

Tesis de Posgrado

Estudio de la transferencia de masa en lechos rellenos

Mandelbaum, Adolfo Jorge

1971

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

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

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

Cita tipo APA:

Mandelbaum, Adolfo Jorge. (1971). Estudio de la transferencia de masa en lechos rellenos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1392_Mandelbaum.pdf

Cita tipo Chicago:

Mandelbaum, Adolfo Jorge. "Estudio de la transferencia de masa en lechos rellenos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1971. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1392_Mandelbaum.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN
LECHOS RELLENOS

ADOLFO JORGE MANDELBAUM

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

DIRECTORA : DRA. URSULA BOHM DE BORDENAVE

1971

- 1392 -

A mi esposa e hijo

A mis padres

Indice

	Página
Introducción	1
Objeto del trabajo	4
Método utilizado para medir el flujo de materia	5
Parte experimental	7
Descripción del equipo	7
Electrodos. Preparación y tratamiento	9
Soluciones. Preparación y análisis	11
Circuito eléctrico	12
Técnica de medición	13
Medición de las distintas variables intervinientes	16
Ensayos previos	17
Curvas de polarización	17
Estudio de la influencia de la posición de los anillos	18
Estudio de la influencia de la localización de los anillos electrodos en el lecho y del sentido de flujo	20
Resultados	24
Análisis de las ecuaciones de la capa límite	30
Correlación final y discusión de los resultados	37
Comparación con otros trabajos	40
Bibliografía	46
Apéndice I	Microfilm
Apéndice II	48

Apéndice III	Microfilm
Apéndice IV	Microfilm
Apéndice V	57
Nomenclatura	58

1.- Introducción

En una serie de operaciones de importancia industrial, se tiene una transferencia de materia entre un sólido y un fluido.- En particular, es importante el caso en que el sólido se encuentra formando un lecho relleno, en operaciones como extracción, secado, adsorción, intercambio iónico, etc., y en procesos especialmente para reacciones catalíticas.- El tema ha sido frecuentemente estudiado en forma experimental para el caso de flujo de gases, mientras que se dispone de una menor información sobre los sistemas sólido-líquido.- Precisamente el objetivo de este trabajo es obtener un mejor conocimiento de la transferencia de masa entre un lecho relleno y un líquido, particularmente a bajos Re' .-

Entre los primeros trabajos sobre el tema tenemos, el de Mc Cune y Wilhelm (1) que trabajaron con un lecho formado por esferas modificadas o por escamas de naftol-2 que se disolvían por el pasaje de agua.- Sus resultados cubren el rango de Re' : 14-1755.-

Hobson y Thodos (2) midieron la transferencia de materia desde sólidos porosos usando los sistemas isobutanol-agua y metiletíl-cetona-agua.- Por otra parte, Gaffney y Drew (3) en su trabajo, usando pellets de distintos materiales y distintos solventes encontraron a bajos Re' , diferencias entre corridas efectuadas con flujo hacia abajo y aquellas realizadas con flujo hacia

arriba.- Este hecho los llevó a considerar la influencia de la convección natural sobre el proceso.- Para ello, efectuaron algunas corridas en condiciones de convección natural pura, encontrando coeficientes de transferencia del mismo orden que los obtenidos a bajos Re' .-

Una confirmación del trabajo de Mc Cune y Wilhelm (1) fue obtenida por Evans y Gerald (4) usando partículas de ácido benzoico.-

El primer trabajo en el que se estudia la zona de $Re' < 1$ es el de Dryden, Strang y Withrow (5) que emplearon para ello pellets de naftol-2 y ácido benzoico que se disolvían en agua.- Si bien las curvas obtenidas están trazadas en base a un número relativamente pequeño de datos, experimentales, se observa la existencia de curvas distintas para los dos sistemas ensayados y además la influencia del sentido de circulación del líquido (hacia abajo o hacia arriba).- Los autores discuten extensamente la influencia que, a bajos Re' , tiene la difusión axial y la convección natural sobre los valores de j calculados.- Además justifican los mayores valores de j obtenidos con el sistema ácido benzoico-agua, en base a que a dicho sistema le corresponde, para las condiciones de la experiencia, un valor de Gr aproximadamente cincuenta veces mayor que para el sistema naftol-2/agua.- Más recientemente, Thoenes y Kramers (6) revisando la bibliografía del tema, encuentran gran discrepancia entre los

distintos investigadores y discuten una serie de probables causas a las cuales atribuyen la discrepancia.- Sostienen además, que el estudio de la transferencia de materia desde una partícula activa en un lecho inerte, provee un mejor conocimiento del fenómeno que los métodos usados hasta entonces midiendo una transferencia promedio para todo el lecho.- En sus experiencias, usaron una esfera de ácido benzoico colocada en medio de distintas disposiciones regulares de esferas inertes, e hicieron circular agua por el lecho así formado.- La mayor parte de los resultados corresponden a la zona de $Re' > 20$.-

Un sistema similar al de Thoenes y Kramers (6) fue usado por Rowe y Claxton (7) que trabajaron en el rango de Re' : 2,8-1267.-

Pertenecen a una zona de menores Re' , los trabajos de Williamson, Bazaire y Geankoplis (8) y de Wilson y Geankoplis (9).- En el primero se usaron esferas de ácido benzoico y como fluido, agua, cubriéndose el rango de Re' : 0,08-120.- En el último, se usó el mismo equipo y sistema (agregándose corridas con solución de propilénglicol) y se extendió el rango de Re' hasta 0,0016.- En este caso se estudió además, el efecto de la altura de lecho, la dilución con esferas inertes, el mezclado axial, etc.- La validez de los resultados obtenidos por estos autores es cuestionable, para la zona de bajos Re' , ya que no han considerado el efecto de la convección natural encontrado

por (3) y (5) y además no corrigen por difusión axial, efecto este que debe ser importante en este trabajo, por tratarse de un lecho de pequeña altura en el que se alcanza una concentración a la salida cercana a la de saturación.-

Jolls y Hanratty (10) han medido la transferencia de masa desde una esfera rodeada de esferas inertes dispuestas al azar, usando un método electroquímico, pero tanto este trabajo como el de Rhodes y Peebles (11) encaran fundamentalmente el estudio de la zona de flujo turbulento.-

De esta breve reseña bibliográfica se puede concluir, que si bien la transferencia de masa en un lecho relleno a bajos Re' ha sido estudiada, la complejidad del fenómeno y los errores a que han dado lugar las técnicas empleadas hasta el presente, han impedido la aclaración de dicho fenómeno.- Es en base a esto que se ha encarado el presente trabajo utilizando un método electroquímico y tratando de determinar el papel que realmente juega la convección natural en la zona de bajos Re' .-

2.- Objeto del trabajo

- a) Determinación de la transferencia de masa a distintos Re' en un lecho relleno con anillos Raschig.-
- b) Estudio de la influencia de variables tales como la posición axial y la posición radial de los anillos activos y del sentido de flujo del líquido en la columna (hacia abajo o hacia arriba).-

- c) Determinación de la transferencia de masa por convección natural para distintos valores del ScGr.-
- d) Comparación de los resultados experimentales con valores obtenibles de la bibliografía.-

3.- Método utilizado para medir el flujo de materia

Para la determinación del flujo de materia se utilizó un método electroquímico que consiste esencialmente en la medición de la intensidad de corriente límite de reacciones electrolíticas apropiadas (12) (13).-

En este trabajo los sistemas utilizados fueron:

- a) Reducción catódica de ferricianuro de potasio en soluciones de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/NaOH$.-
- b) Electrodeposición de cobre a partir de soluciones de $CuSO_4/H_2SO_4$.-

En cualquiera de estos sistemas, en ausencia de gradientes térmicos significativos, la transferencia de materia desde o hacia el electrodo se produce fundamentalmente por tres mecanismos:

- a) Migración: consiste en el movimiento de los iones debido a la existencia de un gradiente de potencial eléctrico.-
- b) Difusión: Debido a la existencia de un gradiente de concentración.-
- c) Convección
 - i) Natural: Debida a la presencia de un gradiente de densidad. Así por ejemplo, en el primer sistema ci-

tado, la producción de ferrocianuro en el cátodo da lugar a la formación de una solución más densa que el resto del electrolito, lo que provoca un flujo hidrodinámico descendente.- Por otro lado, cuando se produce la electrodeposición del cobre en el segundo sistema, la densidad de la solución es menor cerca del electrodo que en el seno de la solución, lo que da lugar a un flujo hidrodinámico ascendente.-

ii) Forzada: Debida a la presencia de un gradiente de presión, que se traduce en un movimiento del seno del fluido.-

En el método electroquímico utilizado se elimina prácticamente el flujo debido a la migración de los iones a ser reducidos.- Esto se logra por el agregado de un gran exceso de un electrolito soporte (que aumenta considerablemente la conductividad de la solución pero no interviene en la reacción electroquímica) el cual transporta prácticamente toda la corriente.- Este electrolito soporte es en el primer sistema NaOH y en el segundo H_2SO_4

En estas condiciones puede considerarse que la convección es el mecanismo de transferencia preponderante en el seno de la solución, mientras que en la inmediata vecindad de la interfase sólido-líquido es más importante la difusión de los iones desde o hacia el electrodo.-

En el método electroquímico se aumenta el voltaje aplicado a los electrodos (con lo que aumenta el flujo de materia) hasta el instante en que todo ión que llega al cátodo es in

mediatamente reducido, con lo cual la concentración en la interfase es prácticamente nula.- En estas condiciones, se alcanza la máxima velocidad de transferencia de masa hacia el electrodo (para las condiciones experimentales dadas) ya que el proceso controlante es la transferencia de masa desde el seno de la solución hacia la interfase.- Cuando se tiene esta situación, se llama "corriente límite" a la corriente que circula por el sistema.-

La idea básica del presente trabajo, es reemplazar algunos anillos Raschig del lecho relleno por anillos electrodos similares, de modo de medir la transferencia de masa electroquímica.-

4.- Parte experimental

4.1.- Descripción del equipo

El equipo utilizado consiste básicamente en una columna rellena y un sistema de circulación de la solución.-

La columna de acrílico ("lucite"), cuyo esquema y dimensiones pueden apreciarse en la fig. 1, está formada por dos secciones, unidas por medio de una brida y la junta de goma correspondiente.- El objeto de esta división en dos secciones es lograr un fácil acceso a la parte superior de la sección inferior (esta ventaja se hará evidente al describir la técnica de medición (4.5.-)).-

La sección superior tiene en su base, una placa de acrílico perforada para sustentar el relleno conte-

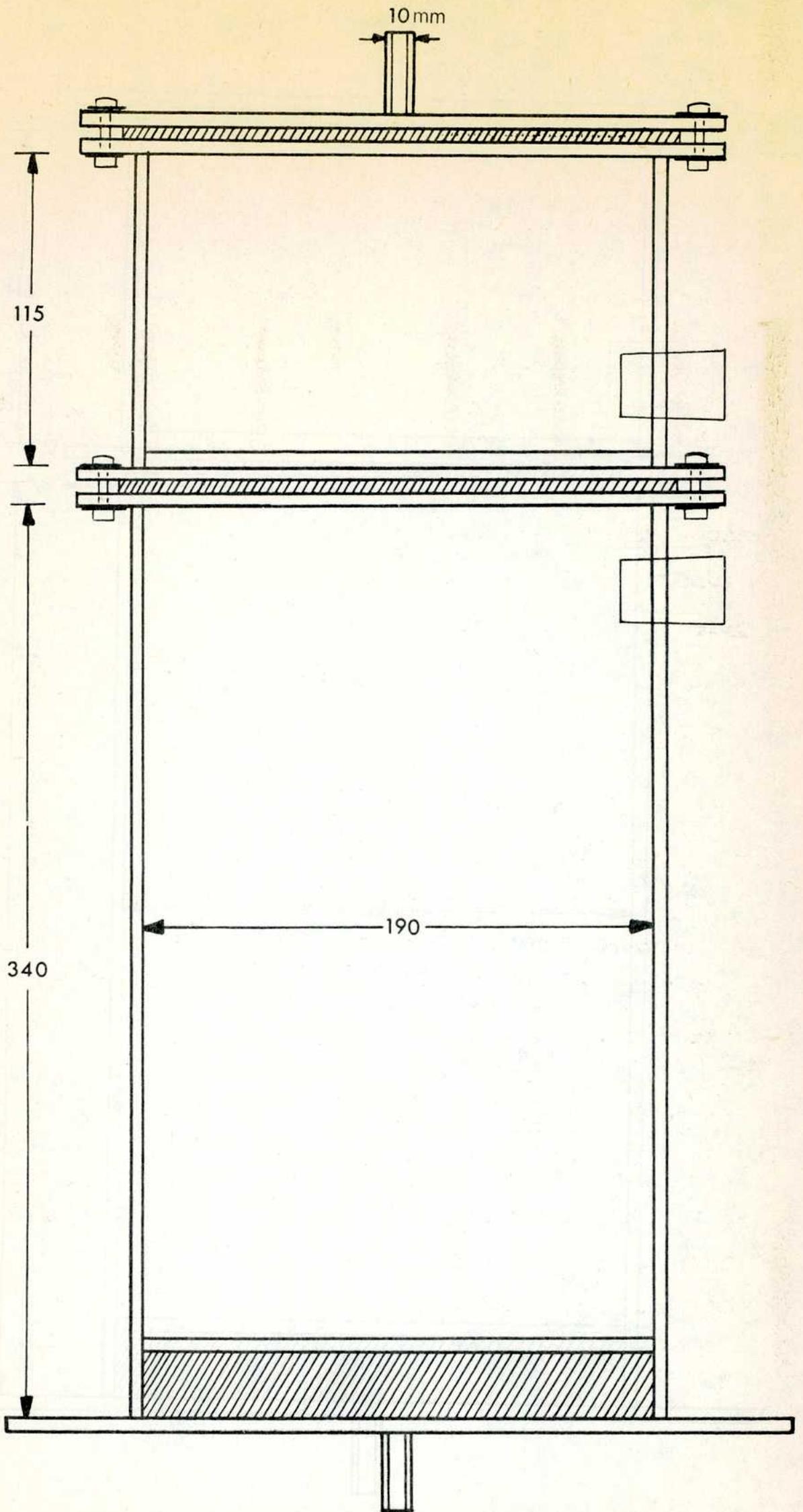


Fig. 1: Esquema de la columna rellena

nido en dicha sección.-

El relleno de la columna consiste en una capa de lana de vidrio de 2,5 cm de espesor (colocada con el objeto de favorecer una mejor distribución del líquido en la columna) separada, por una placa de acrílico perforada, del relleno principal, constituido por anillos Raschig cerámicos de 1,3 cm de diámetro (y altura) y 0,25 cm de pared (en promedio).- El llenado de ambas secciones de la columna se efectuó dejando caer grupos aproximadamente iguales de anillos desde la zona superior central de la columna, conteniendo éste líquido hasta aproximadamente $2/3$ de su altura. Periódicamente se empajaba la superficie del relleno mediante una varilla.- El sistema de circulación de la solución está formado por una tubería de PVC (policloruro de vinilo) de 0,8 cm de diámetro interno que conecta las distintas partes del equipo.-

