

ELECTRODISOLUCIÓN DE MAGNESIO EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA
AGITADA

EIDER ANSISAR ERAZO MORENO
JUAN CAMILO MURILLO SIERRA

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA
2015

ELECTRODISOLUCIÓN DE MAGNESIO EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA
AGITADA

EIDER ANSISAR ERAZO MORENO
JUAN CAMILO MURILLO SIERRA

TRABAJO DE GRADO REALIZADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIEROS
QUÍMICOS

DIRECTOR: NILSON MARRIAGA CABRALES ING. QUÍMICO M.Sc. Ph.D.
CODIRECTORA: DIANA PATRICIA COBO MURIEL ING. QUÍMICA

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA
2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios por sus constantes bendiciones.

A nuestros padres y hermanos, por su comprensión, apoyo y sacrificios que sirven como fuente de inspiración para continuar día a día.

A todos nuestros amigos de la escuela, en especial a Diana Cobo, Dayanna Donneys y Jonh Rodríguez por que fueron parte fundamental en el desarrollo de este trabajo de grado al dedicar parte de su tiempo para orientarnos y compartir su experiencia.

Al profesor Nilson Marriaga porque a pesar de todas sus ocupaciones siempre nos escuchó y nos aconsejó para poder realizar este trabajo de grado.

A Gloria Lasso, Harold Narváez y Nhora Suaterna por su colaboración, comprensión y paciencia.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

Los lixiviados que se producen en los rellenos sanitarios acarrean consigo una gran carga de contaminantes, entre ellos el amonio. Para reducir los contenidos de amonio en los lixiviados se dispone de una alternativa que consiste en precipitarlo como una sal insoluble llamada estruvita ($(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$), este proceso requiere la presencia de Mg^{2+} , motivo por el cual los investigadores han buscado métodos para suministrarlo. En este estudio se evaluó el desempeño de la dosificación electroquímica de Mg^{2+} frente a variaciones en la carga suministrada (C/L), la agitación (rpm), la conductividad de la solución modificada mediante la adición de NaCl, el pH y la densidad de corriente (J), empleando un electrodo de aleación de magnesio AZ31 como ánodo. Se simuló computacionalmente la dinámica de fluidos al interior de la celda lo que ayudó en la selección de los niveles de agitación. La concentración de Mg^{2+} dosificado se midió en ppm mediante absorción atómica, el desempeño del proceso se midió como ppm Mg^{2+} /kW-h y se encontró que éste es fuertemente influenciado por el consumo del agitador teniendo en cuenta que se usó un agitador tipo turbina de 3 aspas, que se situó a una distancia desde el fondo de la celda igual a 1/3 del diámetro de la misma, el desempeño más alto se encontró a condiciones de 300 rpm, 3.5 mA/cm² y 2500 C/L. A estas condiciones el consumo por electrodisolución fue de 1.31 kWh/m³.

Palabras claves:

Dosificación electroquímica de Mg^{2+} , magnesio AZ31, dinámica de fluidos, CFD.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	10
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA DE FLUIDOS	11
2.1.1 Leyes y ecuaciones involucradas en la simulación CFD..	11
2.1.2 Tipos de estudio.	13
2.2 ELECTRODISOLUCIÓN (ED)	14
3. METODOLOGÍA	19
3.1 MÉTODOS Y EQUIPOS DE MEDICIÓN	19
3.2 SOLUCIÓN DE LA SIMULACIÓN CFD	21
3.2.1 Construcción de la geometría del modelo.....	21
3.2.2 Resolución de la simulación CFD.....	21
3.3 VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN.....	23
3.4 ENSAYOS PRELIMINARES	24
3.5 DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE ELECTRODISOLUCIÓN	26
3.6 PRUEBAS FINALES	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA	29
4.2 SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA DE FLUIDOS	30
4.3 RESULTADOS FINALES ELECTRODISOLUCIÓN.....	33
5. CONCLUSIONES	51
6. RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS	53
ANEXOS	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Diseño de experimentos elaborado en Minitab.	28
Tabla 2. Resultados para la ED en la celda electrolítica agitada.	37
Tabla 3. Resumen del modelo generado en Minitab.	38
Tabla 4. Cuadro de los coeficientes codificados.	38
Tabla 5. Desempeños para la ED en la celda electroquímica agitada.	42
Tabla 6. Concentraciones de Mg^{2+} obtenidas en la ED.	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Curvas de polarización para acero inoxidable tipo 317L.....	18
Figura 2. Montaje experimental para el sistema de ED.....	20
Figura 3. Geometría construida en Solidworks.	21
Figura 4. Montaje para la electrodisolución de magnesio.	27
Figura 5. Esquema de diseño de la celda electrolítica.	29
Figura 6. Isosuperficie para 60 rpm.....	30
Figura 7. Isosuperficie para 300 rpm.....	31
Figura 8. Isosuperficie para 500 rpm.....	31
Figura 9. Isosuperficie para 700 rpm.....	32
Figura 10. Cronopotenciograma para 4 h con una concentración de electrolito de 0.01 M y una densidad de 5 mA/cm ²	33
Figura 11. Cronopotenciograma para 8 h con una concentración de electrolito de 0.01 M y una densidad de 5 mA/cm ²	34
Figura 12. Consumo eléctrico para el agitador en función de las rpm	34
Figura 13 Comportamiento típico del número de potencia Vs. número de Reynolds.....	35
Figura 14. Número de potencia en función de las rpm para la celda electrolítica agitada	36
Figura 15. Validación gráfica de supuestos anova.	39
Figura 16. Diagrama de Pareto para el desempeño.	40
Figura 17. Efecto de J y de la interacción entre rpm y C/L en el desempeño de la ED.	41
Figura 18. Diagrama de Pareto para el desempeño de la ED teniendo en cuenta solo el consumo por el agitador.	43
Figura 19. Efecto de J y la interacción entre rpm y C/L en el desempeño de la ED por agitación.	43
Figura 20. Diagrama de Pareto para el desempeño teniendo en cuenta solo el consumo por ED.	45
Figura 21. Graficas de interacción para el desempeño ED.....	45
Figura 22. Curvas potenciodinámicas en un electrodo rotatorio de AZ31.....	46

Figura 23. Diagrama de Pareto para voltaje promedio y graficas de efectos principales.....	47
Figura 24. Diagrama de Pareto y gráfica de interacción para % de error con la ley de Faraday.	49

NOMENCLATURA

Letras latinas

AZ31 aleación aluminio-zinc relación 3:1

CA consumo agitación (kW-h)

CE consumo eléctrico (kW-h)

d diámetro del impulsor (m)

DA desempeño agitación (ppm/kW-h)

DE electrodisolución (ppm/kW-h)

Dp Desempeño del proceso (ppm/kW-h)

ED electrodisolución.

F_B fuerzas de coriolis y centrifugas

G_b generación de energía cinética turbulenta por flotabilidad

G_k generación de energía cinética turbulenta por velocidad

J densidad de corriente (mA/cm²)

k parámetro de turbulencia

n Velocidad de rotación del impulsor (1/s)

Np número de potencia

P potencia consumida (W)

p presión (pa)

ppmf concentración según Faraday (ppm)

S_k, S_ε, C₂, C_{1ε}, C_{3ε} parámetros ajustables.

u_i vector velocidad (m/s)

x_j coordenada cartesiana

Y_M contribución de la dilatación fluctuante

Letras griegas

ε parámetro de turbulencia

ρ densidad de fluido (kg/m³)

μ viscosidad dinámica (pa.s)

ν viscosidad cinemática (Stokes)

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas de actualidad al que debemos enfrentarnos las nuevas generaciones, es el de la disposición de las basuras, y más aun a las secuelas que han quedado tras un sistema no adecuado de tratamiento. La acumulación en los denominados rellenos sanitarios ha generado distintos focos de contaminación como lo son la contaminación del suelo, del aire, y principalmente de las aguas subterráneas, este último debido a la producción y percolación de un residuo líquido al que comúnmente se llama lixiviado. El lixiviado de la basura es un tipo de agua residual que contiene una alta carga contaminante de materia orgánica, inorgánica y sólidos suspendidos, con niveles de DBO y DQO en rangos que van desde 2.000 – 30.000 y 3.000– 60.000 mg/l respectivamente, además de otro contaminante que afecta en gran manera las reservas de agua subterránea que es el amonio con un contenido entre 800 – 2200 ppm (Mendoza and Lopez 2004)(Kim et al. 2007).

En los métodos de tratamiento convencional, una parte del tratamiento de aguas residuales y lixiviados es la recuperación de fosfato y amonio, la cual se realiza mediante la precipitación de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para lograr esta precipitación se usa Mg^{+2} , que se suministra a la solución para que forme el complejo y así conseguir que el fosfato y el amonio precipiten en forma de estruvita; por esto se hace necesario disponer de un método eficaz y económicamente viable para la dosificación de Mg^{+2} . Además la recuperación de fosfato cobra gran importancia debido a que datos recientes como los de la US geological survey, estiman que existen alrededor de 18.000 Mt de roca de fosfato, pero debido a la creciente demanda de fósforo para la industria de detergentes y para la agricultura, se estima que estas reservas se agotarán dentro de los próximos 50-100 años (Señorans Rivas et al. 2011).

El propósito de este trabajo fue determinar las condiciones de operación (agitación, pH, densidad de corriente, conductividad y relación culombios sobre litro) en una celda electrolítica agitada, que favorecieran la electrodisolución de magnesio, de modo que se suministre Mg^{2+} con los menores consumos eléctricos dentro de los rangos estudiados.

2. MARCO TEÓRICO

Los reactores de tanque agitado son ampliamente usados en la industria para desarrollar diferentes procesos, en los que se pretende garantizar que el medio reaccionante pueda estar perfectamente homogenizado; esto se logra cuando se opera en flujo de régimen turbulento. El estudio y la predicción de este fenómeno es una herramienta fundamental en el diseño e implementación de este tipo de equipos.

2.1 SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA DE FLUIDOS

La simulación CFD, por sus siglas en inglés Computational Fluid dynamics, permite predecir con cierto nivel de exactitud el comportamiento de los campos de flujo al interior del reactor a través del uso de las leyes físicas que rigen la dinámica de fluidos (Vakili and Esfahany 2009).

