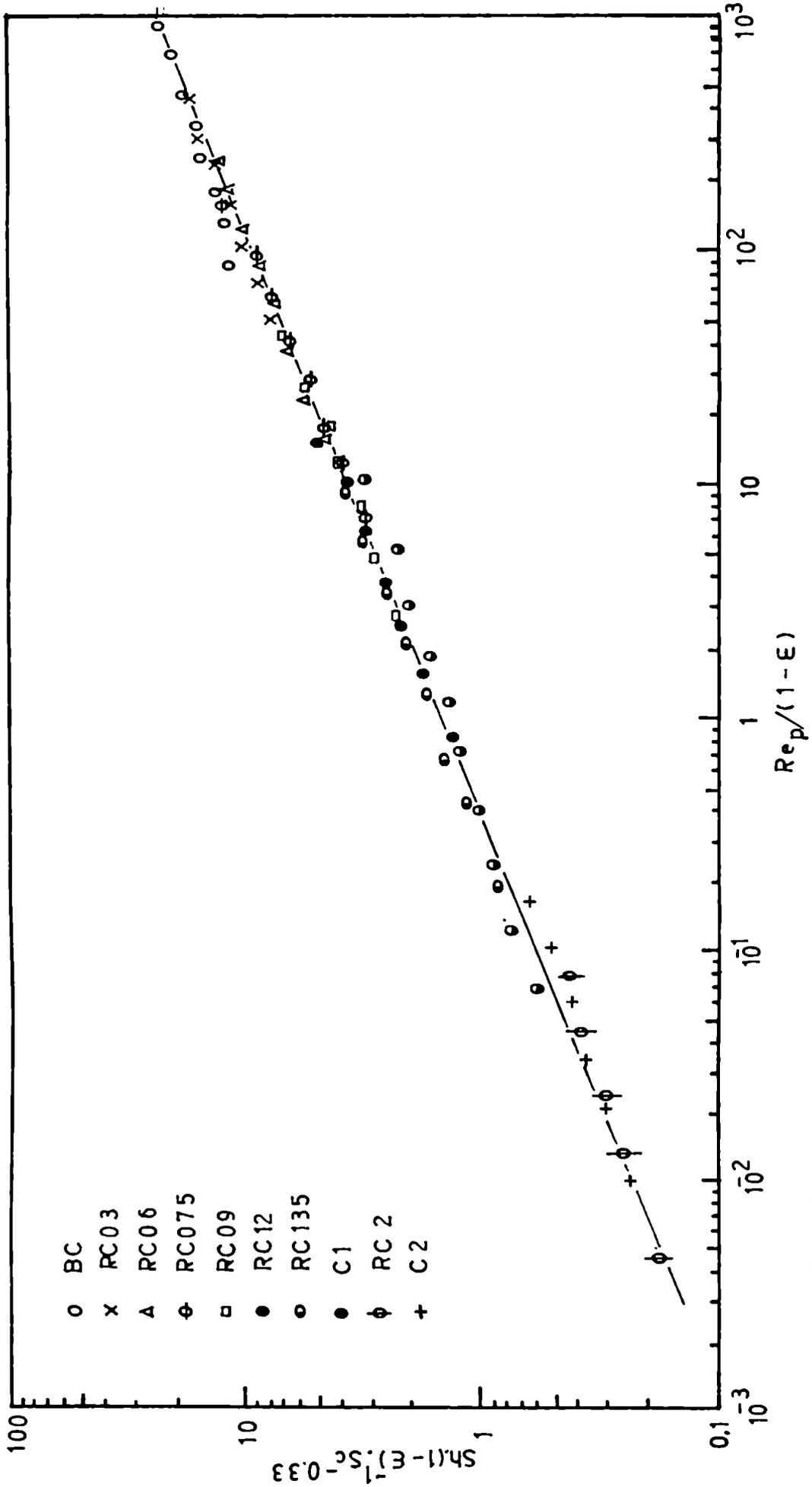


FIG. 24  
CORRELACION DE DATOS

### 3-9 CONSIDERACIONES SOBRE LAS VENTAJAS DEL LECHO FLUIDIZADO CON RESPECTO AL SISTEMA SIN PARTICULAS.

Para realizar una comparación entre el lecho fluidizado y el sistema sin partículas, se efectuó el siguiente cálculo:

Para cada solución se determinó la velocidad con que el fluido debía desplazarse en el sistema sin partículas para obtener el mismo coeficiente de transferencia que el máximo obtenido para un lecho fluidizado con el mismo fluido.