La solución, contenida en un recipiente elevado (1) de 10 litros de capacidad (fig. 2), desciende hasta la entrada de la columna, la atraviesa, pasa por el medidor de flujo (2) y finalmente desemboca en un recipiente (3) de 10 litros de capacidad que actúa como tanque intermediario.- Junto a la entrada y salida de la columna se encuentran sendos dedos de vidrio que portan termómetros y alrededor de los cuales circula la solución.-

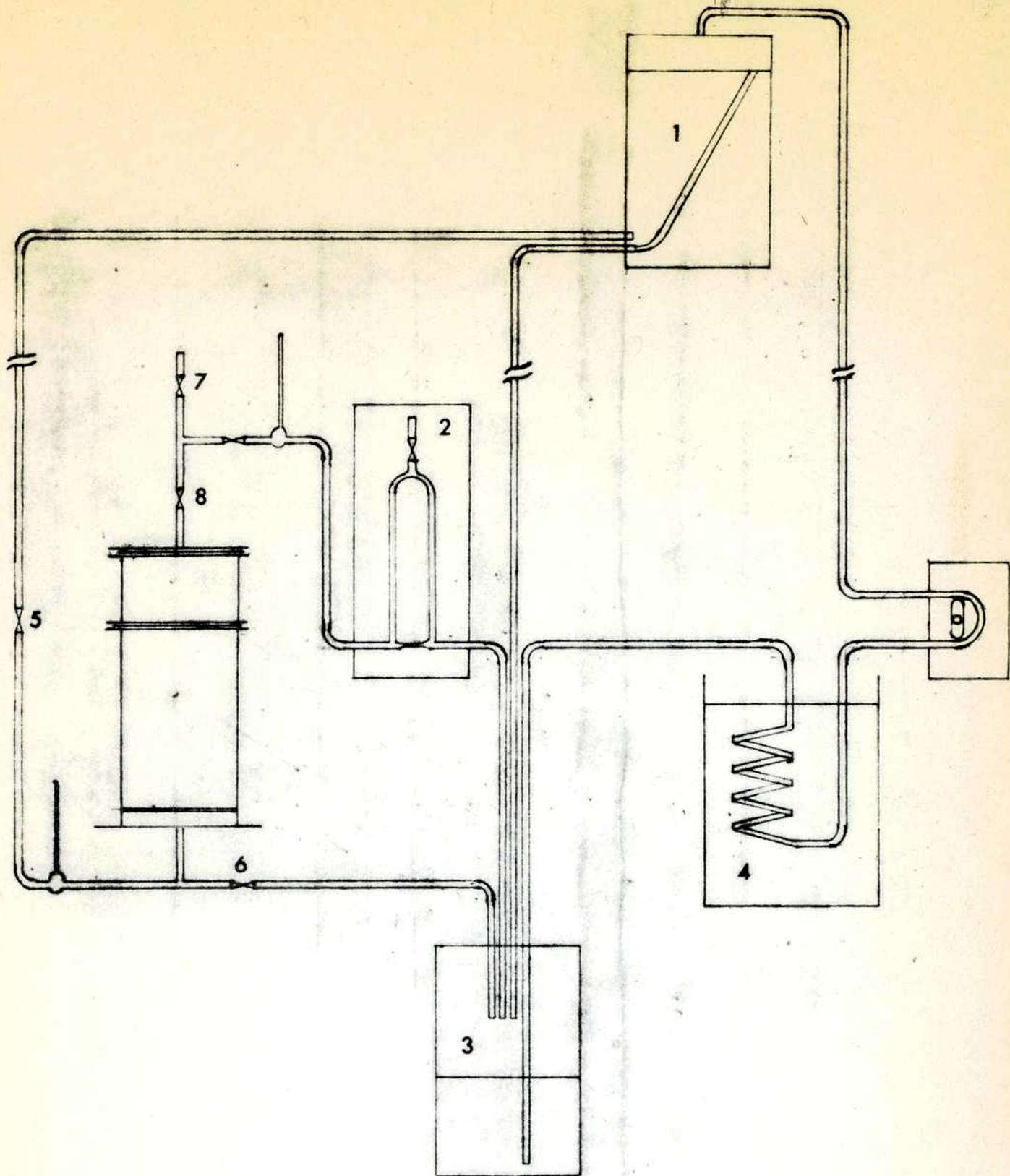


Fig. 2: Esquema del sistema de circulación de la solución

Por medio de una bomba perestáltica (Manostat) provista de un tubo de Tygon, se eleva la solución desde el recipiente (3) al (1) haciéndola pasar en el interín por un serpentín de vidrio sumergido en un tanque termostatzado (4).- La altura de líquido en el recipiente elevado se mantiene constante gracias a un tubo de desborde que permite que el exceso de líquido vuelva al recipiente inferior.-

4.2.- Electrodos. Preparación y tratamiento

Es importante que el área del ánodo (donde ocurre la oxidación) sea bastante mayor que la del cátodo, de modo que sólo se polarice este último, ya que lo que interesa medir es la corriente límite para una reducción (para los dos sistemas electroquímicos utilizados.)

4.2.1.- Sistema $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6 / NaOH$

En este caso se usan como cátodos, seis anillos de cobre niquelado que fueron preparados en la siguiente forma:

4.2.1.1. A partir de caño de cobre adecuado, se tornearon los anillos necesarios de 1,8 cm de diámetro externo (y altura) y 0.25 cm de pared, efectuándose también una pequeña perforación en uno de sus extremos.-

4.2.1.2. Una vez pulidos con distintos tipos de tela esmeril, fueron desengrasa

dos electrolíticamente en una solución de NaOH al 10% con una densidad de corriente de 2×10^{-2} A/cm².

4.2.1.3.- Los anillos ya desengrasados fueron finalmente niquelados utilizando un baño apropiado (14).

Como ánodo, se usan 34 anillos similares a los catódicos (preparados en la forma antes descripta pero sin la perforación). Se usó además, como parte del ánodo, una lámina de níquel de $3 \times 5 \times 0,1$ cm con el objeto de establecer la conexión con el circuito eléctrico por medio de un cable soldado a la misma.

4.2.2.- Sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

Los electrodos usados en este caso son análogos a los utilizados para el otro sistema. Las diferencias en la preparación consistieron esencialmente en que en este caso no se efectuó el niquelado y además el desengrasado se realizó por exposición a vapores de tricloro etileno.

Periódicamente se efectuó una limpieza de los cátodos sumergiéndolos por unos minutos en solución de HNO_3 diluido. En todos los casos la conexión eléctrica entre los anillos anódicos que forman la capa inferior de la sec-

ción superior de la columna, y la placa conectada al circuito se efectúa por simple contacto entre los mismos.- En cambio, en el caso de los anillos que forman el cátodo, la conexión con el circuito eléctrico se realiza en forma individual, usando alambres de cobre aislados que penetran en los anillos.- La salida de los cables de la columna, se efectúa a través de tapones de látex perforados que penetran en los ~~orificios~~ con que cuenta la columna (fig. 1).-

4.3.- Soluciones. Preparación y análisis

El volumen considerable de líquido necesario para llenar el equipo y mantener el nivel en el recipiente (1) (aproximadamente 22 litros), han determinado la necesidad de usar la solución durante un cierto tiempo.- Por este motivo las soluciones utilizadas se valoraron diariamente.- Se utilizaron en la preparación de las soluciones y en los análisis drogas "Analar".-

Antes de comenzar y durante las corridas, se burbujeó en las soluciones nitrógeno (tipo "tres bandas") para eliminar el oxígeno disuelto, evitando la posible aparición de su curva de polarización.-

En el caso del sistema $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$ se determinó el $Fe(CN)_6^{-4}$ por titulación con $KMnO_4$ en me

dio ácido (15). Reduciendo (en otra muestra) el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ por medio de H_2O_2 en medio alcalino y titulando el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ en la forma antes descrita, se pudo determinar por diferencia el contenido de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$.- En los dos casos, la determinación del punto final de la titulación se efectuó utilizando la técnica "dead-stop".-

En el sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, se determinó la concentración de Cu^{+2} por electrodeposición sobre un cátodo de acero inoxidable previamente tarado (16).-

4.4.- Circuito eléctrico

El circuito eléctrico utilizado en las mediciones con el sistema $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{NaOH}$ (fig. 3) está constituido esencialmente por:

- 4.4.1.- Una fuente de corriente continua estabilizada "Labgear" destinada a proveer una diferencia de potencial regulable a voluntad.-
- 4.4.2.- Un registrador "VOM 6E" (Bausch & Lomb) para verificar la llegada de la intensidad a las condiciones de estado estacionario.-
- 4.4.3.- Un milivoltímetro a válvula de lectura directa "Knick" (resistencia interna $10^{13} \Omega$) para verificar la realización de las mediciones en la zona de potenciales correspondientes a corriente límite (ver 4.7.-).-
- 4.4.4.- Un miliamperímetro "Norma" para medir la

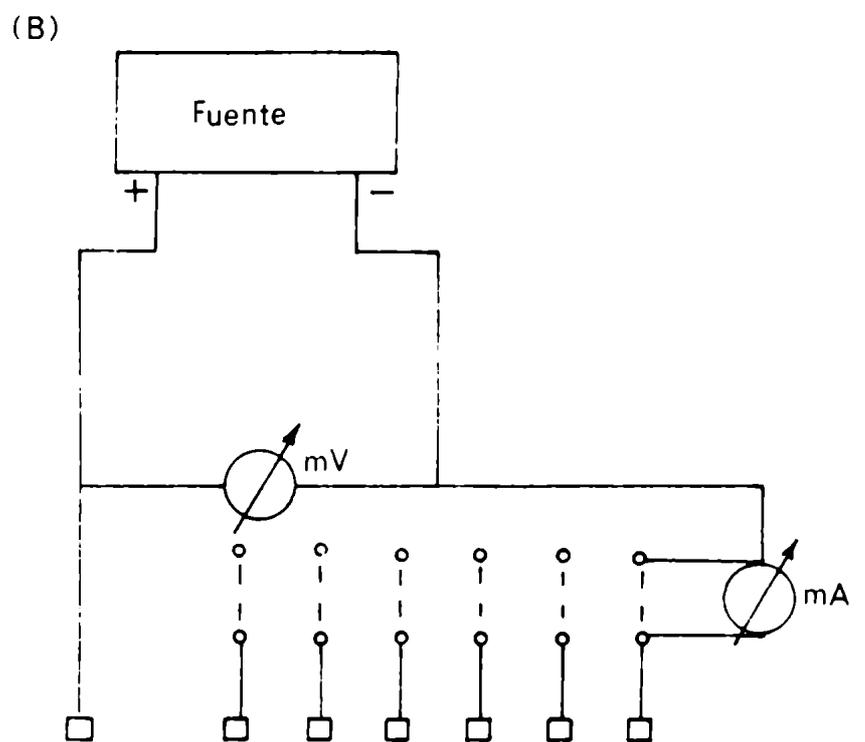
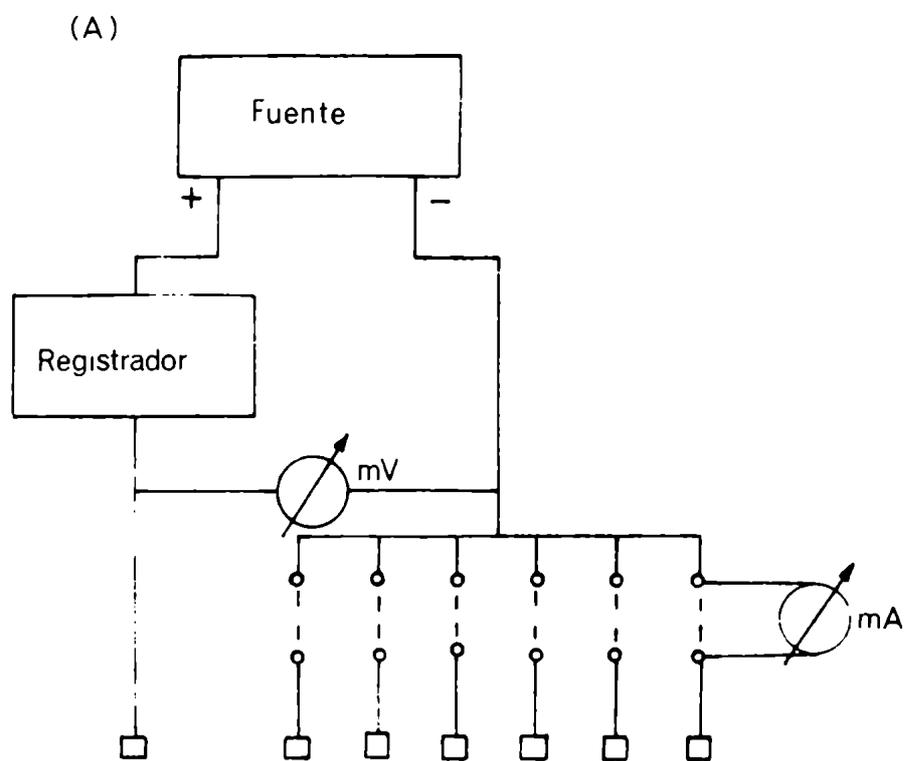


Fig. 3: Circuitos eléctricos

(A): sistema $K_4Fe(CH)_6/K_3Fe(CH)_6/BaOH$

(B): sistema $CuSO_4/N_2SO_4$

corriente límite circulante por cada cátodo.-

A fin de intercalar el miliamperímetro sucesivamente en cada una de las ramas catódicas, se utiliza un sistema de conectores tipo "plug y jack" tal que, estando el miliamperímetro desconectado, circula corriente por dichas ramas, pero al conectar el "plug" (conectado a los bornes del instrumento) se corta el contacto directo entre el cátodo y la fuente y la corriente pasa por el miliamperímetro.- Este sistema tiene la ventaja de que solo introduce una perturbación mínima en el circuito.-

En lo que respecta a las mediciones con el sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, el circuito fue parcialmente modificado en razón de la diferente técnica empleada en este caso para efectuar las mediciones (ver 4.5.-).- Se eliminó el registrador y también la conexión simultánea de todos los cátodos al circuito, quedando conectado sólo el electrodo cuya corriente límite se está midiendo (fig. 3).-

4.5.- Técnica de medición

4.5.1.- Sistema $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{NaOH}$

4.5.1.1.- En primer lugar, se retira aproximadamente la mitad del líquido contenido en

la columna cerrando la llave (5) y abriendo las llaves (6) y (7) con lo cual el líquido pasa al recipiente inferior.-