2.1.1 Leyes y ecuaciones involucradas en la simulación CFD. Las ecuaciones que gobiernan el movimiento de un fluido newtoniano incompresible, son las ecuaciones de Navier – Stokes. En notación tensorial se escribe como sigue.

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + F_B \quad (1)$$

Donde $\nu = \mu/\rho$ denota viscosidad cinemática y F_B representa el aporte de la fuerza centrífuga y de coriolis. Además, se debe tener en cuenta la ecuación de continuidad que proviene del principio de conservación de masa.

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2)$$

En Ec.1 y Ec.2 los subíndices j e i implican sumatoria sobre j , $i=1, 2, 3$ (Niño 2002). Las fluctuaciones de las variables en régimen turbulento pueden ser de pequeña escala y alta frecuencia, por lo que puede resultar muy laborioso desde el punto de vista computacional intentar una simulación numérica directa de dichas ecuaciones. Además, para la mayoría de propósitos en ingeniería no es necesario precisar tanto en los detalles de dichas fluctuaciones.

Ante esta dificultad se introducen las ecuaciones de Navier – Stokes promediadas de Reynolds (RANS).

Ecuación de Navier – Stokes promediada de Reynolds.

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{u}_j \bar{u}_i + \overline{u'_j u'_i})}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad (3)$$

Ecuación de continuidad promediada de Reynolds.

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

Las ecuaciones que modelan la turbulencia son importantes en la simulación debido a la complejidad del fenómeno hace muy robusta la computación de los programas. El objetivo del uso de los modelos de turbulencia, es el de simplificar el fenómeno a simular, para hacer más fácil su computación. Existen diferentes modelos de turbulencia que han sido desarrollados a lo largo de la historia desde la hipótesis de Boussinesq, hasta los recientemente desarrollados modelos de turbulencia k-ε (Pa and Vic 2012), este último es en la actualidad uno de los más utilizados además del k-ω por su buena tasa de convergencia y bajo uso de recursos de procesamiento.

Al comparar los modelos de turbulencia que están incorporados en los paquetes computacionales se decidió utilizar el modelo k-épsilon realizable, que constituye una mejora al modelo k-épsilon estándar, dado que sirve para modelar en condiciones de Reynolds altos, además a pesar de que no posee un alto nivel de precisión y exactitud, ofrece una gran aproximación a los datos experimentales con muy bajo costo de cálculo.

El modelo k-ε realizable para fase líquida es descrito por las siguientes dos ecuaciones.

- Ecuación para k:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (5)$$

- Ecuación para ε

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \quad (6)$$

Donde:

$$C_1 = \max\left(0.43 \frac{\eta}{\eta+5}\right), \quad \eta = S \frac{k}{\varepsilon}, \quad S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}, \quad i, j = x, y, z, \quad (7)$$

G_k representa la generación de energía cinética turbulenta debida a los gradientes de velocidad promediados, G_b representa la generación de energía cinética turbulenta debida a la flotabilidad, Y_M representa la contribución de la dilatación fluctuante, $C_2, C_{1\varepsilon}$ y $C_{3\varepsilon}$ son parámetros ajustables. σ_k y σ_ε son los números de prandtl turbulentos para k y ε , respectivamente y finalmente S_k y S_ε son términos fuente (Pa and Vic 2012).

2.1.2 Tipos de estudio. Para el estudio de la dinámica de fluidos dentro de un reactor de tanque agitado, se pueden tener dos tipos de estudio, el tiempo dependiente y el denominado *frozen rotor* o de rotor congelado.

- **Análisis tiempo dependiente.** Éste representa el movimiento de las partes geométricas una respecto a la otra, y la más exacta forma de simular los procesos de agitación. Se define un dominio de modelado que rodee el impulsor y otro fuera donde se encuentran las paredes y artefactos tales como deflectores, en la literatura hay dos métodos numéricos que se emplean para simular la rotación del impulsor integrando los dos dominios generados, múltiples marcos de referencia (MRF) y la malla deslizante (SM). En el método SM, la rotación del impulsor es explícitamente modelada por rotación de la malla o por la adición de un término fuente a las ecuaciones de Navier – Stokes, cuyos valores varían con el tiempo. Así la posición del dominio y el perfil son trazados con respecto a un marco de referencia estacionario. El enfoque del SM es apropiado cuando existen fuertes interacciones impulsor/deflectores, porque la información a través de la interface deslizante va cambiando en cada intervalo de tiempo.

En el método MRF, las ecuaciones son expresadas en un marco de referencia que rota con la velocidad del impulsor, y es resuelto en una malla estacionaria. Este método se utiliza a menudo ya que usa menos recursos que el SM y da resultados satisfactorios. Generalmente para implementar el método MRF (también para el SM), el dominio líquido es dividido en dos regiones, una zona de rotación o zona MRF (forma cilíndrica) conteniendo el impulsor y una zona estática (en el exterior de la zona líquida) (Santos-Moreau, Brunet-Errard, and Rolland 2012).

Este es un tipo de estudio que resultaría costoso implementar si lo que se quiere evaluar es el desarrollo del mezclado luego de un periodo de tiempo y durante operación normal en condiciones pseudo estado – estable, a menudo se emplea cuando se estudian las condiciones de arranque.

- **Análisis con herramienta rotor congelado (*frozen rotor*).** Este tipo de análisis permite principalmente simplificar los cálculos requeridos y ahorrar recursos de cómputo además de tiempo de simulación. Esta herramienta simula el flujo rotatorio asumiendo que la topología del sistema relativa al marco de referencia se fija, o congela, y reduce significativamente los recursos computacionales requeridos para simular la condición de pseudo estado–estable, al usar este tipo de análisis es como si se resolvieran las ecuaciones de Navier–Stokes estacionarias añadiéndose las fuerzas centrífuga y de coriolis al dominio rotatorio.

La simulación con rotor congelado provee una muy buena aproximación a la solución, en la que la calidad depende de que tan cerca están los componentes congelados y estacionarios el uno del otro. Lo usual es que la solución obtenida por medio de este tipo de análisis, sirva como condiciones iniciales realizar un estudio totalmente dependiente del tiempo y así obtener un análisis riguroso del fenómeno con un tiempo menor (Comsol Multiphysics 2015).

2.2 ELECTRODISOLUCIÓN (ED)

Las celdas electrolíticas son celdas electroquímicas en las cuales se hace pasar una corriente eléctrica a través de sus electrodos y, de esta forma, en el cátodo ocurre una reacción de reducción y en el ánodo ocurre la reacción de oxidación; es decir que el electrodo pasará a la solución en su forma oxidada. Este hecho se aprovecha para disolver metales en una solución, proceso al que se le conoce como electrodisolución (Correa Maya 2002).

- **Reacciones involucradas en el proceso de ED.** Normalmente en la ED de aleaciones basadas en magnesio las reacciones de oxidación y reducción que se dan son las siguientes (Virtanen 2011)(Frankel, Samaniego, and Birbilis 2013)(Williams, Dafydd, and Grace 2013).

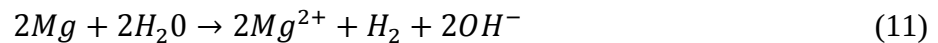
Reacción catódica:



Reacción anódica:



Otros autores proponen la existencia de Mg^+ (Liu et al. 2014)



Para la formación de una capa de productos de la ED, que se deposita sobre la superficie del electrodo de magnesio AZ31 y que actúa como una película protectora frente a la ED (pasivando la superficie), algunos investigadores proponen la siguiente reacción:



Esta reacción se da cuando el Mg^{2+} proveniente de la electrodisolución por medio de (9) se encuentra en un medio de pH alcalino el cual es causado por la producción de iones hidroxilo mediante (8), de modo que a elevadas concentraciones de OH^- hacen que se sobrepase el producto de solubilidad $K_{PS}=3 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{dm}^{-9}$, produciéndose la precipitación y posterior deposición de $Mg(OH)_2$ sobre el electrodo de magnesio AZ31 (Liu et al. 2014)(Williams, Dafydd, and Grace 2013).

Las principales variables que pueden afectar el proceso de electrodisolución son:

- **El pH.** Afecta principalmente la formación de la capa de $Mg(OH)_2$, a pH bajo (del orden de 3 unidades) no suelen presentarse películas protectoras en la superficie del electrodo de modo que se esperan mayores velocidades de ED (Alameer 2010). Para aleaciones de Mg se ha encontrado que a pH altos (superiores a 8 unidades), se da la formación de una película protectora compuesta principalmente de $Mg(OH)_2$, la cual es favorecida porque la elevada

concentración de iones OH^- , facilitan sobrepasar el valor de K_{PS} de modo que las especies iónicas Mg^{2+} y OH^- tenderán a formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para llegar al equilibrio. (Virtanen 2011)

Se ha observado la existencia de ED localizada con velocidades de disolución mayores a pH 2, en el rango de 4 a 10 el pH casi no surte efecto en la ED de la aleación AZ31 y las menores velocidades se encuentran a pH 12 (Williams, Dafydd, and Grace 2013).

- **La carga suministrada.** La cantidad de material disuelto por medio de electrolisis está directamente relacionada con la carga suministrada de acuerdo con la ley de Faraday

$$m = \frac{M \times Q}{Z \times F} \quad (13)$$

Con m masa de metal disuelto (g), M peso molecular del metal (g/mol), Q carga suministrada (C), Z número de electrones involucrados en la reacción de disolución y F la constante de Faraday 96485 C/mol (Kruk, Elektorowicz, and Oleszkiewicz 2014)(Ahmad 2006). Para efectos prácticos el peso molecular M de la aleación AZ31 se tomó como si fuera magnesio puro, ya que el cálculo cuando se trata de una aleación es mucho más complejo (ASTM 1999), debido a que se debe tener en cuenta la composición porcentual de la aleación, la valencia, la selectividad de las reacciones electroquímicas y por lo tanto el desajuste se incluyó en el porcentaje de error con respecto a la ley de Faraday.