El cálculo se efectuó por medio de las siguientes expresiones:

$$Sh = 1,614 \cdot (\Psi(a) \cdot Re \cdot Sc \cdot de/L)^{1/3} \quad 3.9.1$$

para flujo laminar, y:

$$Sh = 0,276 \cdot Re^{0,58} \cdot Sc^{0,33} \cdot (de/L)^{1/3} \quad 3.9.2$$

para flujo turbulento, dadas por Ross y Wragg (34).

Como coeficiente de transferencia a igualar, se eligió el  $k_5^*$ , pues las correlaciones son válidas para coeficientes medios.

Una vez obtenidas las velocidades se procedió al cálculo de la pérdida de carga, tanto en el lecho como en el tubo vacío por medio de las expresiones:

$$\text{para lechos} \quad \frac{\Delta P}{L} = (\rho_s - \rho_l) \cdot (1 - \epsilon) \cdot g / g_c \quad 3.9.3$$

y para sistema anular sin partículas:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{v \cdot 8 \cdot \mu}{g \cdot R_{ext}^2} \cdot \frac{1}{(1 + a^2) - \frac{(1 - a^2)}{\ln(1/a)}} \cdot \left(\frac{g}{g_c}\right) \quad 3.9.4$$

para régimen laminar, y:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{4.f.v^2.\rho.g}{2.g.de. g_c} \quad 3.9.5$$

para régimen turbulento.

En la tabla 3-5 se encuentran los valores para distintas soluciones.

Luego se calculó el producto  $(v.\Delta P/L)$ , el cual es proporcional al consumo de potencia durante el pasaje del fluido por el equipo, listando sus valores en la tabla 3.5.

Es de notar que mientras el fluido circula en régimen turbulento por el tubo vacío, el requerimiento de potencia es superior en este caso. Esto ocurre con los fluidos de baja viscosidad.

Para el caso en que el fluido en el tubo vacío se desplaza en régimen laminar, se invierte el fenómeno. Esto sucede con los fluidos de alta viscosidad.

$Sc$	$\xi_{opt}$	$k_5^+ \cdot 10^3$ (cm/s)	$v_{loc}$ (cm/s)	$(\Delta P/L)_{loc}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$v_{tv}$ (cm/s)	$Re_{tv}$	$(\Delta P/L)_{tv}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$(v \cdot \Delta P/L)_{loc}$ (g cm <sup>2</sup> /s)	$(v \cdot \Delta P/L)_{tv}$ (g cm <sup>2</sup> /s)
1013	0,55	2,5	4,66	0,846	116,5	36820	0,047	3,94	5,47
2621	0,55	2,14	3,26	0,829	94,2	17915	0,038	2,70	3,50
4105	0,60	1,86	2,89	0,736	86,2	8973	0,034	2,09	2,90
7414	0,65	1,49	2,85	0,658	73,1	4457	0,031	1,87	2,63
21555	0,75	1,34	2,74	0,457	45,1	780	0,029	1,25	0,416
32474	0,75	0,985	1,75	0,401	29,4	431	0,027	0,701	0,226

TABLE 3-5: COMPARISON BETWEEN MICRO NUMERICAL AND ANALYTICAL

SIX PARTICLES.

#### 4- CONCLUSIONES

1) Para el presente trabajo, se encontró que una correlación de datos de la forma:

$$J_D = B (Re_p / (1-\epsilon))^b$$

expresada aquí como:

$$\frac{Sh}{(1-\epsilon) \cdot Sc^{0,33}} = B \cdot (Re_p / (1-\epsilon))^{1+b}$$

es más adecuada que la expresión:

$$J_D \cdot \epsilon = M \cdot (Re_p / (1-\epsilon))^b$$

presentada por otros autores.