4.5.1.2.- Se retira la sección superior de la columna y luego una capa de anillos cerámicos de 5 a 7 cm de profundidad.-

4.5.1.3.- Se reemplazan seis anillos cerámicos por sendos anillos electrodos, cuidando que no se produzca contacto entre los mismos.-

4.5.1.4.- Se abre la llave (5) y se cierra la (6) de modo que el nivel de líquido suba hasta cerca del borde superior y se devuelven a la columna los anillos cerámicos previamente retirados.-

4.5.1.5.- Se vuelve a colocar la sección superior de la columna y se deja que el nivel de líquido suba hasta el tubo de salida.- Logrado esto se abre la llave (5) y se cierran la (6), (7) y (8), con lo cual el sistema está listo para circular.-

4.5.1.6.- Se abre la llave (8) y se pone en marcha la bomba perestáltica, regulando su velocidad de modo de mantener el nivel en el recipiente (1).-

4.5.1.7.- Se mantiene la circulación del líquido hasta alcanzar una estabilización

en las temperaturas de entrada y salida de la columna.-

4.5.1.8.- Se fija un caudal y se conecta la fuente de poder estabilizada, regulando el reóstato hasta alcanzar la diferencia de potencial correspondiente a corriente límite que se va a usar (ver 4.7.-).-

4.5.1.9.- Una vez que se observa en el registrador que la intensidad total prácticamente no varía, se mide la intensidad en los distintos cátodos intercalando el miliamperímetro en los distintos circuitos.-

4.5.1.10.- Se modifica el caudal por medio de la llave (8) y se repite el proceso anterior.-

4.5.1.11.- Se determina la intensidad de corriente correspondiente a caudal nulo, de modo de tener datos de convección natural pura.-

4.5.2.- Sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

La técnica de medición es en este caso, análoga a la del sistema anterior en lo que respecta a los puntos 4.5.1.1.- a 4.5.1.4.- pero, debido a que en el caso de este sistema se produce un depósito metálico en el cátodo, (que puede aumentar el área de trans

ferencia), es conveniente efectuar las mediciones en forma rápida para atenuar este inconveniente.-

4.5.2.5.- Se conecta el miliamperímetro en uno de los cátodos, ajustándose el valor de la diferencia de potencial, si es necesario, y una vez estabilizada la corriente (aproximadamente después de un minuto) se lee la intensidad.-

4.5.2.6.- Como el principal objeto de haber usado este sistema era extender los datos de convección natural pura, se efectuaron sólo las mediciones de caudal nulo.-

4.6.- Medición de las distintas variables intervinientes

4.6.1.- Medición de la temperatura

Se efectuó por medio de los termómetros calibrados colocados a la entrada y salida de la columna.-

4.6.2.- Medición de la concentración

ver 4.3.-

4.6.3.- Medición de la viscosidad cinemática

Se realizó utilizando un viscosímetro termotatizado tipo Ostwald.-

4.6.4.- Medición de la densidad

Se efectuó usando un picnómetro calibrado.-

4.6.5.- Medición del caudal

Se utilizó para ello un par de caudalíme-

tros especialmente construídos en vidrio, consistentes en un manómetro situado en los extremos de un angostamiento del tubo.- Los caudalímetros diferían sólo en el diámetro interno de la sección angosta para cubrir el rango completo de caudales.- Los mismos fueron calibrados y su calibración verificada con las distintas soluciones.-

4.6.1.- Medición de la porosidad

Se realizó contando el número de anillos contenidos en la columna, calculando el volumen total de la misma (en base a sus dimensiones) y hallando el volumen medio de los anillos por desplazamiento de muestras de éstos, en agua contenida en una probeta.

5.- Ensayos previos

5.1.- Curvas de polarización

A fin de ubicar el intervalo de voltaje para el cual se tiene intensidad de corriente límite, se obtuvieron curvas de polarización para los dos sistemas estudiados y distintas condiciones experimentales.- En particular, para el sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ que, como es sabido, tiene un "plateau" de corriente límite reducido en el caso de presencia de convección (17), se determinó la curva de polarización para cada una de las concentraciones utilizadas. La observación de las curvas de polarización, re-

presentadas en la fig. (4) y (5) permite comprobar:

5.1.1.- El desplazamiento casi paralelo de las curvas al variar el caudal.-

5.1.2.- La escasa influencia de la posición del anillo sobre la forma y desplazamiento de la curva de polarización.-

5.1.3.- La mayor amplitud del "plateau" para el sistema $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$ comparado con el del sistema $CuSO_4/H_2SO_4$.-

por esta última razón, se eligió una diferencia de potencial constante de 1100 mV para trabajar con el sistema $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$ mientras que con el otro sistema se usaron los valores especificados en la tabla I.-

Tabla I: Diferencias de potencial utilizadas con el sistema $CuSO_4/H_2SO_4$

Conc. molar	V (mV)	Conc. molar	V (mV)
0,0110	400	0,0925	600
0,0143	400	0,100	600
0,0300	450	0,150	800
0,0436	550		

5.2.- Estudio de la influencia de la posición de los anillos.-

Dadas las distintas inclinaciones respecto de la vertical que tienen los anillos electrodos una vez ubicados en el lecho, es de esperar la obtención de intensidades de corriente límite distintas para

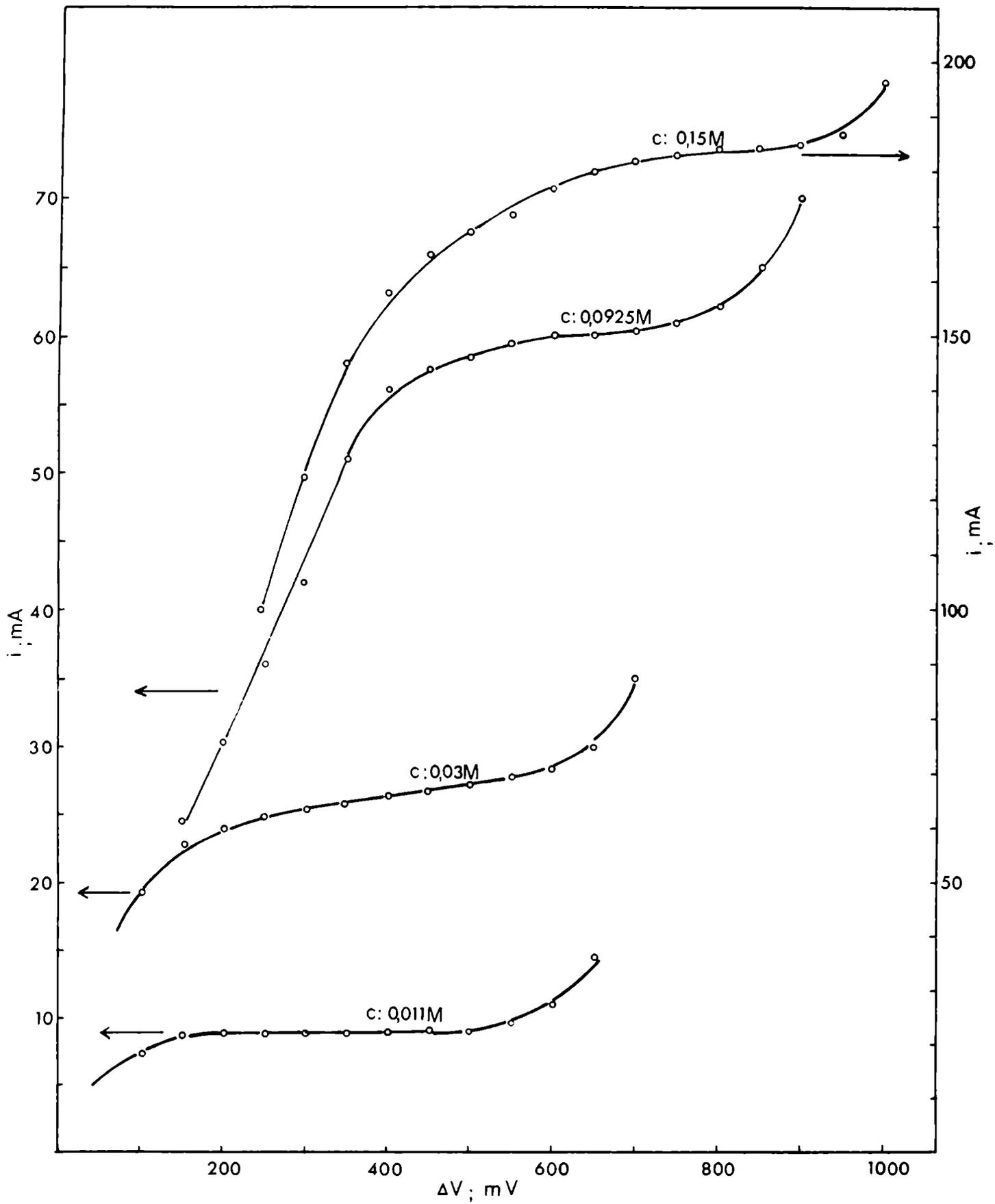


Fig. 4: Curvas de polarización ($\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$)

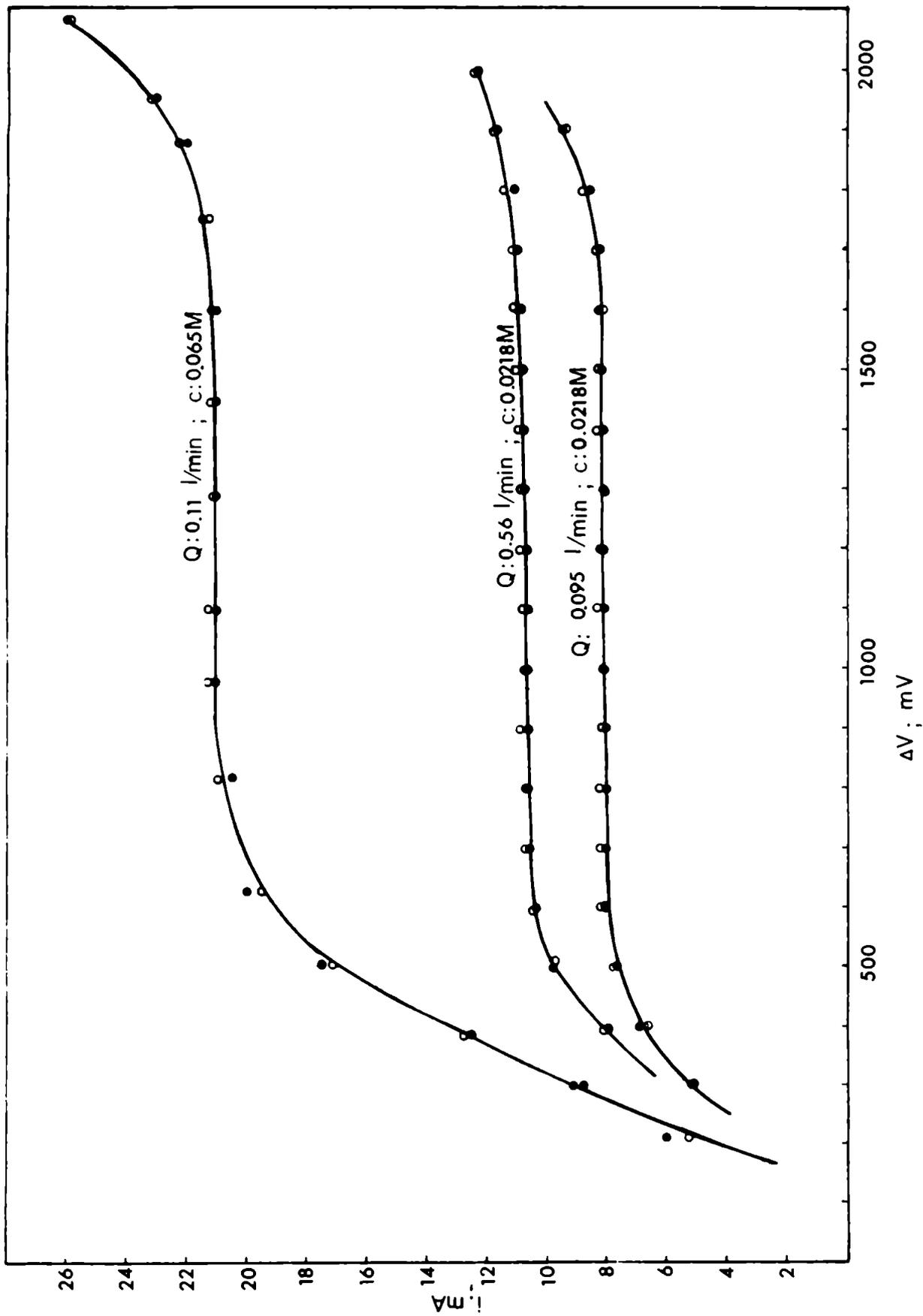


Fig. 5: Curvas de polarización ($K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$)
 • Electrodo junto a la pared

o Electrodo en la zona central

los diferentes anillos.- Este hecho se comprobó experimentalmente, pero dada la escasa significación práctica y la gran dificultad experimental que representa tener como variable dicho ángulo de inclinación y teniendo en cuenta además, que la transferencia de masa depende no sólo del ángulo de inclinación respecto de la vertical, sino también de la configuración del lecho en sus proximidades, se optó por otro tipo de solución.-

Se hace la hipótesis, de que el conjunto de los seis anillos electrodos, es una muestra representativa del conjunto de las infinitas posiciones posibles y que, por lo tanto, el promedio de los seis valores de intensidad de corriente pueda utilizarse como medida representativa de la misma. Para probar esta hipótesis, se repite la experiencia bajo las mismas condiciones experimentales, pero cambiando la posición de los anillos electrodos y se compara estadísticamente el promedio de intensidades obtenido con el correspondiente a la experiencia anterior. Esta comparación, se efectúa utilizando el test "t" de Student (18) para comparar medias y si el resultado de este test, indica que no hay diferencia significativa entre los dos promedios, puede usarse cualquiera de ellos como representativo de la intensidad media.-

Por esta razón se duplicaron todas las corridas, cambiando la posición de los anillos electrodos y se e

fectúó la comparación estadística de las medias para varios caudales elegidos al azar.- Los resultados de estas comparaciones pueden verse en las tablas del Apéndice I.-

Como puede apreciarse en ningún caso se encontró diferencia significativa entre las medias.-

5.3.- Estudio de la influencia de la localización de los anillos electrodos en el lecho y del sentido de flujo.-