- **Concentración de NaCl (conductividad).** Una solución con baja conductividad tiene alta resistencia al paso de la corriente, en general cuando la concentración de especies iónicas disueltas aumenta, también lo hace la conductividad de la solución, es por esto que al agregar NaCl al agua, éste se disocia en iones de Na^+ y Cl^- lo que resulta en un aumento en la conductividad, y cuando la conductividad de una solución aumenta entonces también lo hace la ED de un metal en ese medio (Davis 2000).

Además de mejorar la conductividad de la solución, los iones Cl^- atacan la película de pasivación formada en la superficie de aleaciones de magnesio, transformando el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en soluble MgCl_2 , disolviendo la capa de pasivación y dejando lugares de la superficie del cátodo expuestos; en esos lugares se da nuevamente la disolución del metal y se forma una nueva capa de pasivación, de este modo a lo largo del tiempo esta película se transforma y reconstruye continuamente disolviendo cada vez más el metal (Liu et al. 2014)(Fekry 2010)(Dhanapal et al. 2013).

- **La agitación** la composición del medio y la dinámica de fluidos juega un papel importante en la formación de la capa de pasivación, en particular la presencia de Cl^- tiene el efecto de romper la capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que recubre la superficie del ánodo y de esta manera la aleación de magnesio queda expuesta a la solución, brindando lugares activos que permiten que ocurran posteriores reacciones electroquímicas. La velocidad de agitación ayuda a disminuir las limitaciones por transferencia de masa que pueda tener el Cl^- para llegar a la superficie cubierta por la capa de pasivación (J. Wang et al. 2014)(Thirumalaikumarasamy, Shanmugam, and Balasubramanian 2014).

- **Densidad de corriente.** La velocidad de ED está determinada por la velocidad con que los electrones son generados, debido a la oxidación del metal en el ánodo, que es la misma a velocidad con que los electrones son consumidos por las reacciones, de reducción en el cátodo. (Davis 2000)

Para el proceso de electrodisolución de un metal se debe tener en cuenta cuál es su comportamiento ante los diferentes potenciales que se pueden aplicar. Para identificar potenciales o densidades de corriente adecuados para la electrodisolución, se construyen curvas de polarización que consisten en aplicar un potencial creciente a los electrodos, realizando así un barrido para identificar potenciales característicos como el de la región de pasivación, potencial de picadura, potencial de corrosión y el potencial de corriente máxima (Figura 1).

La región de pasivación es una zona donde la corriente no varía a pesar de que se aumente el potencial, esto se debe a la formación de una película de productos de ED conocida como capa de pasivación. El potencial de corrosión es el potencial de transferencia electrónica cero. El potencial de picadura (región de transpasivación) se presenta cuando se supera la región de pasivación y viene acompañado de un fuerte aumento de corriente y de pequeñas picaduras irregulares en el electrodo que actúa como ánodo (Hug and Udert 2013).

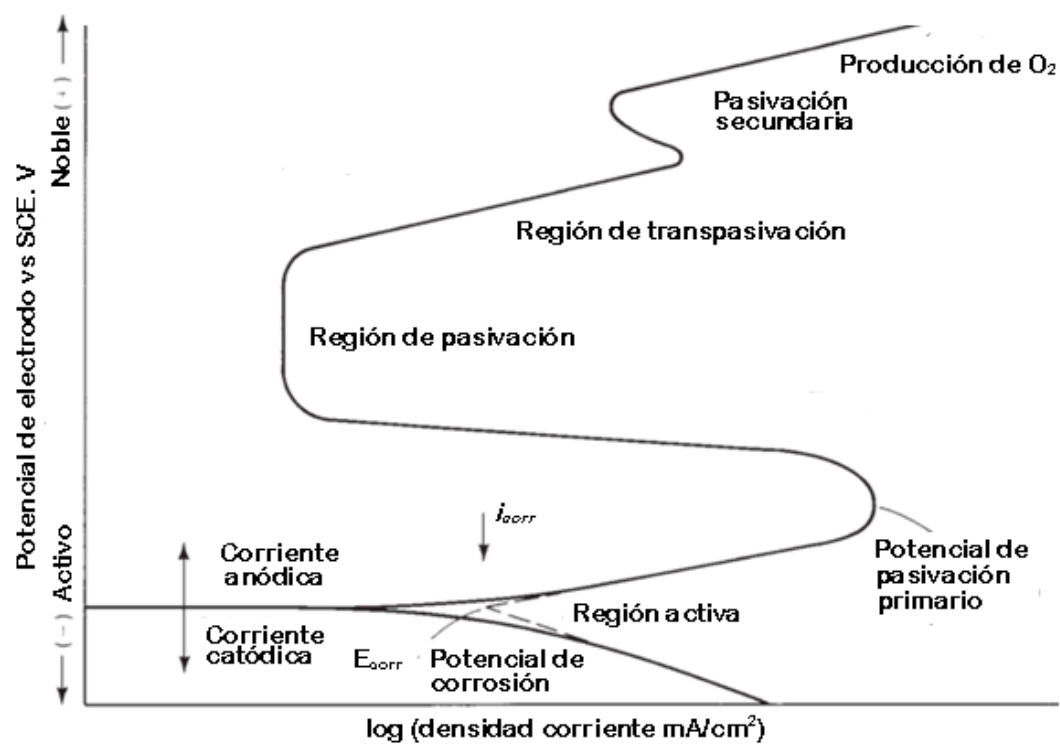


Figura 1. Curvas de polarización para acero inoxidable tipo 317L tomado de (Davis 2000)

3. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el desarrollo del estudio se siguió un esquema de actividades que se presenta a continuación.

3.1 MÉTODOS Y EQUIPOS DE MEDICIÓN

Para medir el consumo eléctrico debido a la agitación, se realizó la medición de la potencia eléctrica necesaria para mover el agitador con la celda llena hasta el nivel de 1 L y usando el agitador Heidolph RZR 2021. Para ello se abrió el circuito eléctrico que alimentaba el agitador y así se determinó la corriente que circula por el mismo, la diferencia de potencial medida en la toma eléctrica fue de 125 V. Con base en esto se calculó el gasto energético para cada valor de rpm como se muestra en (14). El valor de las rpm reportado por el agitador fue verificado usando el tacómetro EXTECH RPM10.

$$CA = \frac{V \times I \times t}{1000 \times 3600} \quad (14)$$

Con CA consumo agitación (kW-h), V voltaje en la toma eléctrica (V), I corriente (A), t tiempo de la electrodisolución (s).

Para calcular el consumo por electrodisolución, se registraron la corriente y el potencial suministrado a la celda con ayuda del potencióstato BK PRECISION 1621A. Para registrar el potencial, debido a que los experimentos tenían una duración de más de 5 horas, se utilizó la función time-lapse de IOS para iPhone en la cual se tomaron fotografías cada 6 segundos y al final se obtuvo un video de pocos segundos, con todo lo que ocurrió en el proceso. A partir de este video, se calculó el promedio ponderado del voltaje registrado para cada una de las pruebas experimentales, teniendo en cuenta el tiempo que aparece un voltaje determinado en pantalla y la duración del video. Lo anterior se hizo para evitar el análisis de cada uno de los fotogramas.

Una vez calculado el voltaje promedio se calculó el consumo eléctrico por ED (CE) por medio de la Ec.15.

$$CE = \frac{V \times I \times t}{1000 \times 3600} \quad (15)$$

Con CE consumo electrodisolución (kW-h), V voltaje promedio (V), I corriente aplicada a la celda (A), t tiempo que tomó la electrodisolución (s).

La concentración de Mg^{2+} disuelto en ppm (mg/L) se determinó mediante absorción atómica en el equipo THERMO SCIENTIFIC iCE 3000 AA05120801 v1, para esto se tomaron muestras del contenido de la celda al final del proceso de disolución y se sometieron a un proceso de digestión con 5 mL de HCl grado analítico, las muestras se digestaron casi hasta sequedad y posteriormente se agregó 0.5 mL de cloruro de potasio y cloruro de lantano al 1%, para disminuir interferencias en la medición. Este método se verificó preparando patrones de concentración conocida a partir de $MgCl_2$ y $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ donde se obtuvo errores alrededor del 2%, los cuales pueden atribuirse al equipo o a otras variables como la acción de pesar los reactivos al momento de preparar los patrones.

Además, en los resultados mostrados se tuvo en cuenta el Mg^{2+} que trae consigo el agua del suministro municipal usada para llenar la celda (3.42 ppm).

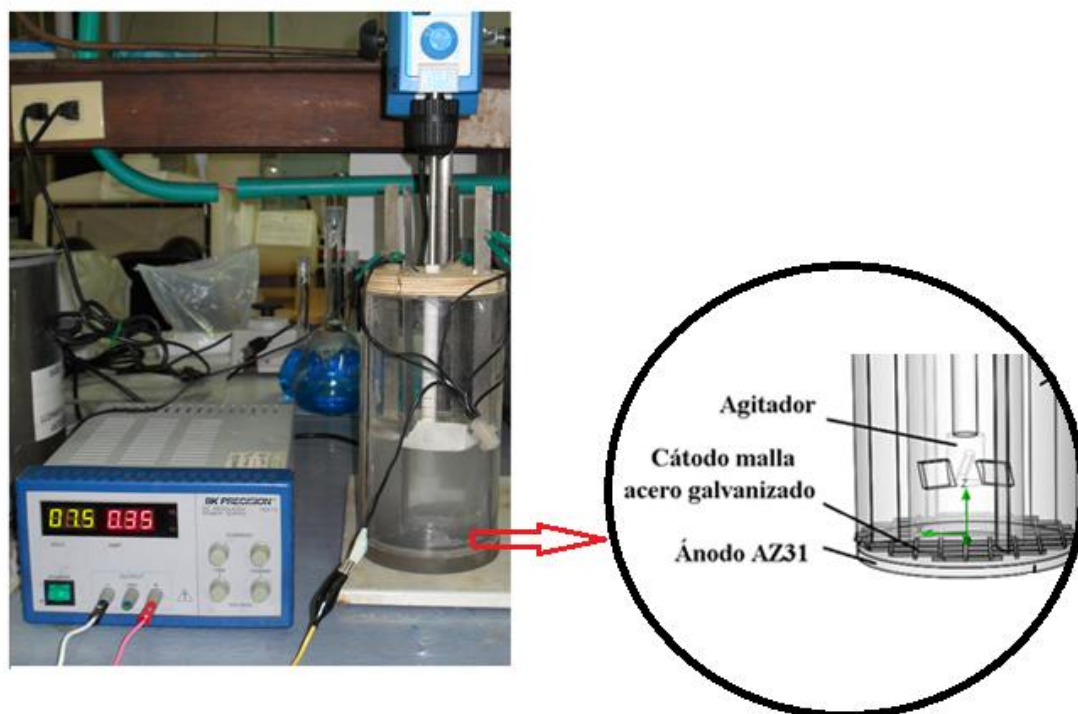


Figura 2. Montaje experimental para el sistema de ED.