2) Se ha comprobado sobre un amplio rango de número de Schmidt:

$$1813 < Sc < 372.000$$

que el exponente 0,33 utilizado en los trabajos pero no debidamente verificado (pues los investigadores que han variado  $Sc$ , lo han hecho en rangos demasiado estrechos), da una buena correlación de datos.

3) La validez de la correlación propuesta se ha verificado en un extenso rango de  $Re_p / (1-\epsilon)$  y de  $\epsilon$ .

$$4 \cdot 10^{-3} < Re_p / (1-\epsilon) < 10^3$$

$$0,45 < \epsilon < 0,90$$

lo que se ha logrado gracias a la variación en la viscosidad del fluido.

4) La correlación establecida, describe con acentable

exactitud el comportamiento de los lechos fluidizados con fluidos no-Newtonianos de características pseudoplásticas, redefiniendo convenientemente los adimensionales involucrados.

5) La ventaja o desventaja de la utilización de los lechos fluidizados con respecto al tubo vacío (desde el punto de vista de la transferencia de materia fluido-pared), depende en este caso del fluido de que se trate.

En fluidos en los cuales, para obtener el mismo coeficiente de transferencia en tubo vacío que el máximo obtenido en lecho fluidizado, éste se desplaza en régimen turbulento, el consumo de potencia en circulación será mayor en el tubo vacío.

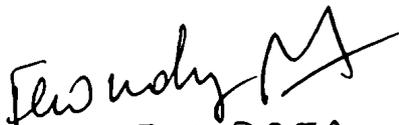
Si el fluido en el tubo vacío se desplaza en régimen laminar para cumplir la igualdad de coeficientes de transferencia, entonces el consumo de potencia será mayor en el lecho fluidizado.

6) Se comprobó que la presencia de partículas no conductoras en el medio, no presenta inconvenientes al método electroquímico utilizado, ya que la caída óhmica en el seno del lecho no supera el 10% de la total.

7) Se observó que en el rango de  $Sc$  estudiado, existe una baja influencia de este último sobre la dependencia del coeficiente de transferencia con la longitud de transferencia; encontrándose que el exponente de la longitud tiende asintóticamente

a -0,2 a medida que el número de Schmidt crece.

8) Se verificó que las curvas de expansión del lecho, en el caso de fluidos no-Newtonianos, cumplen con las relaciones de Richardson y Zaki modificadas por medio del término de corrección  $(1-n')/n'$ , el cual tiene en cuenta el apartamiento del comportamiento Newtoniano.

  
Dr. F. M. BREA

  
R. D. TONINI

NUMENCLATURA

A	area de transferencia $\text{cm}^2$ .
$A_f$	area de flujo $\text{cm}^2$ .
a	$r_{\text{int}}/r_{\text{ext}}$ en el anillo.
B	constante en ecuación 3.8.2 (II), adimensional.
$B_j$	coeficiente en ecuación 2.1.2 (I), adimensional.
b	exponente en ecuación 3.8.2 (II), adimensional.
$b_j$	coeficiente en ecuación 2.1.2(I), adimensional.
C	concentración del ión $\text{mol}/\text{cm}^3$ .
$C_i$	concentración del ión en la interfase fluido-pared, $\text{mol}/\text{cm}^3$
$C_o$	concentración del ión en el seno del fluido, $\text{mol}/\text{cm}^3$ .
$D$	difusividad del ión ferricianuro, $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_o$	factor preexponencial en ecuación 5.2.1(I), $\text{cm}^2/\text{s}$ .
d	diámetro del tubo, cm.
de	diámetro equivalente del anillo ( $d_{\text{ext}}-d_{\text{int}}$ ), cm.
dp	diámetro de partícula, cm.
E	$E_D-E_K$ , cal/mol.
$E_D$	energía de activación para la difusividad, cal/mol.
$E_K$	energía de activación para la viscosidad, cal/mol.
F	número de Faraday, Coul.
Gz	número de Graetz $W.C_p/k_t.L$ , adimensional.
$Gz_m$	número de Graetz para masa, $W/\rho.D.L$ , adimensional.
g	aceleración de la gravedad, $\text{cm}/\text{s}^2$ .