Al efectuarse las primeras corridas, se encontró que los resultados, expresados en la forma j_m vs Re' podían ser representados en un gráfico doble logarítmico (fig. 6) obteniéndose dos rectas que se cortan.- La que corresponde a la zona de bajos Re' tiene una pendiente próxima a -1 lo que, de acuerdo a la definición de j_m parece indicar que el coeficiente de transferencia de masa k , casi no varía con el Re' .- Esto puede interpretarse en el sentido de que, a tan bajos caudales, la transferencia de materia se realiza principalmente por convección natural.- Por otra parte, la recta correspondiente a la zona de mayores valores de Re' presenta una pendiente intermedia entre los valores -1 y $-0,5$ correspondientes a los casos de convección natural pura y convección forzada laminar respectivamente. Este hecho parece indicar que en esta zona la transferencia de materia se realiza con un aporte importante de los dos meca

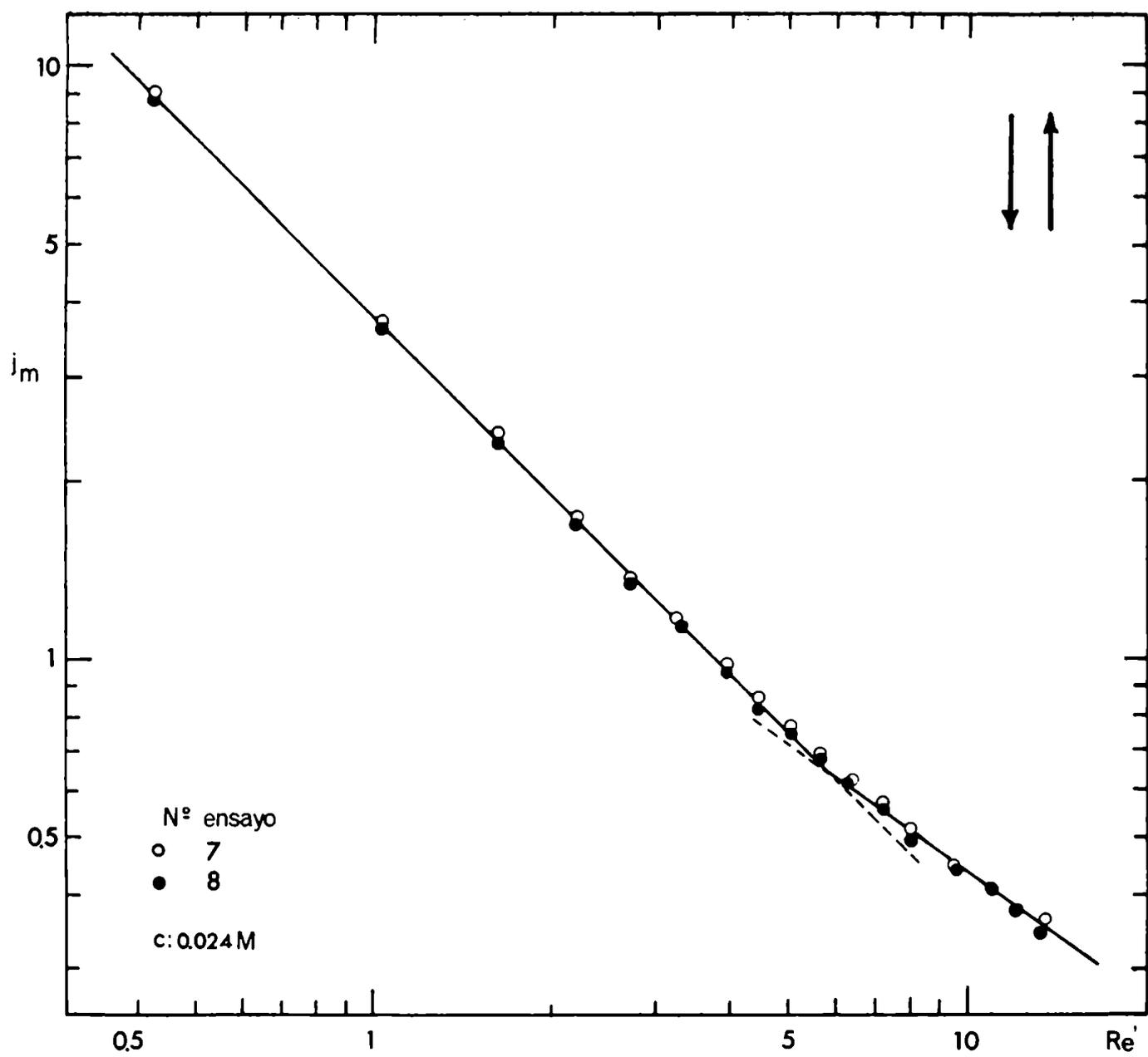


Fig. 6: Ensayos previos

nismos.-

La convección natural tiene origen en el hecho de que, al utilizar la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, aumenta la concentración de este último en las proximidades del cátodo y también aumenta la densidad de la solución en dicha zona lo que produce un flujo convectivo hacia abajo. Al mismo tiempo se tiene el flujo de solución hacia arriba a través de la columna debido a un gradiente de presión. Es de esperar entonces, que se tenga un diferente efecto sobre la transferencia de masa si el flujo debido al gradiente de presión tiene el mismo sentido o sentido contrario que el flujo debido al gradiente de densidad.- De este análisis, surgió la necesidad de estudiar la influencia del sentido de circulación del líquido a través de la columna, sobre la transferencia de masa (+).-

Además se juzgó interesante estudiar la influencia sobre la transferencia de masa, de la localización del grupo de anillos electrodos dentro del lecho.-

A fin de obtener la misma información con un núme-

(+) A fin de estudiar el sistema con flujo hacia abajo, una vez preparada la columna con los anillos electrodos, se la invirtió de modo que el flujo entrante encuentre condiciones similares a las del otro caso.-

ro no muy grande de experiencias, se utilizó un diseño experimental del tipo factorial 2^3 (18), es decir, se eligieron tres factores (posición radial, posición axial y el sentido de flujo) y se eligieron arbitrariamente dos niveles para cada uno de dichos factores:

- A) Posición radial { Anillos electrodos en la zona central
Anillos electrodos junto a la pared
- B) Posición axial { Anillos electrodos a unos 29 cm de la base
Anillos electrodos a 8 cm de la base
- C) Sentido de flujo { Contrario al de convección natural
Igual al de convección natural

Para caracterizar los ensayos se designó con las letras a, b y c la presencia de los factores A, B y C al segundo nivel, indicándose el caso en que los tres factores se encuentran al primer nivel por el sí-

bolo (1).- Así por ejemplo, bc representa la experiencia en que el factor A se encuentra al primer nivel (zona central) mientras que los factores B y C se encuentran al segundo nivel (8 cm de la base; igual sentido de flujo).- Debe aclararse que en cada ensayo o experiencia se midió la intensidad de corriente límite a distintos caudales.- Se efectuó además la replicación de cada uno de los ensayos, con el doble objeto de tener una estimación de la varianza residual (error) y de poder aplicar el test para las mediciones (ver 5.2.-).- De acuerdo a lo antes expresado, al representar los resultados de una experiencia en la forma j_m vs Re' (en una escala doble logarítmica), se obtiene un gráfico formado por dos rectas.- Estas rectas responden a una ecuación del tipo $j_m = aRe'^b$ difiriendo sólo en el valor de a y b, es decir que, cada experiencia está caracterizada por dos pares de valores a_1 y b_1 para la zona de bajos Re' y a_2 y b_2 para la zona de altos Re' .- Estos valores, obtenidos por el método de cuadrados mínimos, fueron utilizados para estudiar la influencia de los distintos factores considerados.- Para ello, se efectuaron análisis de varianza de los mismos que pueden verse en el Apéndice II.-

De dichos análisis se desprende que tanto b_1 como b_2 (exponentes de la correlación) están influenciados sólo por el sentido de flujo, al nivel de significación

ción prefijado.- En cambio, influyen también los otros factores sobre los valores de a (constante en la correlación).- Esto es razonable si se considera que, en sistemas complejos como el estudiado, la constante de la correlación empírica engloba factores geométricos propios del equipo que la hacen muy sensible a la influencia de la localización en el lecho.- Por otro lado, siendo en general el exponente de la correlación característico del tipo de flujo, es lógico que no se modifique significativamente al variar la posición en el lecho.-

En base a estos resultados, se decidió considerar sólo la influencia del sentido de flujo (efectuándose se todas las corridas futuras para los dos sentidos), manteniendo constante la localización en el lecho (anillos electrodos en la zona central y a unos 29 cm de la base).-

6.- Resultados

Los valores experimentales de intensidad de corriente límite y caudal para las distintas corridas (así como los valores de las otras variables), se encuentran tabulados en el Apéndice III.- Un resumen con los rangos de variación de los datos experimentales y calculados puede verse en la tabla II.-

Tabla II: Rango de variación de los datos experimentales y calculados

$\bar{T} = 22,3-27,9$ °C	$D = 5,0 \times 10^{-6} - 3,2 \times 10^{-6}$ cm ² /seg
$Q = 0,003-1,79$ l/min	$\alpha = 8,5-112$ cc/mol
$\xi = 0,701$	$Re' = 0,0346-29,7$
$D_p = 1,73$ cm	$j_m = 0,343-207$
$\rho = 1,004-1,152$ g/cc	$Sc = 1096-2608$
$\mu = 0,905-1,494$ cp	$Gr = 4,85 \times 10^3 - 2,29 \times 10^5$
$A = 19,32$ cm ²	$ScGr = 5,41 \times 10^6 - 5,4 \times 10^8$
$S = 283,53$ cm ²	

Los valores de D y α se obtuvieron en la forma descrita en el Apéndice V.-

La representación de los valores de j_m vs Re' (en papel doble logarítmico) da, confirmando lo anticipado por los ensayos previos, un gráfico formado por dos rectas, una perteneciente a la zona que presenta un aporte importante del mecanismo de convección forzada y otra correspondiente a la zona de preponderancia de la convección natural.- En base a esto, resulta lógico estudiar la influencia que sobre estas rectas produce una variación del Gr .- Para ello se varió la concentración de $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$ o $NaOH$ obteniéndose una familia de curvas de las cuales se representaron sólo algunas (por razones de claridad), en la fig. 7.-

Puede observarse que, a medida que aumenta el Gr (y también el Sc) se desplazan las rectas hacia arriba (in

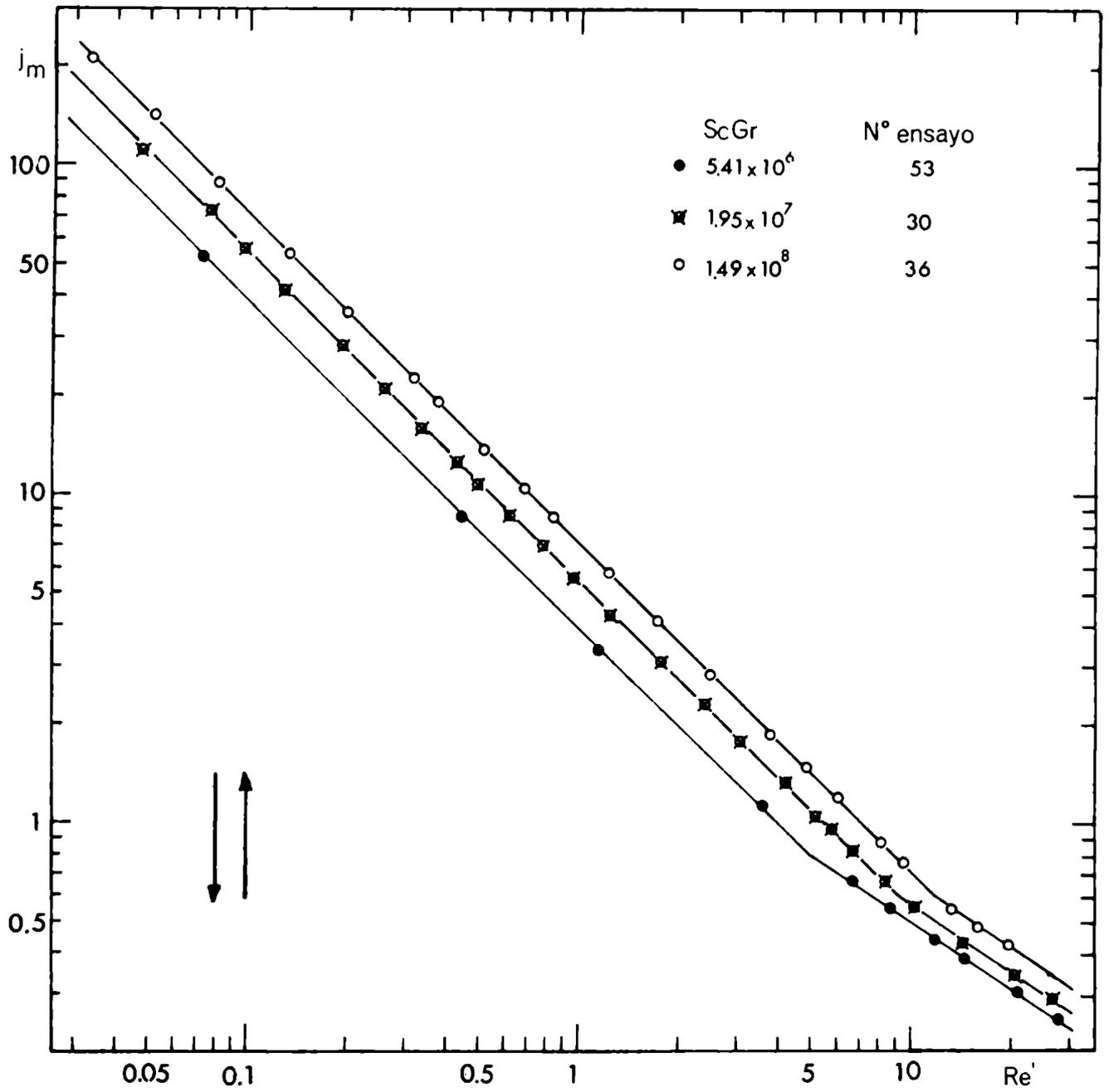


Fig. 7: Influencia del Gr sobre las curvas j_m vs Re'

dicando para un dado Re' , una mayor transferencia de materia) y se desplaza el punto de transición (o de cambio de pendiente) hacia mayores valores del Re' .- Es decir, al aumentar el Gr , no sólo se produce un aumento global de la transferencia debido al mayor aporte de la convección natural sino que, además, aumenta la extensión de la zona de preponderancia de dicho mecanismo.-

A fin de tener un conocimiento más completo del fenómeno de convección natural en columnas rellenas, se calcularon los Sh correspondientes a Re' nulo (convección natural pura).- Además, dados los inconvenientes prácticos que presenta el extender el rango de $ScGr$ utilizando el sistema $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$, se efectuaron determinaciones de la transferencia de masa por convección natural con el sistema $CuSO_4/H_2SO_4$ que presenta la ventaja de tener un valor del coeficiente de densificación bastante mayor que el del sistema anterior .-

Los valores de intensidad de corriente límite correspondientes a caudal nulo, para ambos sistemas, así como las demás variables involucradas pueden verse en el Apéndice IV.- Los resultados de estos ensayos pueden verse en la fig. 8, pudiendo ser correlacionados por una expresión del tipo $Sh = a(ScGr)^b$, donde los valores de a y b calculados por cuadrados mínimos (en base a 32 valores) resultaron $a = 0,852$ y $b = 0,254$.- Recalculando la correlación de modo de tener el exponente $1/4$ característico de convección natural laminar, se obtiene $Sh = 0,623(ScGr)^{1/4}$

con una dispersión de 6,6%.-

El resultado para este sistema puede ser comparado con los resultados obtenidos por distintos autores que estudiaron la convección natural laminar usando diferentes geometrías.