3.2 SOLUCIÓN DE LA SIMULACIÓN CFD

En esta etapa del estudio se emplearon los paquetes computacionales Solid Works, para el diseño y construcción de la geometría de la celda y comsol multiphysics 5.0 para modelar y resolver la física al interior de la celda.

3.2.1 Construcción de la geometría del modelo. Para la simulación de la dinámica de fluidos al interior de la celda, se dibujaron cada una de las partes de la celda usando el programa Solidworks. Teniendo en cuenta que la malla que actúa como cátodo está muy cercana a la base de la celda (0,5 cm de separación), se decidió aproximar la dinámica de fluidos despreciando los efectos que pueda generar la malla, pues lo que se pretende mostrar es que se produzca una buena agitación dentro de la celda y la mayor parte del volumen de la misma se encuentra arriba de la malla.

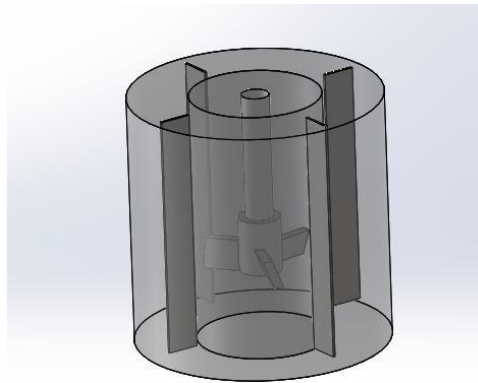


Figura 3. Geometría construida en Solidworks.

La Figura 3 muestra la geometría que se construyó según las recomendaciones de (Vakili & Esfahany 2009) y (Qi et al. 2013), donde se propone dividir la geometría de la celda en dos cilindros, uno externo que contiene a los deflectores y uno interno que contiene el impulsor de este modo se ahorra tiempo de cómputo, ya que en Comsol se programan nodos más espaciados usando mallas de tetraedros sin refinar para la geometría externa y para la geometría interna se hacen refinamientos en las zonas agudas como lo son las aletas del impulsor.

3.2.2 Resolución de la simulación CFD. En la resolución del modelo por medio de la simulación CFD, se usó el paquete computacional COMSOL multiphysics versión 5.0, que

incluye en sus subrutinas todas las ecuaciones de Navier – Stokes, continuidad y modelos de turbulencia necesarios para modelar la física del fenómeno. Para llevar a cabo la simulación se realizaron los pasos que se muestran a continuación.

a. Selección de la dimensión del espacio. En este paso se escogió en qué sistema de coordenadas se llevaría a cabo el modelo. Para este caso particular se decidió realizar mediante 3D, esto para tener una aproximación más cercana a lo que se tiene en la realidad.

b. Selección de la física. En este paso se eligió la física del fenómeno a modelar, que para este estudio fue flujo de fluidos, con una sola fase y con maquina rotatoria en flujo turbulento, el modelo de turbulencia escogido fue k- ϵ debido los altos números de Reynolds que se encontraron y la baja exactitud requerida.

c. Selección del tipo de estudio. en esta sección se definió el tipo de estudio o análisis a realizar, el software ofrece dos opciones, *Frozen rotor* o tiempo-dependiente, en la primera opción ofrece un tipo de estudio en el que realiza la simulación asumiendo que el rotor o impulsor está congelado o detenido en el tiempo y compensa la rotación teniendo en cuenta las fuerzas centrífugas y de coriolis. Para el estudio tiempo-dependiente, realiza una simulación en estado transitorio usando una herramienta llamada malla deslizante, que se va moviendo al mismo paso de la rotación lo que constituye una gran demanda de recursos de cómputo.

d. Selección de la geometría. en este paso se utilizó la geometría previamente construida en Solidworks 2015.

e. Selección del material. se pueden elegir uno más materiales, en el caso de modelos con diferentes fases coexistentes, para este trabajo el dominio fue el agua, para el que COMSOL importa todas las propiedades fundamentales a 25° C y 1 atm de la base de datos integrada.

f. Selección de la malla. la malla es uno de los pasos más importantes porque la elección de una buena malla, garantiza el éxito en la simulación. Para el fenómeno de flujo de fluidos se tiene establecido un tipo de malla especial, la que permite que en las partes donde se espera mayor interacción en el flujo tengan un mallado más fino que en los otros lugares. Entre más fina sea la malla mayor precisión se espera pero también mayor consumo de recursos computacionales.

g. Definición de condiciones iniciales y de frontera. Se establecieron condiciones de frontera e iniciales, para la velocidad inicial se tomó como cero en el fluido y partiendo de las pruebas preliminares la velocidad del agitador en 300, 500 y 700 rpm, y punto de presión inicial

en la superficie del fluido, adicionalmente también en este paso se definieron condiciones como las partes rotatorias de la geometría, paredes fijas y dirección de giro.

h. Ejecución del programa. el último paso es la ejecución del programa y análisis de resultados, suele tomar largos periodos de tiempo, en este caso para este trabajo se utilizó el tipo de estudio *Frozen rotor* lo que permitió intervalos de tiempo de computación más cortos del orden de 8 horas.

Se simuló la agitación al interior de la celda variando la velocidad de rotación del agitador de 60; 300; 500 y 700 rpm, obteniéndose los perfiles de velocidad para cada caso, esto con la finalidad de analizar el régimen de flujo al interior de la celda. Se analizaron los rangos de velocidad al interior de la geometría, empleando la herramienta de isosuperficies en COMSOL multiphysics, esto para efectuar una comparación con la velocidad a partir de la que se puede considerar que se está en régimen turbulento, a ésta se le denomina velocidad crítica superior.

Se entiende por velocidad crítica superior, la velocidad a partir de la cual se considera régimen turbulento en el sistema, lo cual está relacionado directamente con el número de Reynolds y por ende a la geometría. Teniendo en cuenta que según la literatura se considera régimen turbulento en un tanque agitado, cuando $Re \geq 10000$ a partir de la siguiente ecuación (Walas et al. 2010).

$$Re = \frac{D^2 \rho N}{\mu} \quad (16)$$

Donde D (m) es el diámetro del impulsor, N (rad/s) la velocidad de rotación, ρ densidad (kg/m^3) y μ la viscosidad del fluido (Pa.s).

3.3 VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN

Se realizó la grabación de partículas que se usaron como trazadores al interior de la celda, de este modo se estableció con la ayuda de un software de modelamiento y análisis de video llamado Tracker, una aproximación a los perfiles de velocidad que luego fueron comparados con los datos obtenidos por la simulación.

Primero se escogió un material que fuera de una densidad muy similar a la del agua, para evitar el efecto de la aceleración de la gravedad y las fuerzas de empuje sobre el eje z. El trazador

elegido fueron perlas de gel absorbente (poliacrilamida al 95%), que absorbe hasta 400 veces su peso en agua, por lo que se asumió que su densidad tiende a la del agua, hecho que se pudo constatar visualmente al introducir las partículas en el agua y ver como caían lentamente al fondo de la celda.

En las grabaciones se incluyó una escala marcada en la celda con puntos separados 5 mm entre sí, gracias a esa escala se pudo establecer un eje de coordenadas para marcar la posición de las partículas. La grabación se analizó cuadro a cuadro con el software Tracker y se construyó la trayectoria de algunas partículas, este proceso se repitió 12 veces considerando las trayectorias identificables en la grabación. Para realizar el análisis de los datos obtenidos y poder comparar con la simulación, se determinó la componente z de la velocidad de cada partícula en su trayectoria, para esto se determinó una velocidad promedio teniendo en cuenta solo tramos donde la partícula se movía con velocidad constante, es decir, cuando la partícula marcaba una línea recta en su trayectoria a través del tiempo, se analizó cuadro a cuadro en que tramos varias partículas siguen este comportamiento y con base en esto, se calcularon las velocidades promedio teniendo en cuenta la pendiente de cada recta. Estos datos fueron comparados con los obtenidos en comsol validando así la simulación.

3.4 ENSAYOS PRELIMINARES

Para la construcción de la celda agitada se usaron las siguientes heurísticas para tanques agitados (Garc 2006)(Turton et al. 2009).

- El nivel del líquido debe ser igual al diámetro del tanque, como el diámetro de la base es de 11.6 cm entonces el volumen en la celda sería 1125.9 cm^3

Para fines prácticos se decidió tomar 1 L de solución como volumen para trabajar en la celda

- Para evitar la formación de vórtices en el fluido se emplearon deflectores, el ancho de los deflectores es de $1/12$ del diámetro del tanque para fluidos no viscosos.

Entonces el ancho del deflector se tomó aproximándolo a 1 cm

- Para evitar zonas estancadas y, como se trata de un fluido no viscoso, se separaron los deflectores 0.5 cm de la pared de la celda.

Para la construcción de los deflectores se usó acero inoxidable. Para obtener las dimensiones indicadas, los deflectores fueron cortados y modelados con láser en una empresa especializada.

- La profundidad del impulsor se ubicó a 1/3 del diámetro del tanque

Por tanto éste se ubicó a 3,3 cm del fondo de la celda.

Debido a que el voltaje necesario para la electrodisolución fue demasiado alto (del orden de 20 voltios para una densidad de corriente de 10.52 mA/cm^2), se decidió adicionar al montaje una malla con mesh 8 y espesor de 0.5 mm de hilo del alambre, para que funcionara como contraelectrodo, ésta se acercó al electrodo de trabajo hasta 5 mm, con lo que se disminuyó el voltaje a aproximadamente 2.4 voltios para la misma densidad de corriente.