$h_{loc}$	coeficiente local de transferencia de calor, $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$
$i$	intensidad de corriente $\Lambda$ .
$J_D$	factor J para transferencia de materia, adimensional.
$j$	número de electrodo (subíndice).
$K$	parámetro de la ley de la potencia, $\text{dina} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ .
$K'$	constante en ecuación 2.2.6(I), $\text{dina} \cdot \text{s}^{n'} / \text{cm}^2$ .
$K_0$	factor preexponencial en ecuación 5.2.1(I), $\text{dina} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$ .
$k$	coeficiente medio de transferencia de materia, $\text{cm}/\text{s}$ .
$k_{loc}$	coeficiente local de transferencia de materia, $\text{cm}/\text{s}$ .
$k_R$	velocidad específica de reacción sobre el electrodo, $\text{cm}/\text{s}$ .
$k_t$	conductividad térmica del fluido, $\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ .
$L$	longitud del área de transferencia, $\text{cm}$ .
$L_1$	longitud del lecho fluidizado, $\text{cm}$ .
$M$	constante en ecuación 3.8.1(II).
$m$	masa de partículas, $\text{g}$ .
$N$	número de datos.
$Nu$	número de Nusselt local, $h_{loc} \cdot d / k_t$ , adimensional.
$Nu_m$	número de Nusselt para masa, $k \cdot d / \mathcal{D}$ , adimensional.
$n$	índice de flujo (ley de la potencia), adimensional.
$n'$	exponente en ecuación 2.2.6(I), adimensional.
$n_R$	exponente en ecuación 3.1.1(II), adimensional.
$n_p$	número de parámetros.
$P$	presión, $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ .
$R$	constante de los gases, $\text{cal}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$ .

$R_t$	radio del tubo, cm.
$Re$	número de Reynolds, $\rho \cdot v \cdot d / \mu_{eff}$ , adimensional.
$Re_p$	número de Reynolds de partícula, $\rho \cdot v \cdot dp / \mu_{eff}$ , adimensional.
$Re_t$	número de Reynolds terminal, $\rho \cdot v_t \cdot dp / \mu$ , adimensional.
$Re_{tn}$	número de Reynolds terminal en fluidos de la ley de la potencia, ecuación 3.1.16(II).
$r$	coordenada radial, cm.
$Sc$	número de Schmidt, $\mu_{eff} / \rho D$ , adimensional.
$Sh$	número de Sherwood, $k \cdot d / D$ para tubos, y $k \cdot dp / D$ para lechos; adimensional.
$T$	temperatura, °C.
$T_w$	temperatura de pared, °C.
$T_i$	temperatura de entrada, °C.
$t$	tiempo, s.
$v$	velocidad media, cm/s.
$v(r)$	velocidad como función del radio, cm/s.
$v_l$	velocidad del fluido a porosidad $l$ , cm/s.
$v_t$	velocidad terminal de partícula, cm/s.
$W$	caudal másico, g/s.
$y$	coordenada perpendicular al flujo en geometría plana.
$Z$	número de electrones intercambiados en la reacción.
$z$	coordenada en la dirección del flujo.

#### LETRAS GRIEGAS

$\alpha$	difusividad térmica del fluido, $k_t / \rho \cdot C_p$ , $cm^2/s$
$\dot{\gamma}_w$	velocidad de corte, $s^{-1}$ .