En todos los casos el exponente es 1/4 pero varía el coeficiente, según puede verse en la tabla III.-

Tabla III: Valores de la constante de correlaciones de convección natural laminar

Geometría	Constantes	Referencias
Placa plana vertical	0,66	(13)
Esfera	0,49	(19)
Cilindro vertical	0,726	(20)
Cilindro horizontal	0,42	(21)
Cono vertical	0,71	(21)
Lecho relleno con anillos Raschig	0,623	Este trabajo

De la comparación de estos coeficientes se deduce que, pese a lo complejo de la geometría del sistema estudiado, el valor hallado se encuentra dentro de los valores típicos para este fenómeno (debe aclararse que, aún para una misma geometría, se han publicado diferentes valores de la constante de acuerdo al autor).-

Como complemento del estudio de convección natural en

lechos rellenos se consideró la transferencia desde anillos en los cuales se aisló una de las caras (interna o externa) cubriéndola con una delgada capa de resina acrílica.- Para distintos ScGr (usando el sistema $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$), se efectuaron determinaciones por duplicado utilizando el electrodo sin aislar, con la cara externa aislada y con la cara interna aislada. - Los resultados, expresados como valores de Sh (promedio de los replicados) pueden verse en la tabla IV.-

Tabla IV: Transferencia de masa desde anillos parcialmente aislados

ScGr	Sh	
	$1,62 \times 10^8$	$10,3 \times 10^8$
Sin aislar	63,5	118
Cara interna aislada	77,5	124,5
Cara externa aislada	84,5	135,5

Los resultados expuestos indican que, aparentemente, los anillos cerámicos en contacto con el electrodo disminuyen la transferencia desde la cara externa.- Además, habría un efecto de interacción entre las transferencias desde las dos caras, que hace que el Sh para el electrodo completo sea aún menor que el correspondiente a la cara externa.- De todos modos, la información de que se dispone, no es suficiente como para sacar conclusiones

definitivas y no se prosiguió el estudio por apartarse el tema del objeto del presente trabajo.-

De lo visto hasta aquí, puede concluirse que, el fenómeno de transferencia de materia en una columna rellena, a bajos Re' , se complica bastante por la coexistencia de los fenómenos de convección natural y forzada. Por lo tanto los métodos usuales de representación de los resultados del tipo j_m o Sh vs Re' no son lo suficientemente adecuados. Esto puede deberse a que estos grupos, que son característicos de los fenómenos de convección forzada, pueden no ser los apropiados para los casos de convección natural y forzada simultánea.- Por eso resulta lógico analizar las ecuaciones básicas para este tipo de fenómeno a fin de determinar los grupos adimensionales característicos.- Es importante señalar, algunas de las dificultades que plantea dicho análisis aplicado a un lecho relleno de anillos Raschig, como ser:

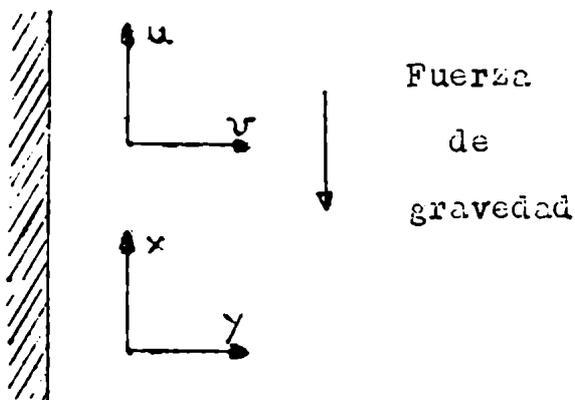
- a) La complejidad que introduce, aún en los casos más simples de convección natural o forzada puras, la geometría de un anillo.-
- b) La posibilidad que tiene el anillo de encontrarse en cualquiera de las infinitas posiciones posibles en el lecho.-
- c) La posibilidad de aproximación del flujo al anillo desde diversos ángulos.-
- d) El efecto de interacción con los anillos vecinos (contacto entre anillos y perturbación de la convección).-

Vistas estas dificultades, se decidió efectuar el análisis del caso más simple, de una placa plana vertical en la que se tiene superpuesto al flujo de convección natural un flujo forzado vertical de sentido igual o contrario al anterior.- Este procedimiento se ve justificado por el hecho de que, para un dado fenómeno, los grupos adimensionales característicos son independientes de la geometría particular (siempre que se use la longitud característica y velocidad apropiadas).-

En el presente trabajo se parte, para efectuar el análisis, de las ecuaciones de la capa límite, se las adimensionaliza y se reduce la ecuación de movimiento bajo la suposición $Sc \rightarrow \infty$ (suficientemente válida para sistemas como el estudiado experimentalmente) (22).- Seguidamente se aplica una transformación de similitud (21), no usada previamente en problemas de convección natural y forzada combinadas, con lo que se llega a encontrar los grupos adimensionales característicos.-

7.- Análisis de las ecuaciones de la capa límite

Las ecuaciones de la capa límite son en este caso:



$$\boxed{u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \pm g\alpha (c - c_\infty)} \quad (\text{I})$$

donde el signo \pm corresponde a los casos de sentido igual o contrario al de convección natural.-

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0} \quad (\text{II})$$

y

$$\boxed{u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}} \quad (\text{III})$$

a) Adimensionalización de las ecuaciones

Se definen las siguientes variables adimensionales

$$\begin{aligned} x^+ &= \frac{x}{L} & u^+ &= \frac{u}{U_\infty} Sc^{1/2} & c^+ &= \frac{c - c_\infty}{c_0 - c_\infty} \\ y^+ &= \frac{y}{L} (Sc Gr)^{1/4} & v^+ &= \frac{v}{U_\infty} Sc^{3/4} Gr^{1/4} \\ Sc &= \frac{\nu}{D} & Re &= \frac{U_\infty L}{\nu} & Gr &= \frac{g\alpha (c_0 - c_\infty) L^3}{\nu^2} \end{aligned}$$

Reemplazando en (I) se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{U_\infty^2}{L Sc} \right) u^+ \frac{\partial u^+}{\partial x^+} + \left[\frac{U_\infty^2 (Sc Gr)^{1/4}}{Sc^{5/4} Gr^{1/4} L} \right] v^+ \frac{\partial u^+}{\partial y^+} = \\ = \left[\frac{U_\infty (Sc Gr)^{1/4} \nu}{Sc^{1/2} L^2} \right] \frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} \pm g\alpha (c_0 - c_\infty) c^+ \end{aligned}$$

de donde

$$\frac{1}{Sc} \left[u^+ \frac{\partial u^+}{\partial x^+} + v^+ \frac{\partial u^+}{\partial y^+} \right] =$$

$$= \left(\frac{Gr^{1/2}}{Re} \right) \frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} + \left[\frac{g\alpha(c_o - c_\infty)L}{U_\infty^2} \right] c^+$$

$$\frac{Re}{Gr^{1/2} Sc} \left[u^+ \frac{\partial u^+}{\partial x^+} + v^+ \frac{\partial u^+}{\partial y^+} \right] = \frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} + \left(\frac{Gr^{1/2}}{Re} \right) c^+$$

considerando válida la suposición $Sc \rightarrow \infty$ resulta

$$\frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} + \left(\frac{Gr^{1/2}}{Re} \right) c^+ = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right) \frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} + c^+ = 0} \quad (IV)$$

Efectuando el cambio de variable en (II) se obtiene

$$\left(\frac{U_\infty}{Sc^{1/2} L} \right) \frac{\partial u^+}{\partial x^+} + \left(\frac{U_\infty Sc^{1/4} Gr^{1/4}}{Sc^{3/4} Gr^{1/4} L} \right) \frac{\partial v^+}{\partial y^+} = 0$$

de donde sale

$$\boxed{\frac{\partial u^+}{\partial x^+} + \frac{\partial v^+}{\partial y^+} = 0} \quad (V)$$

Finalmente reemplazando en (III) se tiene

$$\left[\frac{U_\infty (c_o - c_\infty)}{Sc^{1/2} L} \right] u^+ \frac{\partial c^+}{\partial x^+} + \left[\frac{U_\infty (c_o - c_\infty) (Sc Gr)^{1/4}}{Sc^{3/4} Gr^{1/4} L} \right] v^+ \frac{\partial c^+}{\partial y^+} =$$

$$= \left[\frac{D(c_o - c_\infty) (Sc Gr)^{1/4}}{L^2} \right] \frac{\partial^2 c^+}{\partial y^{+2}}$$

de donde, dividiendo por $\frac{U_0(c_0 - c_{\infty})}{Sc^{1/2}}$ resulta

$$u^+ \frac{\partial c^+}{\partial x^+} - v^+ \frac{\partial c^+}{\partial y^+} = \left(\frac{f Sc Gr^{1/2}}{U_0 L} \right) \frac{\partial^2 c^+}{\partial y^{+2}}$$

$$\boxed{\left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right) \left(u^+ \frac{\partial c^+}{\partial x^+} + v^+ \frac{\partial c^+}{\partial y^+} \right) = \frac{\partial^2 c^+}{\partial y^{+2}}} \quad (VI)$$

b) Transformación de similitud de las ecuaciones adimensionales

$$u^+ = \frac{2}{\sqrt{3}} x^{+1/2} f(\eta)$$

donde

$$\eta = \left(\frac{4}{3} \right)^{-1/4} x^{+(-1/4)} y^+$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \quad b = \left(\frac{4}{3} \right)^{-1/4}$$

Efectuando la sustitución en (IV) se tiene

$$\frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}} = \frac{2 x^{+1/2}}{\sqrt{3} \left(\frac{4}{3} \right)^{1/2} x^{+1/2}} \frac{\partial^2 f(\eta)}{\partial \eta^2}$$

o sea

$$\boxed{\left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + c^+ = 0} \quad (VII)$$

Aplicando ahora la transformación de similitud a la ecuación (VI)

$$\left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+} \right)_{y^+} = \left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+} \right)_{y^+, \eta} + \left(\frac{\partial u^+}{\partial \eta} \right)_{x^+} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x^+} \right)$$

donde

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+}\right)_{\gamma^+, \eta} &= \frac{a}{2} f'(\eta) x^{+(-1/2)} \\ \left(\frac{\partial u^+}{\partial \eta}\right)_{x^+} &= a x^{+1/2} f''(\eta) \\ \left(\frac{\partial \eta}{\partial x^+}\right) &= -\frac{b}{4} \gamma^+ x^{+(-5/4)} = -\frac{\eta}{4} x^{+(-1)} \dots \\ \left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+}\right)_{\gamma^+} &= \frac{a}{2} f'(\eta) x^{+(-1/2)} - \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} \eta f''(\eta) \end{aligned}$$

De la ecuación (V) se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial v^+}{\partial \gamma^+} &= -\frac{\partial u^+}{\partial x^+} & v^+ &= -\frac{1}{b x^{+(-1/4)}} \int_0^{\eta} \left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+}\right) d\eta \\ \int_0^{\eta} \left(\frac{\partial u^+}{\partial x^+}\right) d\eta &= \frac{a}{2} x^{+(-1/2)} f(\eta) - \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} \int_0^{\eta} [\eta f'(\eta)] d\eta \\ &= \frac{a}{2} x^{+(-1/2)} f(\eta) - \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} [\eta f(\eta) - f(\eta)] \end{aligned}$$

Por otro lado

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \gamma^+}\right) &= b x^{+(-1/4)} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right) \\ \left(\frac{\partial c^+}{\partial x^+}\right) &= \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x^+}\right) = -\frac{1}{4} \eta x^{+(-1)} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right) \end{aligned}$$

Entonces

$$u^+ \left(\frac{\partial c^+}{\partial x^+} \right) = - \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} \eta f'(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right)$$

$$v^+ \left(\frac{\partial c^+}{\partial y^+} \right) = - 3 \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} f(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right) + \frac{a}{4} x^{+(-1/2)} \eta f'(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right)$$

Sumando resulta

$$u^+ \left(\frac{\partial c^+}{\partial x^+} \right) + v^+ \left(\frac{\partial c^+}{\partial y^+} \right) = - \frac{3}{2\sqrt{3}} x^{+(-1/2)} f(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right)$$

Por otro lado se tiene

$$\left(\frac{\partial^2 c^+}{\partial y^{+2}} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} x^{+(-1/2)} \left(\frac{\partial^2 c^+}{\partial \eta^2} \right)$$

Finalmente queda

$$\left(\frac{Re}{G_1^{1/2}} \right) \left[- \frac{3}{2\sqrt{3}} x^{+(-1/2)} f(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right) \right] = \frac{\sqrt{3}}{2} x^{+(-1/2)} \left(\frac{\partial^2 c^+}{\partial \eta^2} \right)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 c^+}{\partial \eta^2} \right) + \left(\frac{Re}{G_1^{1/2}} \right) f(\eta) \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta} \right) = 0}$$

(VIII)

Que junto con la ecuación (VII) describe el fenómeno.-

c) Determinación de los grupos adimensionales característicos

El flujo de materia viene expresado por

$$J = - D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = - D (c_0 - c_\infty) \left(\frac{\partial c^+}{\partial y} \right)_{y=0} = k (c_0 - c_\infty)$$

$$\left(\frac{\partial c^+}{\partial y}\right) = b x^{+(-1/4)} \frac{(ScGr)^{1/4}}{L} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)$$

$$k = - \frac{D \left(\frac{3}{4}\right)^{1/4} x^{-1/4} (ScGr)^{1/4}}{L^{3/4}} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)_{\eta=0}$$

Promediando el coeficiente de transferencia a lo largo del plano se tiene

$$\bar{k} = - \frac{D \left(\frac{3}{4}\right)^{1/4} (ScGr)^{1/4}}{L^{3/4}} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} \frac{1}{L} \int_0^L x^{-1/4} dx$$

$$\bar{k} = - \frac{D \left(\frac{4}{3}\right)^{3/4} (ScGr)^{1/4}}{L} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)_{\eta=0}$$

de donde

$$Sh = \frac{\bar{k} L}{D} = - \left(\frac{4}{3}\right)^{3/4} (ScGr)^{1/4} \left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)_{\eta=0}$$

Luego

$$\frac{Sh}{(ScGr)^{1/4}} = \phi \left[\left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} \right]$$

siendo $\left(\frac{\partial c^+}{\partial \eta}\right)$ función a su vez de $\left(\frac{Re}{Gr^{1/2}}\right)$ parámetro de las ecuaciones (VII) y (VIII).-

De aquí se desprende que los grupos adimensionales $(Sh/(ScGr)^{1/4})$ y $(Re/Gr^{1/2})$ son los parámetros característicos de la transferencia de masa por convección natu

ral y forzada simultáneas.-

8.- Correlación y discusión de los resultados.