Se realizaron pruebas experimentales para determinar un rango de rpm de agitación, éste se estableció desde una velocidad baja de 100 rpm hasta una velocidad alta de 1000 rpm. El criterio para tomar esta velocidad como la más alta fue la generación de burbujas de aire en el agua debido a la elevada turbulencia (se observó la formación de burbujas a partir de 800 rpm).

Como se propuso realizar una dosificación económica de Mg^{2+} , entonces se tomó como valor alto para la agitación 700 rpm, ya que hasta ese punto no se formaron burbujas y como valor bajo se tomó 300 rpm, ya que para estas rpm se observó tanto en el experimento, como en la simulación, que el agua se mueve lo suficientemente rápido para asegurar una buena agitación, esto al observar que a velocidades de 100 rpm e inferiores, el impulsor apenas alcanza a mover el agua en cercanía a sus aspas.

Para determinar las conductividades, densidades de corriente y relación C/L se realizaron pruebas en el electrodo rotatorio Gamry RDE 710, con la finalidad de identificar los potenciales de pasivación y picadura en el electrodo de trabajo.

Para establecer los niveles de conductividad, la cual se relaciona directamente con la concentración de NaCl, se tuvo en cuenta el estudio de (Thirumalaikumarasamy, Shanmugam, and Balasubramanian 2014) donde se comparan varias concentraciones de sal entre 0.01M y 1M, teniendo para esta última picaduras en el electrodo por lo cual se descarta en primera

instancia. Para establecer el intervalo de operación se estudió inicialmente concentraciones entre 0.01 y 0.1 M. Las pruebas en 0.1 M mostraron picaduras en el electrodo de AZ31. Debido a que se pretendía cuantificar la disolución de magnesio debida a ED electroquímica y no por desempeños físicos (Greenblatt 1956) entonces se estableció como nivel bajo 0.005 M y alto 0.01M que corresponde a 630.850 μS @25°C y 1.176 mS @25 °C respectivamente, (medido con multímetro Eijkelkamp 18.50.01).

Se realizó una inspección visual a la figura 22 y tomó como los puntos para la densidad de corriente a trabajar 2 y 3.5 mA/cm² nivel bajo y alto respectivamente, esto se estableció teniendo en cuenta el criterio de la pasivación ya que en estos dos puntos es cuando se empieza a tener una tendencia de pasivación (zona de pasivación primaria), más marcada para las concentraciones de 0.01 y 0.005 M las cuales son a la vez también los niveles alto y bajo para la concentración de NaCl.

Para definir la relación C/L se la relacionó con el tiempo de operación a los niveles de densidad de corriente, para lo cual se realizó un cronopotenciograma, en el cual se observaba cómo variaba el voltaje a través del tiempo manteniendo una densidad de corriente determinada, en este caso con una densidad de corriente mayor a las que se estudiaron, puesto que si a esta densidad de corriente no se presentaban variaciones significativas, entonces era de esperarse que a densidades menores no se presenten, para lo cual se escogió los niveles de 2500 C/l y 5000 C/l.

3.5 DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE ELECTRODISOLUCIÓN

El proceso de electrodisolución de magnesio se llevó acabo en una celda agitada en donde se utilizó un electrodo de magnesio AZ31 para el ánodo, con 11 cm de diámetro, para un área superficial de 95.03 cm², como cátodo se utilizó una malla de acero galvanizado con mesh 8 y espesor de 0.5 mm de hilo de alambre, que esta soldada a los deflectores de acero permitiendo el paso de la corriente, el ánodo y el cátodo se mantuvieron a 5 mm de separación. Como fuente de poder se usó el potencióstato BK PRECISION 1621A y para controlar la agitación se usó el agitador Heidolph RZR 2021, tanto el eje como las aspas del agitador estaban hechas de teflón,

material que es inerte en el proceso de ED. Como reactor se usó un recipiente de acrílico con 11.6 cm de diámetro el cual se llenó con 1L de solución NaCl a tres concentraciones diferentes. El esquema de conexión y el montaje experimental se muestran en Figura 4.

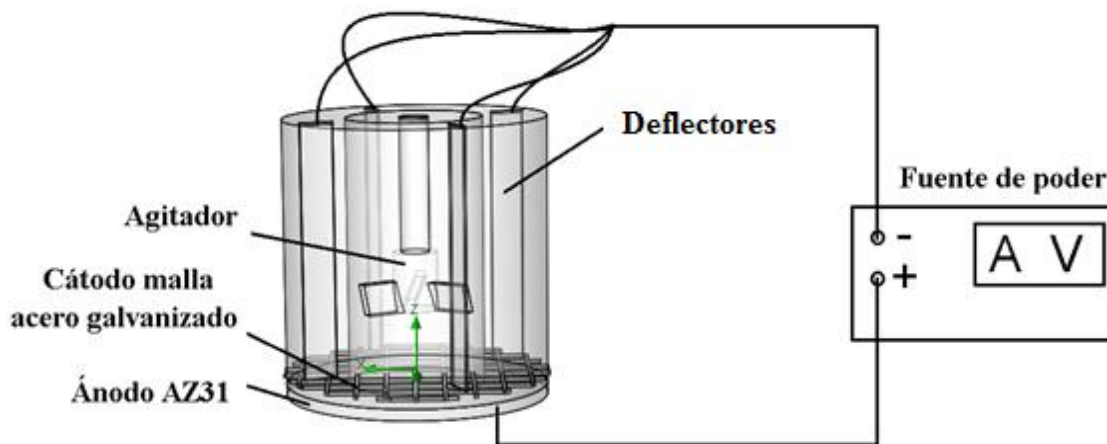


Figura 4. Montaje para la electrodisolución de magnesio.

3.6 PRUEBAS FINALES

Las pruebas finales de electrodisolución se llevaron a cabo a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, dependiendo las condiciones ambientales además de que la solución se calienta levemente por el paso de la corriente eléctrica, el contenido de la celda fue 1L de solución de NaCl, el valor del pH para los niveles se ajustó con HCl y NaOH al 3%, la superficie del ánodo de AZ31 se lijó hasta lija número 1200 en orden creciente como lo recomiendan (J. Wang et al. 2014)(L. Wang, Shinohara, and Zhang 2010) y luego se enjuaga la superficie con abundante agua.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se realizó un diseño factorial fraccionado para 5 factores y dos niveles $2^{(5-1)} \frac{1}{2}$ fracción y dos puntos centrales que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño de experimentos elaborado en Minitab.

Ensayo	rpm	pH	C/L	NaCl (M)	J (mA/cm2)
1	500	4.5	3750	0.0075	2.75
2	300	6	5000	0.0050	3.50
3	700	6	2500	0.0050	3.50
4	300	6	5000	0.0100	2.00
5	700	6	5000	0.0050	2.00
6	700	3	2500	0.0100	3.50
7	700	3	5000	0.0050	3.50
8	700	3	2500	0.0050	2.00
9	700	6	2500	0.0100	2.00
10	300	3	5000	0.0100	3.50
11	300	6	2500	0.0100	3.50
12	300	3	5000	0.0050	2.00
13	300	3	2500	0.0100	2.00
14	700	6	5000	0.0100	3.50
15	300	3	2500	0.0050	3.50
16	700	3	5000	0.0100	2.00
17	300	6	2500	0.0050	2.00
18	500	4.5	3750	0.0075	2.75

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

Teniendo en cuenta las dimensiones del cuerpo de la celda del que se disponía (11.6 cm de diámetro) y siguiendo las reglas heurísticas convencionales para tanques con agitación (Garc 2006)(Turton et al. 2009), se llegó al diseño de la celda con las siguientes dimensiones, resaltando que el uso de deflectores fue necesario debido a que se evidencio la formación de vórtices durante los ensayos preliminares (figura 5).

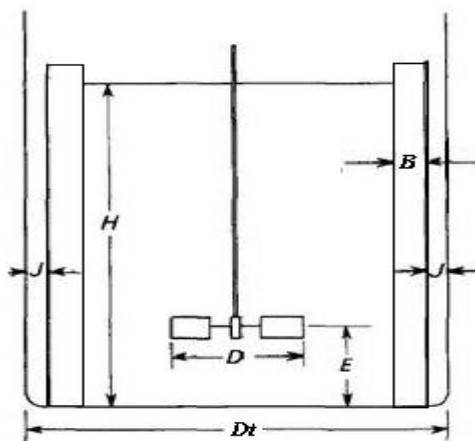


Figura 5. Esquema de diseño de la celda electrolítica.

Donde:

D_t : diámetro total de la celda (11.6 cm)

D : diámetro impulsor (5.19 cm)

E : profundidad del impulsor (3.3 cm)

J : espaciamiento de los deflectores a la pared (0.5 cm)

B : ancho del deflector (1 cm).

H : nivel del líquido (10 cm)

4.2 SIMULACIÓN DE LA DINÁMICA DE FLUIDOS

Para el sistema que se usó en este estudio la velocidad crítica resulto ser de 0.0984 m/s, a partir de la cual se puede considerar que existe régimen turbulento. Cabe aclarar que la Ec. 16 sólo predice el régimen del fluido que está próximo al impulsor, es decir, que para las zonas alejadas al impulsor se debe tener en cuenta la información de la simulación. A continuación se muestran las isosuperficies para cada velocidad de rotación estudiada, mostrando la distribución de la velocidad crítica en m/s dentro del volumen.

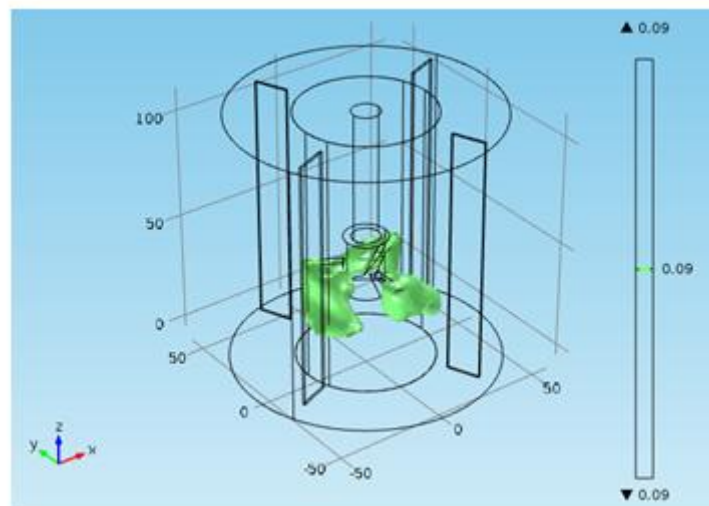


Figura 6. Isosuperficie para 60 rpm.