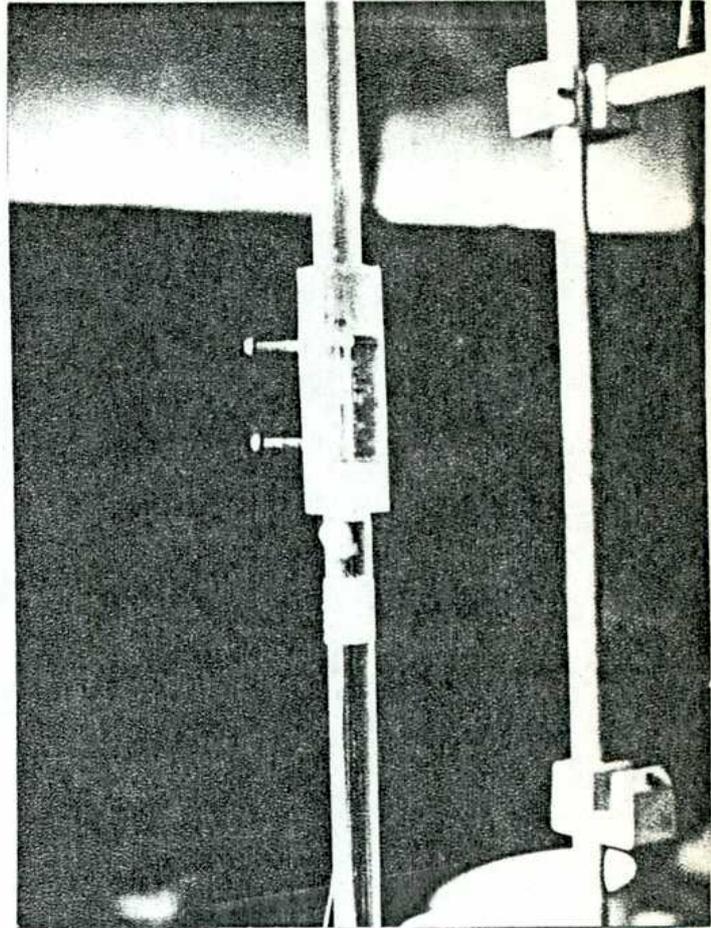
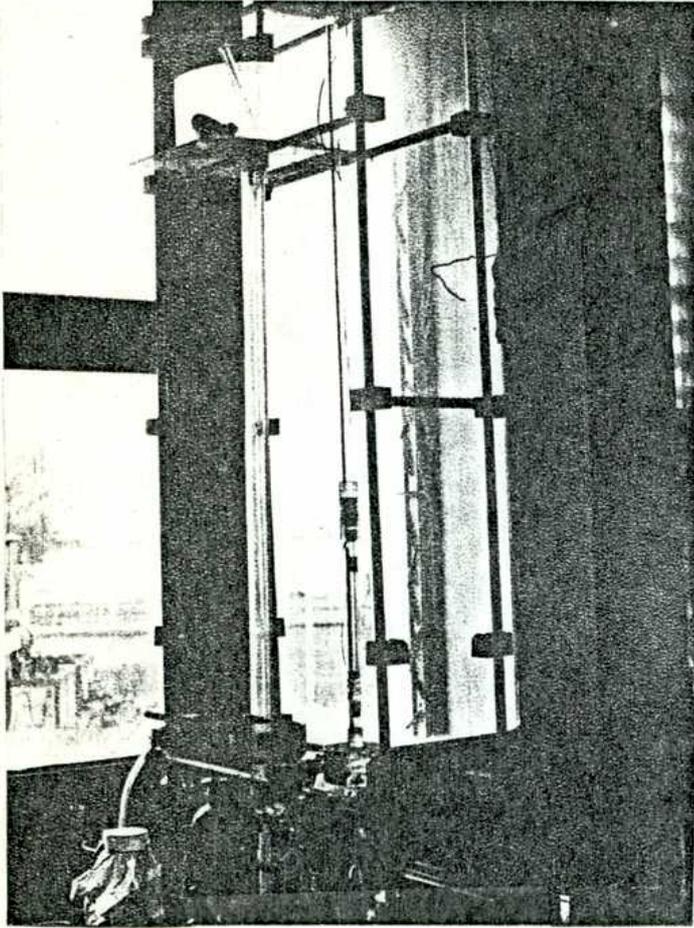
$\epsilon$	porosidad, adimensional.
$\epsilon_r$	error, adimensional.
$\nu$	viscosidad para fluidos Newtonianos, g/cm.s.
$\nu_{eff}$	viscosidad efectiva, definida en ecuación 2.2.12(I) para tubos, y en ecuación 3.8.6(II) para lechos, g/cm.s
$\rho$	densidad del fluido, g/cm <sup>3</sup> .
$\rho_s$	densidad del sólido, g/cm <sup>3</sup> .
$\tau_w$	esfuerzo de corte, dina/cm <sup>2</sup> .
$\theta$	exponente en ecuación 3.5.1(II), adimensional.
$\theta_j$	función del radio en ecuación 2.1.2(I), adimensional.
$\psi(a)$	función definida en ecuación 3.4.3(II). adimensional.