En base a los grupos obtenidos en el análisis anterior debería obtenerse una curva única al representar los resultados correspondientes a distintos Gr.- Como puede apreciarse en las figuras 9 y 10 en las que, por razones de claridad no se han representado los replicados de las corridas, se obtiene efectivamente, una única curva para cada uno de los sentidos de flujo del líquido.- Se observa que cada una de estas curvas puede ser aproximada por dos rectas, cuya intersección correspondería a un $(Re'/Gr^{1/2})$ de transición entre la zona de neta preponderancia de la convección natural y la zona en que es también importante la convección forzada.- Las ecuaciones correspondientes a dichas rectas, obtenidas por cuadrados mínimos, pueden verse en la tabla V.-

Debe notarse que, a los efectos del cálculo de la correlación, no se han considerado los resultados correspondientes a la zona de transición dado que no estaba determinado "a priori" el valor de transición del $(Re'/Gr^{1/2})$.-

Como se puede observar, la dispersión de los resultados es baja, especialmente si se considera que se trabajó en un amplio rango de valores de $(Re'/Gr^{1/2})$, lo que demuestra lo adecuado de utilizar estos grupos adimensionales y la precisión del método electroquímico que se empleó.-

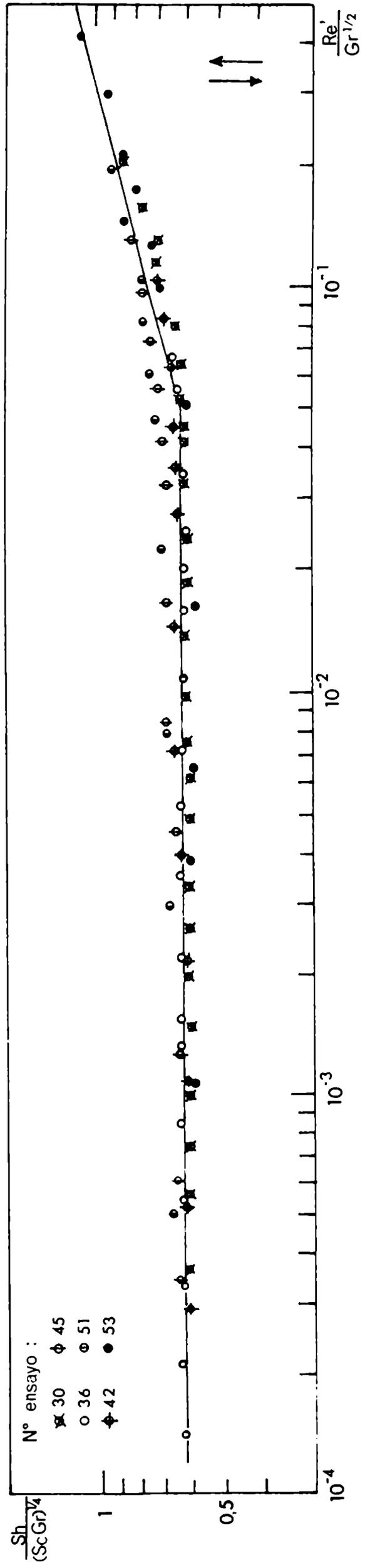
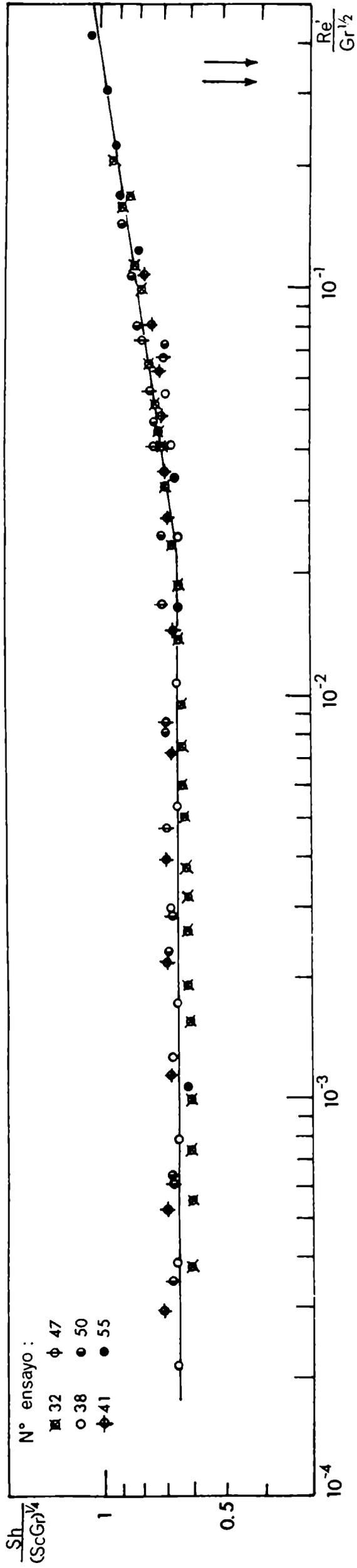


Fig. 9 y 10: Correlación final de los resultados

Tabla V: Correlación final de los resultados

Sentido de flujo	Correlación
Contrario al de convección natural	$Sh/(ScGr)^{1/4} = 0,638(Re'/Gr^{1/2})^{0,0053}$ para $(Re'/Gr^{1/2})$: $2 \times 10^{-4} - 5,5 \times 10^{-2}$ $N = 108$ datos $S(\text{Dispersión}) = 0,00146$
Contrario al de convección natural	$Sh/(ScGr)^{1/4} = 1,334(Re'/Gr^{1/2})^{0,253}$ para $(Re'/Gr^{1/2})$: $5,5 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-1}$ $N = 38$ datos $S(\text{Dispersión}) = 0,00303$
Igual al de convección natural	$Sh/(ScGr)^{1/4} = 0,658(Re/Gr^{1/2})^{0,0036}$ para $(Re'/Gr^{1/2})$: $2 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-2}$ $N = 84$ datos $S(\text{Dispersión}) = 0,00410$
Igual al de convección natural	$Sh/(ScGr)^{1/4} = 1,153(Re'/Gr^{1/2})^{0,155}$ para $(Re'/Gr^{1/2})$: $2,5 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-1}$ $N = 84$ datos $S(\text{Dispersión}) = 0,00437$

En la zona de bajos $(Re'/Gr^{1/2})$, los exponentes de dicho grupo indican una influencia despreciable del mismo sobre la transferencia de masa.- En base a esto, se recalcularon las correlaciones suponiendo un exponente cero, resultando:

$$\frac{Sh}{(ScGr)^{1/4}} = 0,618 \quad \text{para flujo en sentido contrario al de convección natural}$$

$$\frac{Sh}{(ScGr)^{1/4}} = 0,645 \quad \text{para flujo en igual sentido que la convección natural}$$

Las dispersiones de estas correlaciones son 4% y 6,6% respectivamente.- Calculando los intervalos de confianza de las constantes se tiene, para un 95% de confianza, 0,613-0,623 y 0,636-0,654 respectivamente.-

A fin de comparar estos valores con el obtenido para convección natural pura, se calculó el correspondiente intervalo de confianza resultando 0,608-0,638.- Si bien a los efectos prácticos, la diferencia observada entre los distintos valores es despreciable, la comparación estadística parece indicar una velocidad de transferencia de masa ligeramente mayor para el segundo caso (igual sentido de flujo) que para los otros.- No se justifica entonces promediar los valores de la constante, confirmándose de esta manera el resultado de los ensayos previos.- Para la zona de altos valores de $(Re'/Gr^{1/2})$ se observa una distinta influencia de este grupo de acuerdo al sentido de flujo.- Dicha influencia es mayor para el caso de flujo en sentido contrario al de la convección natural, aunque este efecto se manifiesta a partir de un valor de $(Re'/Gr^{1/2})$ más alto que para el otro sentido de flujo.- Aparentemente, en este último caso, el flujo forzado que se superpone al de convección natural, actúa aumentando la velocidad de transferencia de masa y estabilizando la capa límite.- En cambio, al actuar el flujo forzado en

sentido contrario al de convección natural, se requiere una mayor intensidad del mismo para lograr una perturbación de la capa límite con el consiguiente aumento de la velocidad de transferencia de masa.- Más aún, este efecto puede llegar a provocar la separación de la capa límite (23) (22).-

Es de notar, la importante ventaja que introduce el representar los resultados en la forma $Sh/(ScGr)^{1/4}$ vs $(Re'/Gr^{1/2})$ en lugar de j_m vs Re' (fig. 7), ya que permite obtener una única correlación, válida para distintos valores del Gr , y una bien definida zona de transición entre los regímenes de convección natural predominante y convección natural y forzada simultáneas.-

9.- Comparación con otros trabajos

A fin de generalizar y confirmar las correlaciones obtenidas, se efectuó la comparación de los resultados del presente trabajo con los encontrados por otros autores.- Estos corresponden a experiencias realizadas con diversas geometrías y sistemas y utilizando diferentes métodos (+):

a) Gaffney y Drew (3) estudiaron un lecho de pastillas de

(+): Debe aclararse que dichas comparaciones se realizaron cuando los datos publicados lo permitían, siendo necesario en varios casos obtener los valores de gráficos y estimar algunas variables no indicadas, p, ej. la porosidad.-

- ácido succínico que se disolvían en butanol haciendo circular el líquido en ambos sentidos incluyendo corridas para flujo nulo (convección natural pura).-
- b) La disolución de partículas irregulares de ácido benzoico en agua fue estudiada por Evans y Gerald (4).- En este caso sólo se efectuaron determinaciones para flujo hacia arriba.-
- c) Los sistemas utilizados por Dryden, Strang y Withrow (5), fueron lechos de pastillas de 2-naftol y de ácido benzoico.- Estos autores hicieron circular agua en flujo hacia abajo, presentando además tres ensayos para flujo en sentido contrario al de convección natural.-
- d) Wilson y Geankoplis (9), estudiaron la disolución de lechos de esferas de ácido benzoico en agua, sólo para flujo hacia abajo.- Se utilizaron lechos totalmente activos y también diluidos con esferas inertes.-
- e) El método electroquímico fue utilizado por Jolls y Harratty (10) para medir la velocidad de transferencia de masa desde una esfera activa en un lecho inerte.- Se empleó el sistema $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6/NaOH$ haciendo circular la solución en sentido contrario al de convección natural.-
- f) El caso de una esfera aislada de ácido benzoico que se disuelve en agua o en propilén glicol fue estudiado por Steinberger y Treybal (24).- Estos autores sólo consideraron el caso de flujo hacia arriba.-
- g) Weinspach (25) estudió la velocidad de transferencia

de masa desde una pastilla aislada de cloruro de potasio que se disolvía totalmente en una corriente ascendente de agua.-

En vista de la diversidad de formas de presentación de los resultados utilizados por estos autores, y a los efectos de compararlos con los obtenidos en el presente trabajo, se transformaron los resultados a la forma $Sh'/(ScGr')^{1/4}$ vs $(Re''/Gr')^{1/2}$.- Los grupos Sh' , Gr' y Re'' , están basados en el diámetro de la esfera de igual área que la partícula, por ser ésta la longitud característica que informan la mayor parte de estos autores.- A los fines comparativos se han agrupado las características más relevantes de los estudios considerados en la tabla VI.-

En la misma puede apreciarse que, en conjunto, se cubre un amplio rango en cada una de las distintas variables, lo que le da generalidad a la comparación.-

Para poder efectuar dicha comparación sobre la misma base, fue necesario recalcular las correlaciones obtenidas en este trabajo, tomando como longitud característica el diámetro de la esfera de igual área que los anillos utilizados (en vez del diámetro externo del anillo).- De este modo se obtuvieron las correlaciones representadas en las figuras 11 y 12 (para uno y otro sentido de flujo), en las que pueden verse los resultados calculados en base a datos de otros autores.-