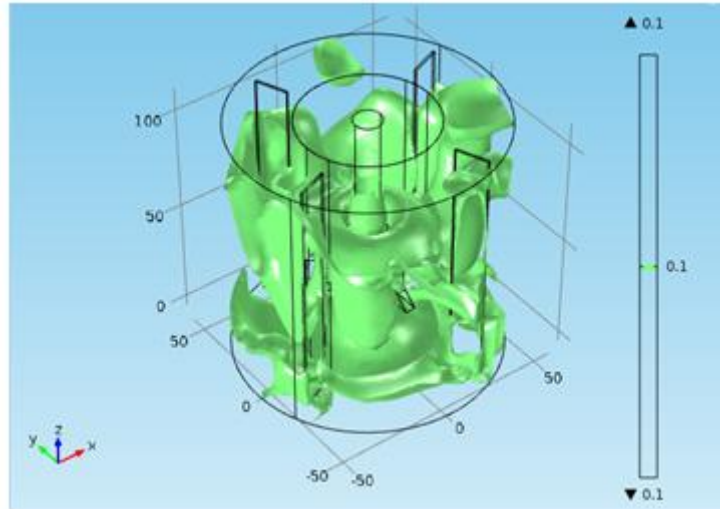


Figura 7. Isosuperficie para 300 rpm.

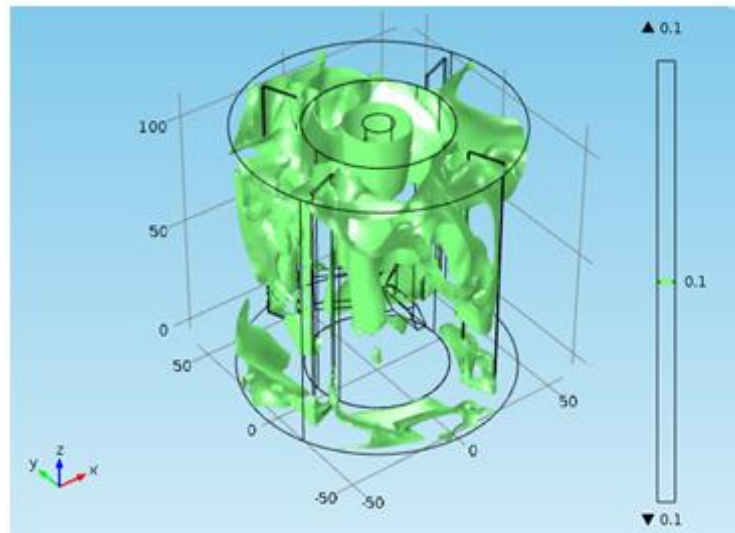


Figura 8. Isosuperficie para 500 rpm.

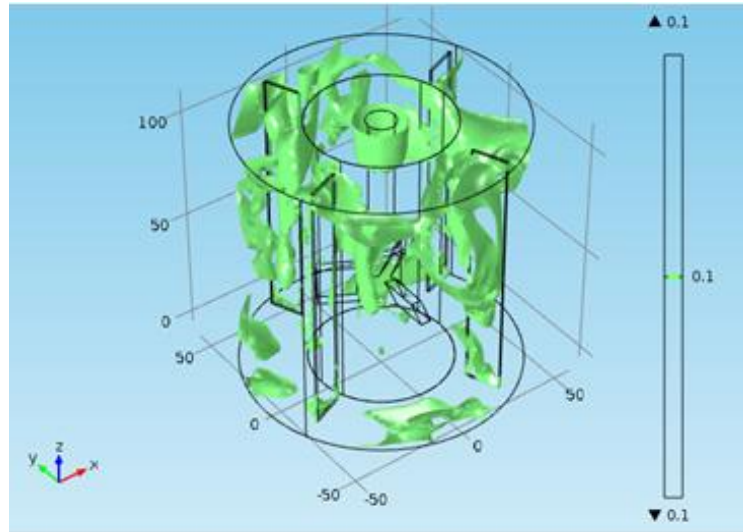


Figura 9. Isosuperficie para 700 rpm.

Las isosuperficies para cada una de las velocidades de rotación, Figuras 6, 7, 8, y 9 muestran que para la velocidad de 60 rpm, la región del volumen donde se concentra la velocidad crítica es en las cercanías al impulsor, lo que indica que en la mayor parte no alcanza a garantizarse el régimen turbulento, por lo cual no es recomendable. A 300 rpm ya se puede observar que esta velocidad crítica, se alcanza en un gran volumen de la celda, así que se puede garantizar una buena agitación al interior de la misma. Para la velocidad de rotación de 700 rpm, se aprecia que los campos donde se registra esta velocidad, están en la cercanía de los deflectores y la pared de la celda; teniendo en cuenta que la velocidad aumenta hacia el interior de la misma se puede afirmar que las cercanías al impulsor presentan mayor turbulencia y por tanto mayor agitación.

Se obtuvo diferentes trayectorias y sus velocidades promedio, que fueron comparadas con una imagen de las isosuperficies obtenidas por la simulación. En el apéndice 1 a partir de un video de la celda, se muestra el comportamiento obtenido por medio de la grabación plasmada en imagen para la velocidad de rotación de impulsor de 300 rpm, comparado contra la representación por medio de isosuperficies de las velocidades al interior de la celda. En el gráfico generado en COMSOL, se muestran las mismas velocidades registradas a través del analizador de video (ver apéndice A), etiquetándolas en ambos casos con los mismos colores, las velocidades en la dirección z encontradas experimentalmente fueron cercanas a -0.1 m/s

para cuando el fluido era enviado hacia abajo sobre la superficie del electrodo de AZ31 (tonalidades de amarillo) y cercanas a 0.1 m/s para el fluido que asciende una vez choca contra el cátodo (tonalidades de naranja) (Egedy, Varga, and Chován 2013) utilizaron el mismo principio para realizar la validación de su simulación CFD teniendo como punto de partida los movimientos de las partículas en el eje z, ya que dichos movimientos en este eje están libres de los efectos de la curvatura del recipiente pues el movimiento circular de una partícula en un recipiente cilíndrico visto lateralmente está compuesto por desplazamientos en el plano xy cuando la partícula se mueve horizontalmente, pero cuando esta se mueve verticalmente solo lo hace en la dirección z. Al comparar las dos imágenes, se pudo confirmar que la simulación ofrece una concordancia razonable en cuanto a la predicción de la dirección y velocidades de flujo en el eje z, por lo tanto se validó la buena aproximación de la simulación al fenómeno real.

4.3 RESULTADOS FINALES ELECTRODISOLUCIÓN

Se comprobó que para una densidad de corriente constante el voltaje promedio permanece prácticamente constante, donde las mayores variaciones fueron del orden de 0.1 V, para 4 y 8 horas como se observa en las figuras 10 y 11.

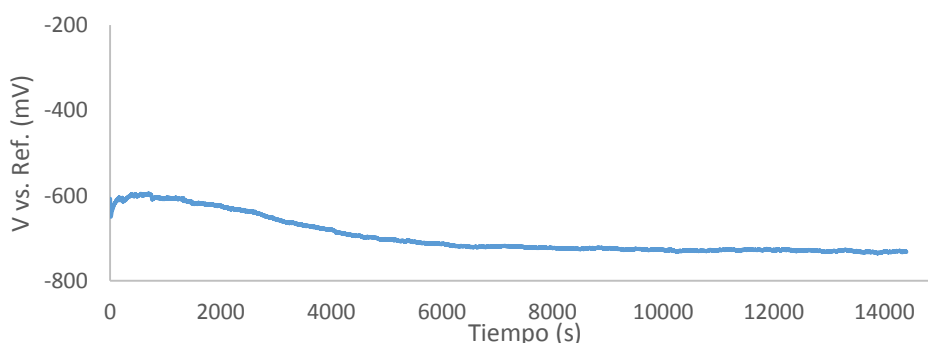


Figura 10. Cronopotenciograma para 4 h con una concentración de electrolito de 0.01 M y una densidad de 5 mA/cm².

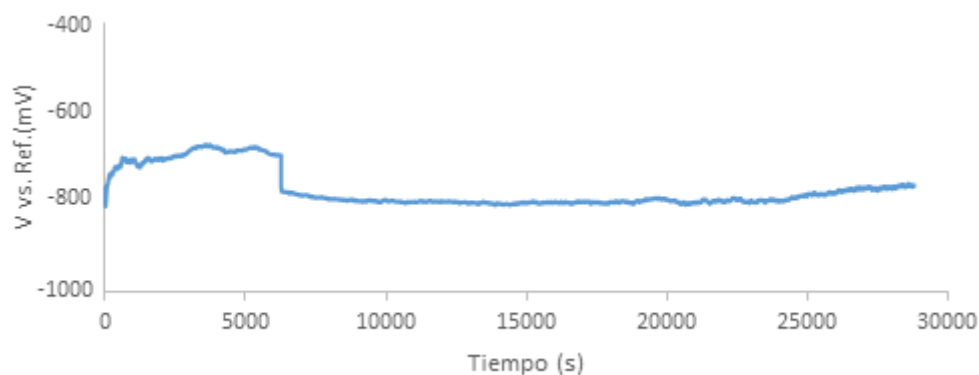


Figura 11. Cronopotenciograma para 8 h con una concentración de electrolito de 0.01 M y una densidad de 5 mA/cm²

Basados en la cronopotenciometría que fue realizada a una densidad de corriente de 5 mA/cm² se observa que hasta para un tiempo de 8 horas de electrodisolución, no se presentan irregularidades significativas (variaciones del orden de 0,1 V en el potencial aplicado) entonces se tomó como carga total suministrada la que corresponde a 8 h trabajando a 2 mA/cm² (5473 Culombios) que se aproxima a 5000 Culombios y como valor bajo la carga que se suministra en 4 horas a 2 mA/cm² es decir 2500 Culombios.