BIBLIOGRAFIA

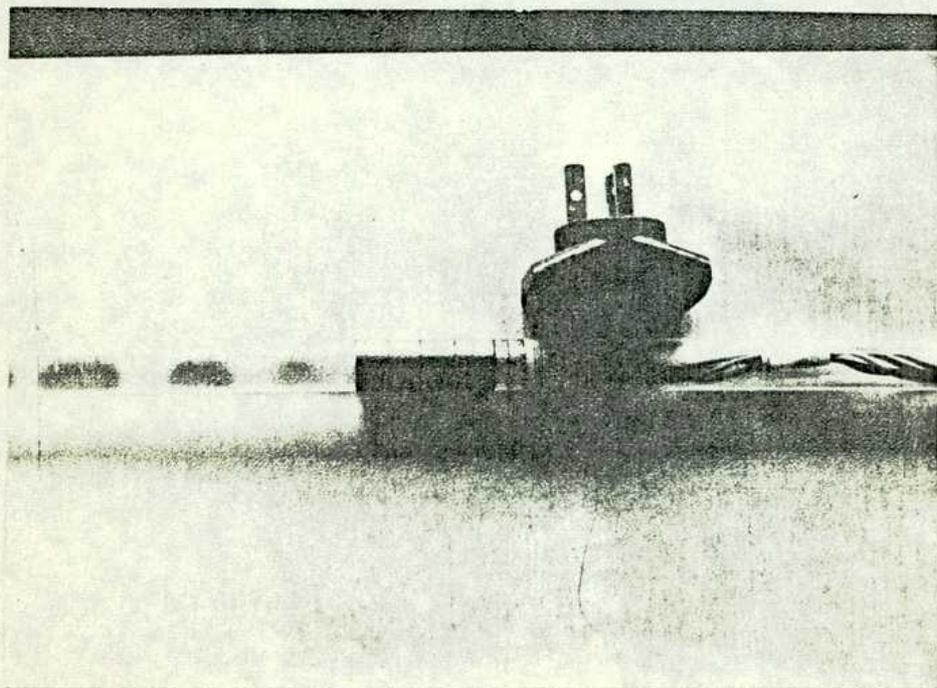
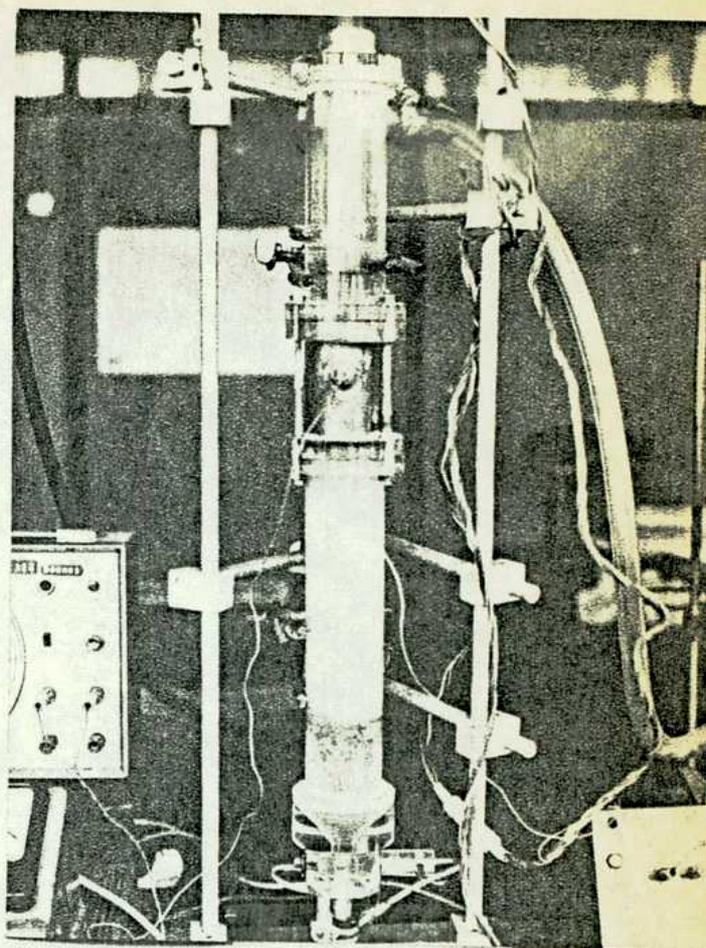
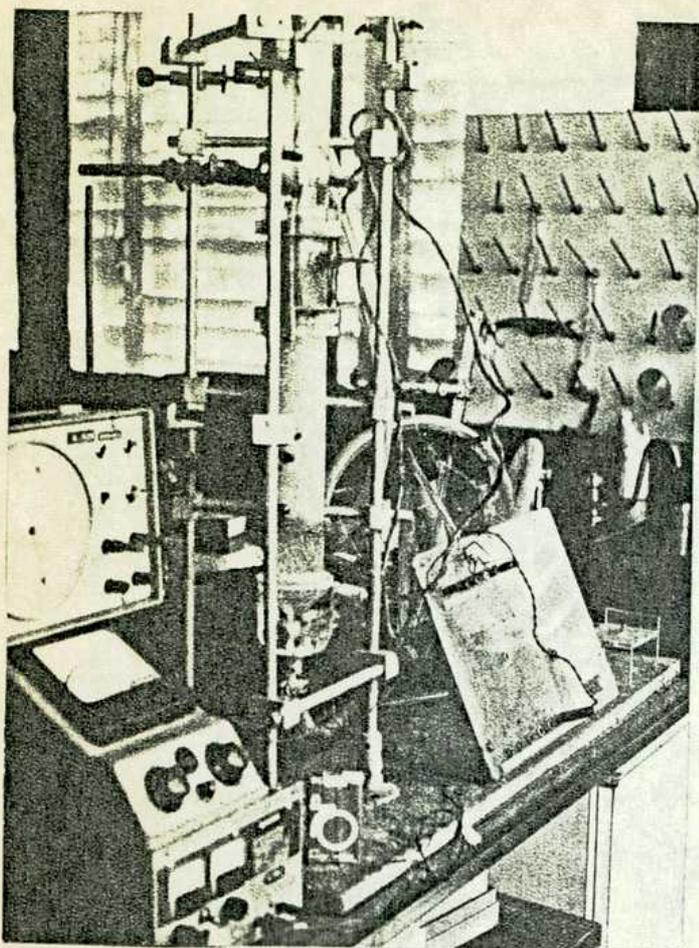
- 1- Stackelberg M.V., Pilgram M., and V. Toome; Z. Elektrochem 57, 342(1953).
- 2- B. Levich; Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1962).
- 3- Carrozza J.S.W., Marchiano S.L., Podestá J.J. and A.J. Arvia; Electrochim. Acta 12, 908(1967).
- 4- Eisenberg M., Tobias C.W. and C.R. Wilke; J. Electrochem. Soc. 103, 413(1956).
- 5- Bazán J.C., and A.J. Arvia; Electrochim. Acta 10, 1025(1965).
- 6- Arvia A.J., Bazán J.C. and J.S.W. Carrozza; Electrochim. Acta 11, 881(1966).
- 7- Clough S.B., Read H.E., Metzner A.B. and V.C. Behn; AIChE J1 8, 346(1962).
- 8- Hansford G.S. and M. Litt; Chem. Engng. Sci. 23, 849(1968).
- 9- Greif R., Cornet I. and R. Kappesser; Int. J. Heat Mass Transfer 15, 593(1972).
- 10- Griskey R.G. and G.H. Sedhamed; J. Appl. Polym. Sci. 17, 3761(1973)
- 11- Jottrand R. and F. Grunhard; Proceedings of the Symposium on the Interaction between Fluids and Particles, London 211(1962)
- 12- Knudsen J.G. and D.L. Katz; Fluid Dynamics and Heat Transfer, Mc Graw Hill Book Co., NY (1958).
- 13- Christiansen E.B.; Chem. Eng. Prog. 60, 49(1964).
- 14- Graetz L.; Ann. Phys. 18, 79(1883) ; 25, 337(1885).
- 15- Lyche B.C. and R.B. Bird; Chem. Engng. Sci. 6, 35(1956).