La observación de estos gráficos permite apreciar la bue

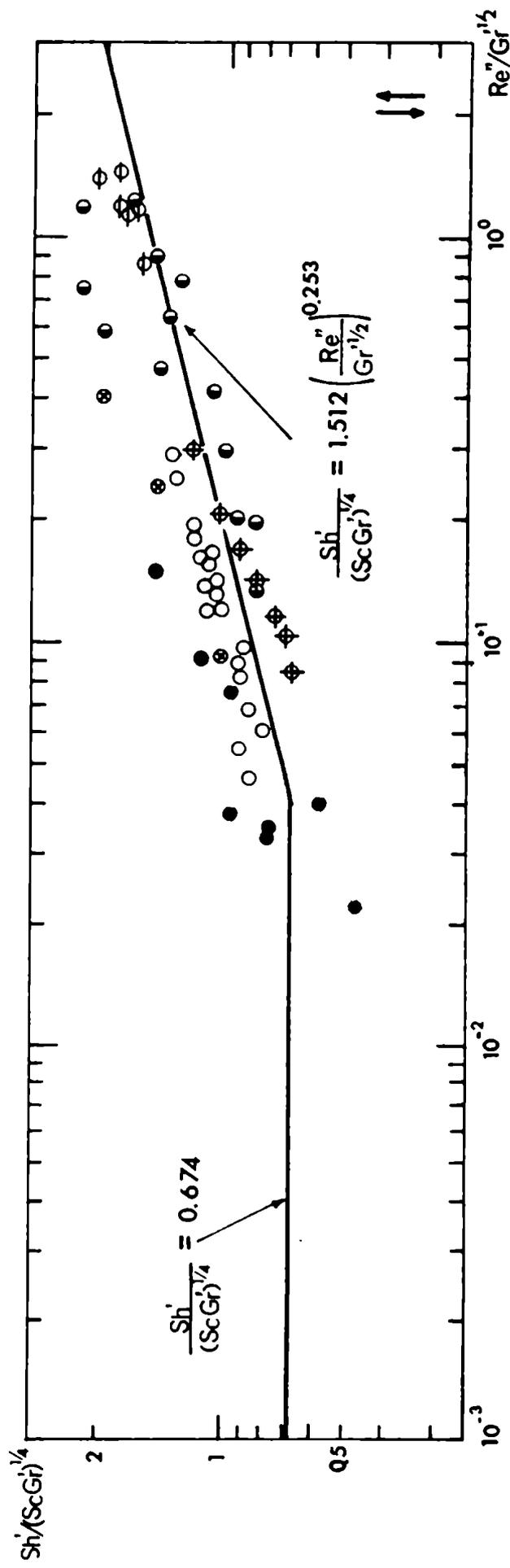
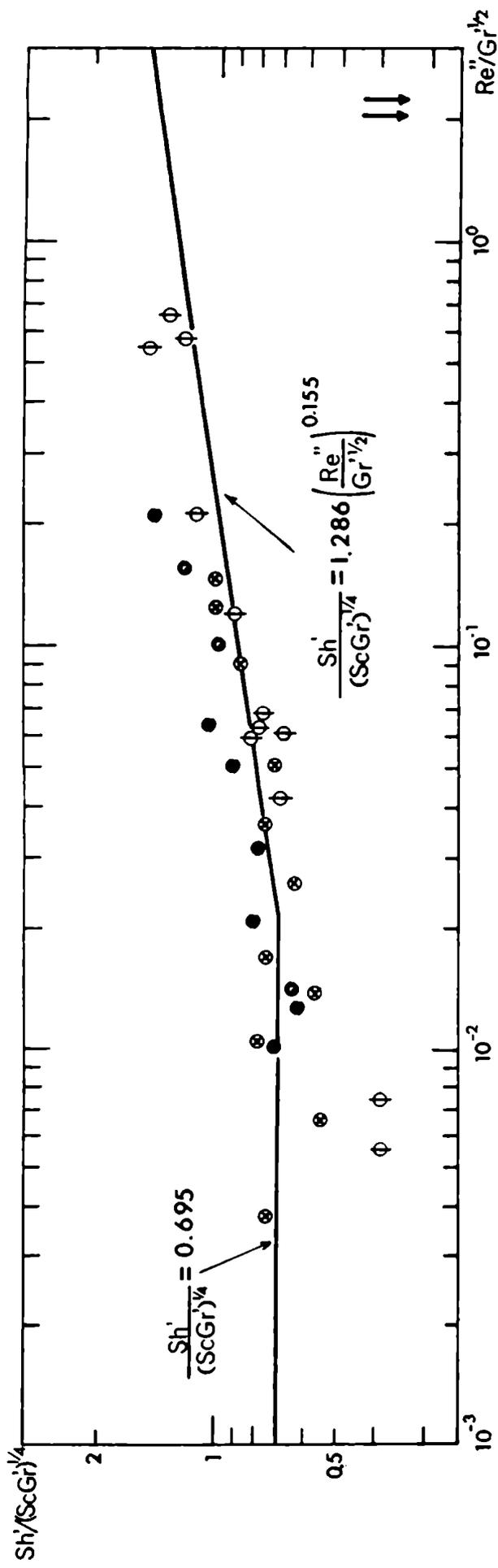


Fig. 11 y 12: Comparación con otros autores
(Ver símbolos en Tabla VI)

Tabla VI: Comparación con otros trabajos

Autor	Sím- bolo	Diámetro part. (cm)	Sc	Gr ¹	Re ¹¹
Gaffney y Drew	●	0,55 1,24	11000	3×10^3 - $2,5 \times 10^4$	0,737- 17,51
Evans y Gerald	⊕	0,0694 0,299	950	2,8- 222	2 - 22
Dryden, Strang y Withrow	⊗	0,625	950 1147	$5,32 \times 10^2$ $2,04 \times 10^3$	0,15- 7,2
Wilson y Geankoplis	⊙	0,637	890 1200	$2,15 \times 10^3$	0,25- 40
Jolls y Hanratty	⊕	2,54	1750	$2,52 \times 10^4$	14- 49
Steinberger y Treybal	●	1,27 2,54	987- 69680	$5,13 \times 10^3$ $5,30 \times 10^4$	10- 155
Weinspach	○	0,507- 1,072	654	$2,47 \times 10^5$ $2,35 \times 10^6$	50- 400
Este trabajo	—	2,48	1096- 2608	$1,31 \times 10^4$ $6,20 \times 10^5$	0,0482- 41,5

na concordancia entre los distintos trabajos, obtenida en parte como consecuencia de haber utilizado los grupos adimensionales adecuados para este tipo de fenómeno.- Esto puede apreciarse mejor comparando con la representación de los mismos datos en la forma j_m vs Re^{11} (figuras 13 y

14).-

Se observa que, en este caso, se tiene una separación neta entre determinaciones correspondientes a distintos ($ScGr'$) pero lamentablemente los autores considerados (con excepción de Weinspach), no han estudiado sistemáticamente la influencia del ($ScGr'$).- Por ejemplo, en la figura 14 los datos de Weinspach correspondientes a altos valores del ($ScGr'$) y los de Evans y Gerald, que pertenecen a la zona de bajos ($ScGr'$), se encuentran netamente separados.- En cambio en la figura 12 estos valores están prácticamente alineados.-

En cuanto a la mayor dispersión que presentan los resultados obtenidos por algunos autores, puede atribuirse al hecho de haber utilizado un método para medir la velocidad de transferencia de masa (disolución de un sólido) menos preciso que el método electroquímico usado en este trabajo.-

En la zona de bajos ($Re''/Gr'^{1/2}$) se dispone para comparar de muy pocos datos, (especialmente para flujo hacia arriba).- Esto puede deberse a la dificultad que se presenta en los métodos basados en la disolución de sólidos, para estimar la fuerza impulsora real.- Este efecto puede atribuirse a la difusión de soluto en sentido contrario al flujo que hace que la fuerza impulsora real (diferencia de concentración) sea menor que la correspondiente a la concentración de entrada al lecho (5) (6).-

Esta dificultad se acentúa cuando la longitud del lecho

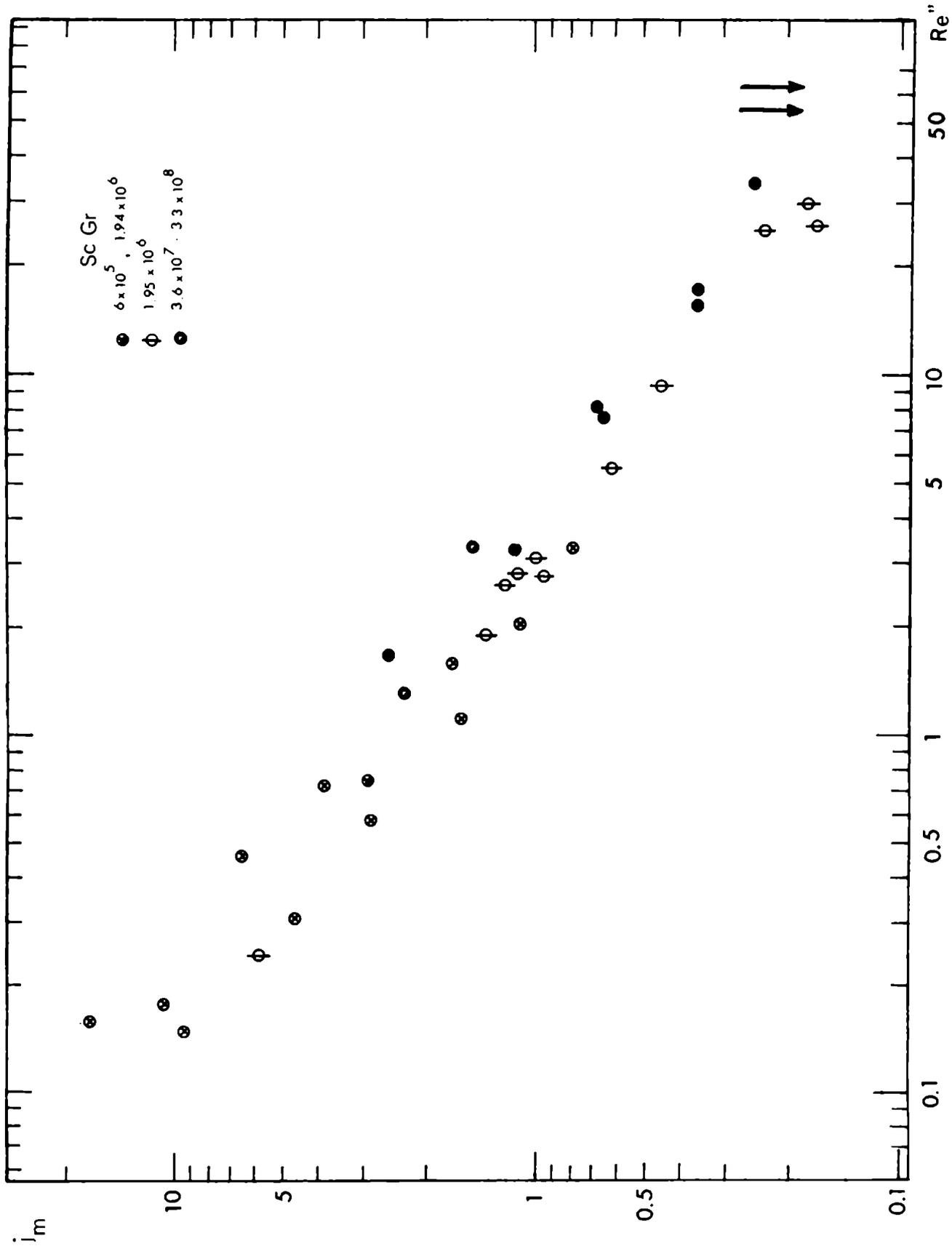


Fig. 13: Resultados de otros autores representados en la

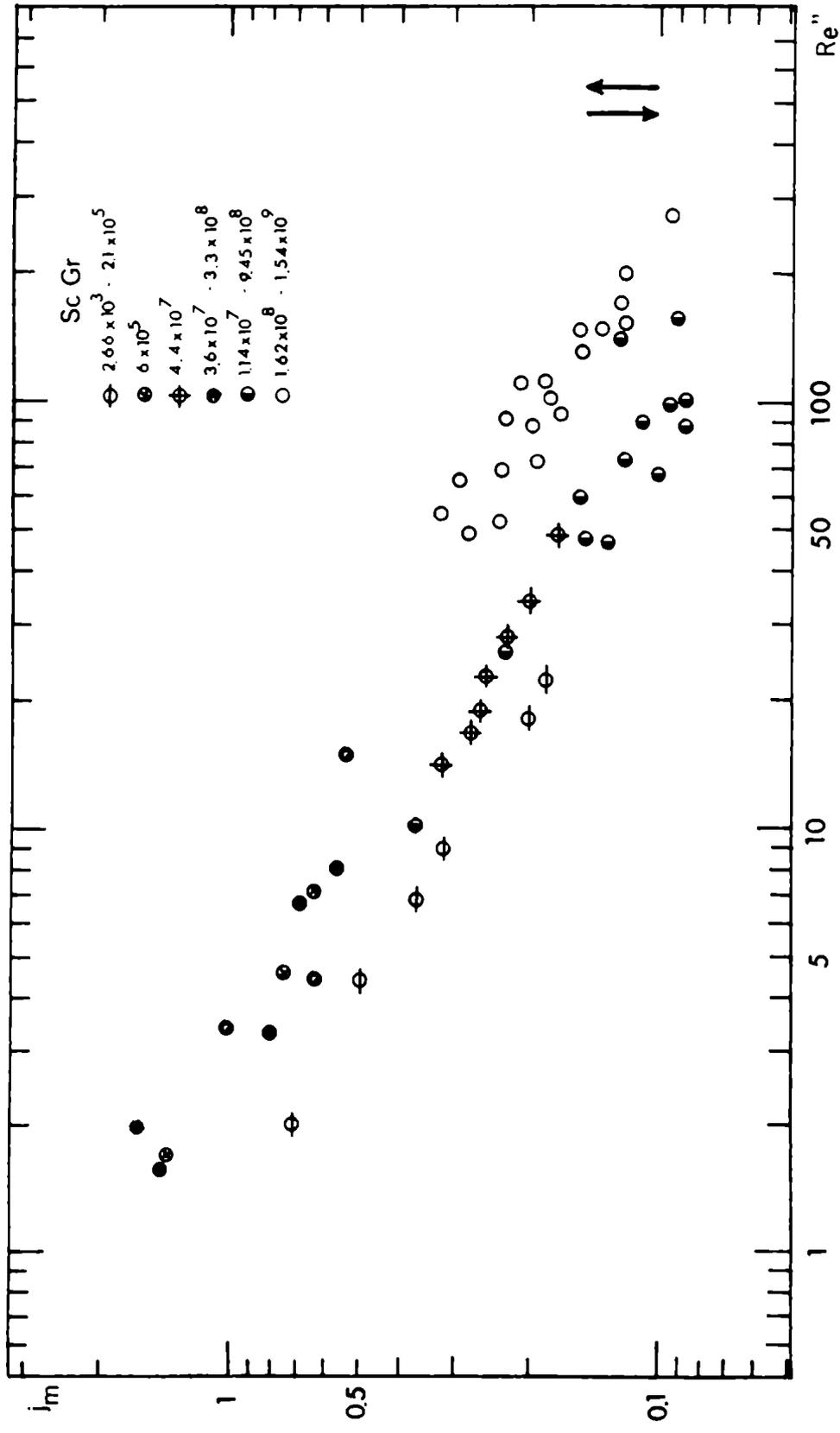


Fig. 14: Resultados de otros autores representados en la forma j_m vs Re''

es suficiente como para alcanzar a la salida una concentración cercana a la saturación, como puede apreciarse en algunos datos de Wilson y Geankoplis.-

Debe aclararse que, se han representado algunos datos (especialmente de Evans y Gerald), a pesar de que no caen en el rango estudiado en este trabajo.- Como puede verse en la figura 12, la buena concordancia con la extrapolación de la correlación, parece indicar su aplicabilidad a rangos mayores.-

Finalmente puede concluirse que:

- a) El método electroquímico utilizado en el presente trabajo muestra una menor dispersión en los resultados experimentales que los métodos de disolución usados por la mayor parte de los autores citados.-
- b) Se ha podido estudiar en forma precisa la zona de bajos ($Re''/Gr^{1/2}$), en la que se disponía hasta ahora de muy pocos datos, dadas las dificultades (antes citadas) que se presentan con los métodos de disolución.-
- c) Existe una buena concordancia entre las correlaciones presentadas y los resultados de otros autores.-
- d) Se han obtenido, mediante un análisis de las ecuaciones de la capa límite, grupos adimensionales apropiados para estudiar la influencia que, sobre la convección natural, tiene un flujo forzado.-