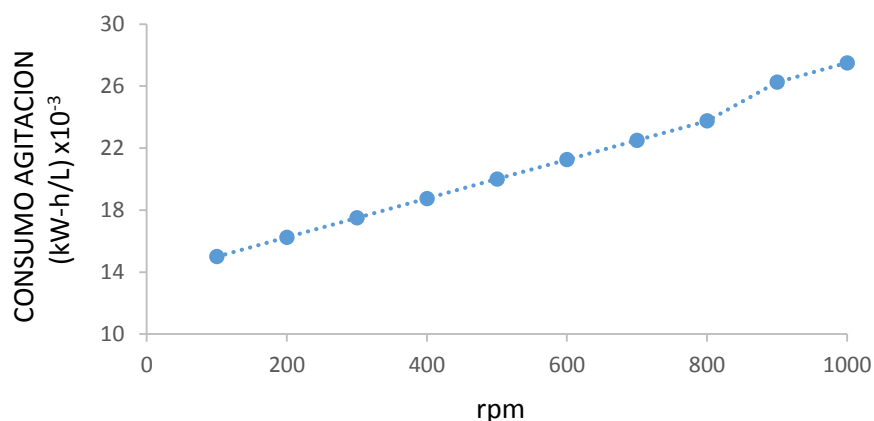


Figura 12. Consumo eléctrico para el agitador en función de las rpm

En la Figura 12 se muestran los resultados experimentales para el consumo por agitación en función de las rpm, se observa que existe una tendencia lineal entre el consumo y las rpm para el rango de 100 a 800 rpm, luego se presentó un incremento que se asemeja al esperado

teóricamente, ya que el consumo del agitador está relacionado con el número de Reynolds y el número de potencia donde se tiene que para altos números de Reynolds el número de potencia tiende a ser constante, por lo tanto la potencia consumida tiende a aumentar con el cubo de las rpm; en la figura 14 se muestra el número de potencia en función de las rpm para la celda utilizada en este estudio, allí se muestra como el número de potencia tiene a estabilizarse luego de 700 rpm y por tanto la potencia consumida empieza a ser dominada por el cubo de las rpm.

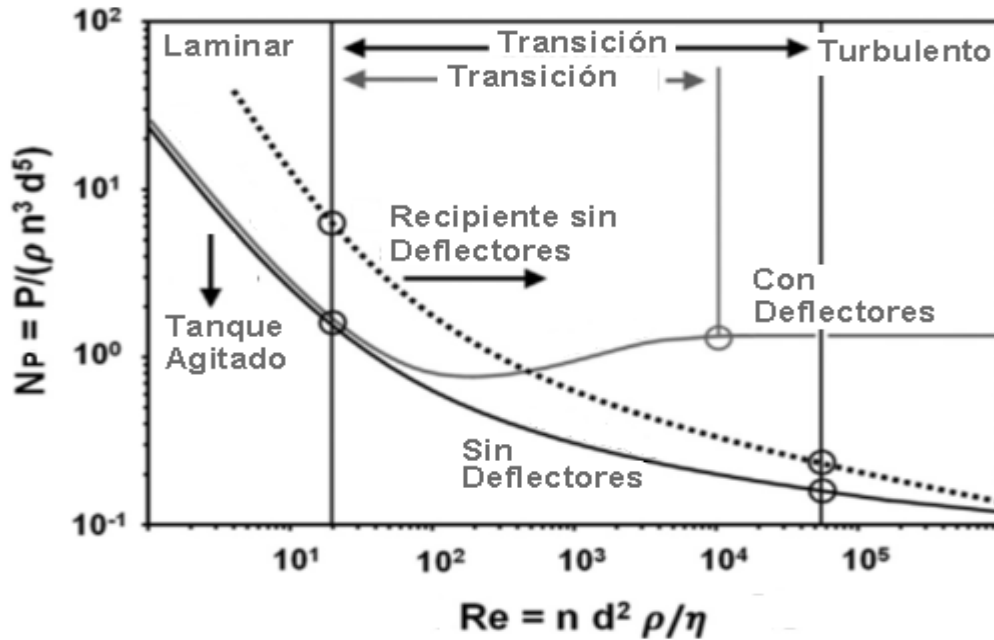


Figura 13. Comportamiento típico del número de potencia Vs. número de Reynolds (Giese et al. 2014).

$$Np = \frac{P}{\rho n^3 d^5} \quad (17)$$

Donde:

N_p : número de potencia

P : potencia consumida (W)

ρ : densidad del fluido (kg/m^3)

n : Velocidad de rotación del impulsor (1/s)

d: diámetro del impulsor (m)

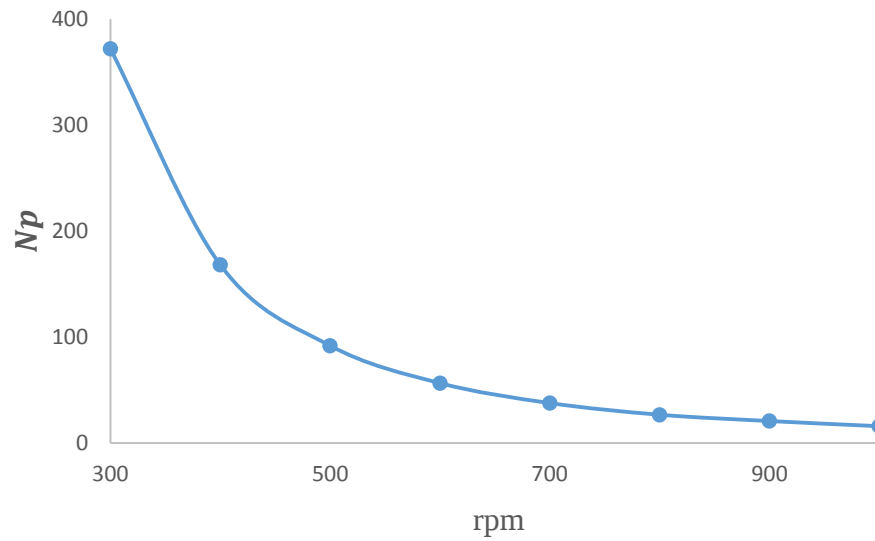


Figura 14. Número de potencia en función de las rpm para la celda electrolítica agitada

El consumo eléctrico por agitación y por electrodisolución se calculó empleando (14) y (15); por otro lado el desempeño del proceso se calculó según (18).

$$Dp = \frac{ppm}{CA+CE} \quad (18)$$

Con Dp desempeño del proceso (ppm/kW-h), ppm es la concentración de Mg^{2+} , CA el consumo eléctrico por agitación y CE consumo eléctrico por electrodisolución.

Tabla 2. Resultados para la ED en la celda electrolítica agitada.

Ensayo	ppm, Mg ²⁺	consumo agitador (kW-h)*10 ³	Voltaje prom ED (V)	Consumo ED (kW- h)*10 ³	Desempeño proceso (ppm/kW-h)
1	382.11	80.13	1.70	1.77	4665.62
2	468.45	73.65	2.25	3.13	6101.34
3	219.96	47.35	2.80	1.94	4462.30
4	510.28	127.92	1.05	1.46	3943.97
5	365.80	164.47	1.60	2.22	2194.42
6	200.37	47.35	1.74	1.21	4126.51
7	459.42	94.70	2.91	4.04	4652.89
8	202.76	82.24	1.73	1.20	2430.06
9	236.78	82.24	1.10	0.76	2852.75
10	505.46	73.65	1.83	2.54	6633.78
11	295.26	36.83	1.89	1.31	7741.66
12	540.63	127.92	2.13	2.96	4130.66
13	304.42	63.96	1.27	0.88	4694.66
14	521.26	94.70	2.15	2.99	5336.24
15	278.10	36.83	3.24	2.25	7116.79
16	523.65	164.47	1.20	1.67	3151.85
17	305.67	63.96	2.09	1.45	4672.90
18	411.91	80.13	2.05	2.14	5007.20

En la tabla 2 se puede observar que el desempeño del proceso más alto que se pudo alcanzar en los ensayos realizados fue de 7741.66 ppm/kW-h, en cuanto al Mg²⁺ dosificado, el bajo desempeño registrado se debió principalmente al consumo eléctrico por agitación; Particularmente para el mejor desempeño encontrado se evidenció que el consumo del agitador superó casi 30 veces el consumo por electrodisolución.

Anova diseño de experimentos.

Tabla 3. Resumen del modelo generado en Minitab.

s	R-cuad	R-cuad (ajustado)	R-cuad (pred)
385.48	95.15%	93.65%	90.22%

Tabla 4. Cuadro de los coeficientes codificados.

Término	Efecto	Coef.	EE del Coef.	Valor T	Valor P	VIF
Constante		4662.0	90.9	51.31	0.000	
rpm	-1978.6	-989.3	96.4	-10.27	0.000	1.00
C/L	-244.1	-122.0	96.4	-1.27	0.228	1.00
J	2262.5	1131.3	96.4	11.74	0.000	1.00
RPM*C/L	610.0	305.0	96.4	3.16	0.007	1.00

- **Ecuación de regresión en unidades no codificadas**

$$\text{Desempeño} = 5641 - 9.52 \text{ rpm} - 0.708 \text{ C/L} + 1508 \text{ J} + 0.00122 \text{ rpm} * \text{C/L} \quad (19)$$

Para la anova de los resultados obtenidos, se realizó una eliminación hacia atrás con el objetivo de encontrar el modelo que mejor representara la variabilidad de los datos, este procedimiento consistió en ir eliminando las variables no significativas (con valor p mayor a 0,05) del modelo, hasta que se llegó a un modelo donde todas las variables fueron significativas (Kessler 2003)(Minitab 2015)(Acuña 2013).

Lo anterior fue necesario debido a que las variables no significativas le introducían ruido al modelo, y por tanto, no se cumplían los supuestos para validar la anova de modo que no se podía tener certeza sobre la confiabilidad del modelo. Una vez realizada la eliminación se obtuvo un R-cuad (coeficiente de determinación) de 95,15%, lo cual indica que este porcentaje de la

variabilidad en la variable respuesta “Desempeño” es explicada por el modelo (Acuña 2013) (Mathews 2004).