- 16- Richardson J.F. and Zaki W.W.; Trans. Instn. Chem. Engrs. 32, 35(1954).
- 17- Wilhelm R.H. and M.Kwauk; Chem. Eng. Prog. 44, 201(1948).
- 18- Davidson J.F. and Harrison; Fluidization, Academic Press London (1971).
- 19- King D.H.; B.A.Sc. Thesis Chem. Eng. Univ. Toronto(1965).
- 20- Venkata Rao C. and G.V.J. Jagannadharaju; Indian J. Technol. 3, 201(1965).
- 21- Krishna M.S. and Venkata Rao C.; and G.V.J. Jagannadharaju; Indian J. Technol. 4, 8(1966).
- 22- Coeuret F., Le Goff P. and F. Vergnes; Fluidization Symposium Eindhoven, p 7.1 (1967).
- 23- King D.H. and Smith J.W.; Can. J. Chem. Eng. 45, 329(1967).
- 24- Wasmund B.; Ph.D. Thesis Chem. Eng. Univ. Toronto(1966).
- 25- Carbin D.C. and D.R. Gabe; Electrochim. Acta 19, 653(1974).
- 26- Cocuret F. and P. Le Goff; Electrochim. Acta 21, 195(1976).
- 27- Xifra H.A. and U. Böhm; Rev. Lat. Am. Ing. Quim. y Quim. Apl. 5, 39, (1975).
- 28- Smith J.W. and D.H. King; Can. J. Chem. Eng. 53, 41(1975).
- 29- Lewis W.K., Gilliland E.R. and W.C. Bauer; Ind. Eng. Chem. 41, 1104(1949).
- 30- Ramamurthy K. and Subbaraju K.; Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Development. 12(2), 184(1973).
- 31- Richardson J.F. and Meikle R.A.; Trans. Instn. Chem. Eng. 39, 348(1961).
- 32- Brea F.H., Edwards H.F. and W.L. Wilkinson; Chem. Eng. Sci. 31, 329(1976).
- 33- Lawrence H.W.; Ind. Eng. Chem.

- 33- Leveque H.A.; Ann.Mines Mem. 13(12)(1928).
- 34- Ross T.K. and Wragg A.A.; Electrochim.Acta 10,1093(1965).
- 35- Sellars J.R., Tribus M. and J.S.Klein; Transactions of the ASME, p.441, February 1956.
- 36- Skelland A.H.P.; Non-Newtonian Flow and Heat Transfer, John Wiley & Sons Inc., N.Y.(1967).
- 37- Rabinowitsch B.; Z.Phys.Chem. 145A,1(1929).
- 38- Metzner A.B. and J.C.Reed; AIChE.J 1,434(1955).
- 39- Pigford R.L.; Chem.Eng.Prog.Symposium Series No17, 51,79(1955).
- 40- Wasserman M. and J.Slattery; AIChE J 10(3),383(1964)



Fotografía Nº 2 : Celda de flujo



Fotografias N° 1 : Lecho fluidizado