10) Bibliografia

- (1) Mc Cune and Wilhelm: Ind. Eng. Chem. 41, 1124-34
(1949)
- (2) Hobson and Thodos: Chem. Eng. Progress 45, 517-23
(1949)
- (3) Gaffney and Drew: Ind. Eng. Chem. 42, 1120 (1950)
- (4) Evans and Gerald: Chem. Eng. Progress 49 (3), 135
(1953)
- (5) Dryden, Strang and Withrow: Chem. Eng. Progress 49
(4) 191 (1953)
- (6) Thoenes and Kramers: Chem. Eng. Sc. 8, 271-83
(1958)
- (7) Rowe and Claxton: Trans. Instn. Chem. Engrs. 43,
321 (1965)
- (8) Williamson, Bazaire and Geankoplis: Ind. Eng. Chem.
Fundamentals 2, 126 (1963)
- (9) Wilson and Geankoplis: Ind. Eng. Chem. Fundamentals
5 (1) 9 (1966)
- (10) Jolls and Hanratty: AIChE Journal 15 (2), 199 (1969)
- (11) Rhodes and Peebles: AIChE Journal 11, 481 (1965)
- (12) Wilke, Eisenberg and Tobias: J. Electrochem. Soc. 100
513 (1953)
- (13) Wilke, Eisenberg and Tobias: Chem. Eng. Progress 49,
663 (1953)
- (14) Bertorelle: "Tratato di galvanotecnica" (1960)
- (15) Sutton: "Volumetric Analysis" (1935)

- (16) Vogel: "Química Analítica Cuantitativa"
- (17) Böhm, Ibl and Frei: Electrochimica Acta 11, 421
(1966)
- (18) Bennett and Franklin: "Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry" (1954)
- (19) Garner and Keey: Chem. Eng. Sc. 2, 119 y 218 (1958)
- (20) Touloukin, Hawkins and Jakob: Trans. ASME 70, 13-23
(1948)
- (21) Acrivos: AIChE Journal 6 (4), 584 (1960)
- (22) Acrivos: Chem. Eng. Sc. 21, 343 (1966)
- (23) Acrivos: AIChE Journal 4, 285 (1958)
- (24) Steinberger and Treybal: AIChE Journal 6, 227
(1960)
- (25) Weinspach: Chem. Ing. Tech. 37, 1215 (1965)
- (26) Bazán and Arvía: Electrochimica Acta 10, 1025
(1965)
- (27) Arvía, Bazán and Carreza: Electrochimica Acta 11,
881 (1966)
- (28) Böhm: Anales Asoc. Quím. Argentina 58, 127 (1970)

Apéndice II

Comparación estadística entre las distintas experiencias

	Corrida	a_1	b_1	a_2	b_2
000	7	3,74	-0,99	2,34	-0,72
(1)	8	3,74	-0,99	2,46	-0,76
101	14	3,92	-0,96	3,46	-0,87
ac	15	3,89	-0,97	3,28	-0,83
100	18	3,18	-0,93	2,58	-0,81
a	19	3,34	-0,98	1,68	-0,75
110	20	4,06	-1,00	2,78	-0,81
ab	21	4,19	-1,00	2,71	-0,79
010	22	4,30	-0,99	2,66	-0,75
b	23	4,26	-0,97	2,78	-0,77
011	24	3,88	-0,93	3,27	-0,81
bc	25	4,08	-0,95	2,96	-0,78
111	26	4,07	-0,97	3,45	-0,86
abc	27	4,10	-0,96	3,38	-0,84
001	28	3,96	-0,94	3,58	-0,87
c	29	3,98	-0,93	3,37	-0,84

Análisis de la varianza para a_1

Tratan.	Result. Orig.	Result. Tra:	Total
(1)	3,74	3,74	-0,18
a	3,18	3,34	-0,74
b	4,30	4,26	0,38
ab	4,06	4,19	0,14
c	3,96	3,98	0,04
ac	3,92	3,89	0,00
bc	3,88	4,08	-0,04
abc	4,07	4,10	0,15

(3)	(4)	(5)	Efecto	(Efecto) ² /16
-1,68	-0,55	-0,03	I	0,00006
1,13	0,52	-1,19	A	0,08350
0,07	-1,27	3,19	B	0,63500
0,45	0,08	0,99	AB	0,06125
-0,96	2,81	1,07	C	0,07150
-0,31	0,38	1,35	AC	0,11370
-0,13	0,65	-2,43	BC	0,36800
0,21	0,34	-0,31	ABC	0,00600

$$(T^2/n) = 0,00006 \quad (\sum x_i^2) = 1,3895$$

$$SC \text{ total} = 1,3895 - 0,00006 = 1,38944$$

$$\begin{aligned} \text{Residual} &= SC \text{ total} - (\text{Efecto})^2/16 \\ &= 0,04543 \end{aligned}$$

Fuente	SC	GL	CM
Efecto A	0,08850	1	0,08850
Efecto B	0,63500	1	0,63500
Efecto C	0,07150	1	0,07150
Interacción AB	0,06125	1	0,06125
Interacción AC	0,11370	1	0,11370
Interacción BC	0,36800	1	0,36800
Interacción ABC	0,00600	1	0,00600
Residual	0,04543	8	0,00568
Total	1,38944	15	

Fuente	CM	Residual	F _c	F _t	Result.
ABC	0,00600	0,00568	1,055	5,32	-
BC	0,36800	0,00571	64,3	5,12	++
AC	0,11370	0,00571	19,9	5,12	++
AB	0,06125	0,00571	10,7	5,12	++
C	0,07150	0,00571	12,5	5,12	++
B	0,63500	0,00571	111,0	5,12	++
A	0,08850	0,00571	15,5	5,12	++

Análisis de la varianza para b_1

Tratam.	Result. Orig.		Result. Transf.		Total
(1)	-0,99	-0,99	-0,02	-0,02	-0,04
a	-0,93	-0,98	0,04	-0,01	0,03
b	-0,99	-0,97	-0,02	0,00	-0,02
ab	-1,00	-1,00	-0,03	-0,03	-0,06
c	-0,94	-0,93	0,03	0,04	0,07
ac	-0,96	-0,96	0,01	0,01	0,02
bc	-0,93	-0,95	0,04	0,02	0,06
abc	-0,97	-0,96	0,00	0,01	0,01

(3)	(4)	(5)	Efecto	(Efecto) ² /16
-0,01	-0,09	0,07	I	0,00031
-0,08	0,16	-0,07	A	0,00031
0,09	0,03	-0,09	B	0,00051
0,07	-0,10	-0,11	AB	0,00076
0,07	-0,07	0,25	C	0,00106
-0,04	-0,02	-0,13	AC	0,00106
-0,05	-0,11	0,05	BC	0,00016
-0,05	0,00	0,11	ABC	0,00076

$$(T^2/N) = 0,00031 \quad (\sum x_{..}^2) = 0,0095$$

$$SC \text{ total} = 0,0095 - 0,00031 = 0,00919$$

$$\text{Residual} = SC \text{ total} - (\text{Efecto})^2/16$$

$$= 0,00128$$

Fuente	SC	GL	CM
Efecto A	0,00031	1	0,00031
Efecto B	0,00051	1	0,00051
Efecto C	0,000406	1	0,000406
Interacción AB	0,00076	1	0,00076
Interacción AC	0,00106	1	0,00106
Interacción BC	0,00016	1	0,00016
Interacción ABC	0,00076	1	0,00076
Residual	0,00123	8	0,00016
Total	0,00919	15	

Fuente	CM	Residual	F _c	F _t	Result.
ABC	0,00076	0,00016	4,7	5,32	-
BC	0,00016	0,00023	0,7	5,12	-
AC	0,00106	0,00022	4,8	4,96	-
AB	0,00076	0,00030	2,5	4,84	-
C	0,00406	0,00033	12,3	4,75	++
B	0,00051	0,00033	1,5	4,75	-
A	0,00031	0,00035	0,9	4,67	-

Análisis de varianza para a_2

Tratam.	Result. Orig.		Result. transf.		Total
(1)	2,34	2,46	-0,66	-0,54	-1,20
a	2,58	1,68	-0,42	-1,32	-1,74
b	2,66	2,78	-0,34	-0,22	-0,56
ab	2,78	2,71	-0,22	-0,29	-0,51
c	3,58	3,37	0,58	0,37	0,95
ac	3,46	3,28	0,46	0,28	0,74
bc	3,27	2,96	0,27	-0,04	0,23
abc	3,45	3,38	0,45	0,38	0,83

(3)	(4)	(5)	Efecto	(Efecto) ² /16
-2,94	-4,01	-1,26	I	0,1000
-1,07	2,75	-0,10	A	0,0006
1,69	-0,49	1,24	B	0,0970
1,06	0,39	1,40	AB	0,1220
-0,54	1,87	6,76	C	2,8700
0,05	-0,63	0,88	AC	0,0470
-0,21	0,59	-2,50	BC	0,3900
0,60	0,81	0,22	ABC	0,0030

$$(T^2/N) = 0,1$$

$$(\sum x_i^2) = 4,1272$$

$$SC \text{ total} = 4,1272 - 0,1 = 4,0272$$

$$\text{Residual} = SC \text{ total} - (\text{Efecto})^2/16$$

$$= 0,3976$$

Fuente	SC	GL	CM
Efecto A	0,0006	1	0,0006
Efecto B	0,0970	1	0,0970
Efecto C	2,8700	1	2,8700
Interacción AB	0,1220	1	0,1220
Interacción AC	0,0470	1	0,0470
Interacción BC	0,3900	1	0,3900
Interacción ABC	0,0030	1	0,0030
Residual	0,3976	8	0,0497
Total	4,0272	15	

Fuente	CM	Residual	F _c	F _t	Result.
ABC	0,0030	0,0497	0,06	5,32	-
BC	0,3900	0,0445	8,8	5,12	+
AC	0,0470	0,0445	1,1	5,12	-
AB	0,1220	0,0448	2,7	4,96	-
C	2,8700	0,0517	55,5	4,84	++
B	0,0970	0,0517	1,9	4,84	-
A	0,0006	0,0555	0,01	4,75	-

Análisis de la varianza para b_2

Tratam.	Result. Orig.		Result. transf.		Total
(1)	-0,72	-0,76	0,08	0,04	0,12
a	-0,81	-0,75	-0,01	0,05	0,04
b	-0,75	-0,77	0,05	0,03	0,08
ab	-0,81	-0,79	-0,01	0,01	0
c	-0,87	-0,84	-0,07	-0,04	-0,11
ac	-0,87	-0,83	-0,07	-0,03	-0,10
bc	-0,81	-0,78	-0,01	0,02	0,01
abc	-0,86	-0,84	-0,06	-0,04	-0,10

(3)	(4)	(5)	Efecto	(Efecto) ² /16
0,16	0,24	-0,06	I	0,00022
0,08	-0,30	-0,26	A	0,00425
-0,21	-0,16	0,04	B	0,00010
-0,09	-0,10	-0,12	AB	0,00090
-0,08	-0,08	-0,54	C	0,01825
-0,08	0,12	0,06	AC	0,00022
0,01	0	0,20	BC	0,00250
-0,11	-0,12	-0,12	ABC	0,00090

$$(T^2/N) = 0,00022 \quad (\sum x_i^2) = 0,05460$$

$$SC \text{ total} = 0,05460 - 0,00022 = 0,05438$$

$$\text{Residual} = SC \text{ total} - (\text{Efecto})^2/16$$

$$= 0,02703$$

Fuente	SC	GL	CM
Efecto A	0,00425	1	0,00425
Efecto B	0,00010	1	0,00010
Efecto C	0,01825	1	0,01825
Interacción AB	0,00090	1	0,00090
Interacción AC	0,00022	1	0,00022
Interacción BC	0,00250	1	0,00250
Interacción ABC	0,00090	1	0,00090
Residual	0,02703	8	0,00338
Total	0,05438	15	

Fuente	CM	Residual	F _c	F _t	Result.
ABC	0,00090	0,00338	0,3	5,32	-
BC	0,00250	0,00310	0,8	5,12	-
AC	0,00022	0,00304	0,07	4,96	-
AB	0,00090	0,00279	0,3	4,84	-
C	0,01825	0,00263	6,9	4,75	+
B	0,00010	0,00263	0,04	4,75	-
A	0,00425	0,00244	1,7	4,67	-

Apéndice V

a) Cálculo de los valores de difusividad

Los valores de difusividad fueron calculados a partir del cociente de Stokes-Einstein para cada uno de los sistemas utilizados (26) (27), usando los valores de viscosidad y temperatura determinados experimentalmente.-

b) Cálculo de los valores del coeficiente de densificación

El cálculo de los valores del coeficiente de densificación para el sistema $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6/NaOH$ se realizó utilizando un procedimiento aproximado que extiende el tratamiento teórico para electrolitos binarios.(28) En el caso del sistema $CuSO_4/H_2SO_4$, se utilizaron valores del coeficiente de densificación obtenidos de bibliografía. (12) (13).-

11.- Nomenclatura

- A : área de cada anillo electrodo. (cm²)
- c : concentración, (moles/cc)
- c_o : concentración junto a la pared
- c_∞ : concentración fuera de la capa límite
- D_p : diámetro de partícula, (cm)
- F : constante de Faraday
- F_c : valor calculado del estadístico F, (-)
- F_t : valor de tablas del estadístico F, (-)
- g : aceleración de la gravedad
- Gr : número de Grashof = $g \alpha (c - c_o) D_p^3 / \nu^2$, (-)
- Gr' : número de Grashof basado en el diámetro de la esfera de igual área que la partícula, (-)
- i : intensidad de corriente límite, (mA)
- J : flujo de materia
- j, j_∞ : factor de Chilton y Colburn para transferencia de masa = $i S_e \xi (S_c)^{2/3} / (F_c Q A)$, (-)
- k : coeficiente de transferencia de masa
- L : longitud característica
- N : número de datos
- Q : caudal, (litros/min.)
- Re : número de Reynolds = $U_{\infty} L / \nu$, (-)
- Re' : número de Reynolds = $Q D_p / \nu \xi S_e$, (-)
- Re'' : número de Reynolds basado en el diámetro de la esfera de igual área que la partícula
- S : dispersión de los resultados = $\sum (y_e - y_c)^2 / N - 2$

- Sc : número de Schmidt = \bar{v}/D , (-)
- S_e : sección de la columna, (cm^2)
- Sh : número de Sherwood = $iD_p/zFCA\bar{L}$, (-)
- $t_{\text{calc.}}$: valor calculado del estadístico t
- t_{tablas} : valor de tablas del estadístico t
- T : temperatura, ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$)
- u : componente de la velocidad según el eje x
- U_{∞} : velocidad del fluido fuera de la capa límite
- v : componente de la velocidad según el eje y
- V : voltaje aplicado, (mV)
- x : coordenada
- y : coordenada
- y_e : valor experimental de la ordenada
- y_c : valor de la ordenada calculado por la correlación
- z : número de electrones intercambiados por ión, (-)
- α : coeficiente de densificación, (cc/mol)
- D : coeficiente de difusión, (cm^2/seg)
- ϵ : porosidad del lecho, (-)
- μ : viscosidad de la solución, (cp)
- ν : viscosidad cinemática = μ/ρ , (cm^2/seg)
- ρ : densidad de la solución, (g/cc)