Para usar el método anova fue necesario que los residuales, es decir la diferencia entre las observaciones experimentales y las observaciones predichas por el ajuste de los datos cumplieran los siguientes supuestos:

- Los residuales tienen distribución normal.
- Los residuales tienen media igual a 0.
- Los residuales tienen varianza constante.
- Los residuales son independientes.

Cuando se cumplen los anteriores supuestos se puede decir que las muestras provienen todas de la misma población (Mathews 2004).

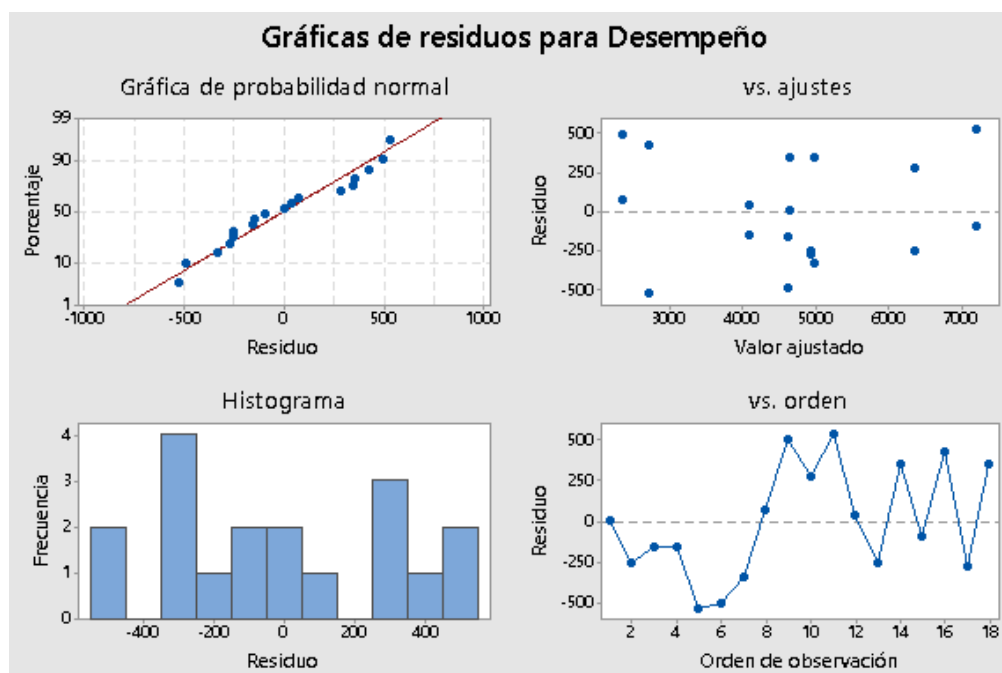


Figura 15. Validación gráfica de supuestos anova.

Para validar si los residuales tuvieron distribución normal se utilizó el histograma (Figura 15), pero ya que este grafico no mostro claramente una tendencia a una campana gaussiana, se usó el grafico de probabilidad normal donde se pudo observar que los residuales seguían una distribución normal (se ajustaron a la línea). Para verificar si los residuales tienen media cero y

varianza constante, se graficaron los residuales vs valor ajustado y como los residuales se distribuían en igual medida arriba y debajo de la línea correspondiente a cero, entonces se pudo decir que su media se aproxima a cero, además como no se observó ninguna tendencia en la dispersión de los mismos, se pudo decir que su varianza era constante (Torres 2012).

Para definir si los residuales eran independientes se realizó la prueba formal: test de Rachas en minitab donde se encontró un valor p de 0.627 que es mayor a 0,05 y por tanto no se pudo rechazar la hipótesis de que los residuales tuvieran orden aleatorio (Torres 2012)(Revenga 2004).

Una vez se comprobó la validez del anova se utilizaron sus resultados para interpretar de una manera más fácil, el efecto que tuvieron las variables del modelo en la variable respuesta.

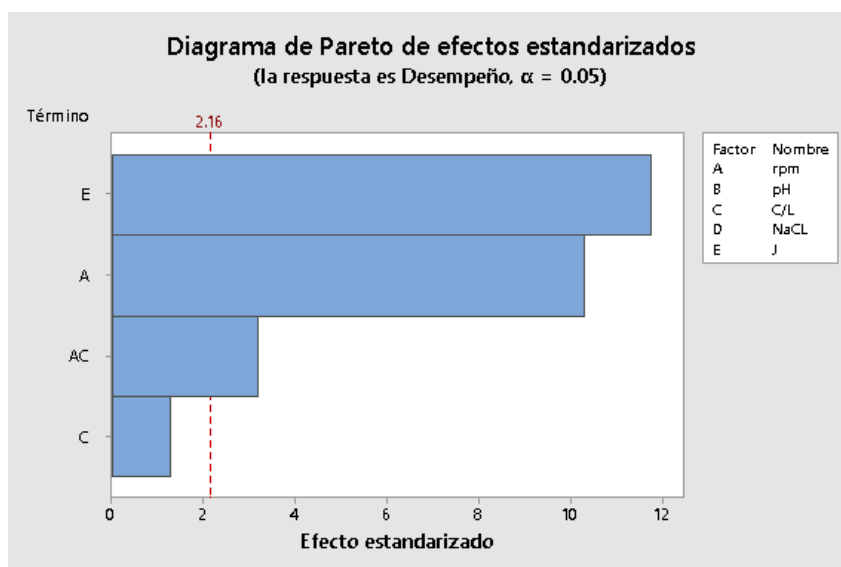


Figura 16. Diagrama de Pareto para el desempeño.

Con la Figura 16 se pudo evidenciar que las variables que afectaron significativamente el desempeño de la celda electrolítica agitada fueron: la densidad de corriente (J) y la interacción entre la agitación y la carga suministrada (rpm*C/L), por esto para determinar las mejores condiciones para la electrodisolución de magnesio en la celda se debió tener en cuenta el efecto de estas variables, para las variables no significativas, ya que no producían un cambio significativo en el desempeño, sus condiciones se fijan pensando en la economía del proceso.

En cuanto a las rpm que también resultó un aspecto significativo, estas se deben trabajar en conjunto con la carga suministrada (C/L), ya que al presentarse interacción entre ellas no se pueden analizar individualmente, pues el impacto en el desempeño depende del valor de la otra variable con la que se presenta la interacción (Figura 17).

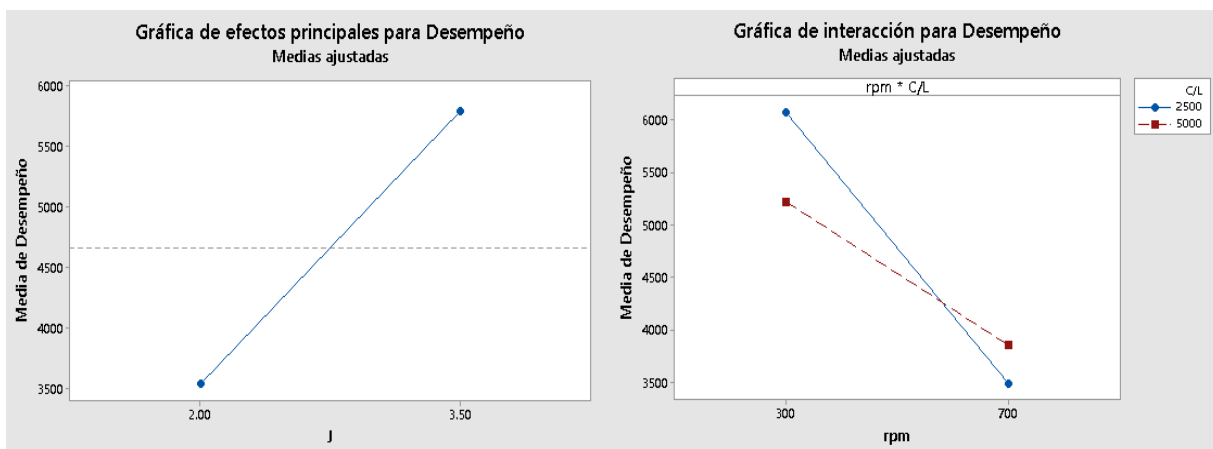


Figura 17. Efecto de J y de la interacción entre rpm y C/L en el desempeño de la ED.

Para interpretar estos resultados se tuvo en cuenta que el desempeño resultó fuertemente influenciado por el consumo debido a la agitación, de modo que los efectos que pudieran tener las variables estudiadas en el fenómeno de la ED, están opacados por el consumo del agitador. Para cuantificar este efecto se definió el desempeño por agitación así:

$$DA = \frac{ppm}{CA} \quad (20)$$

Con DA desempeño agitación (ppm/kW-h), ppm concentración de Mg^{2+} y CA consumo por agitación, así mismo se definió el desempeño por ED como:

$$DE = \frac{ppm}{CE} \quad (21)$$

Donde DE desempeño de la electrodisolución (ppm/kW-h), ppm concentración de Mg^{2+} y CE consumo por ED, los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Desempeños para la ED en la celda electroquímica agitada.

Ensayo	Desempeño ED (ppm/kW-h)	Desempeño agitación (ppm/kW-h)	Desempeño proceso (ppm/kW-h)	Efecto de CE en el Desempeño del proceso (%)
1	215779.76	4768.73	4665.62	2.16
2	149904.00	6360.21	6101.34	4.07
3	113122.29	4645.56	4462.30	3.94
4	349906.29	3988.93	3943.97	1.13
5	164610.00	2224.06	2194.42	1.33
6	165823.45	4231.81	4126.51	2.49
7	113670.93	4851.48	4652.89	4.09
8	168771.33	2465.56	2430.06	1.44
9	309966.55	2879.24	2852.75	0.92
10	198869.51	6862.70	6633.78	3.34
11	224960.00	8017.57	7741.66	3.44
12	182748.17	4226.18	4130.66	2.26
13	345169.13	4759.39	4694.66	1.36
14	174561.49	5504.51	5336.24	3.06
15	123600.00	7551.61	7116.79	5.76
16	314190.00	3183.79	3151.85	1.00
17	210605.17	4778.93	4672.90	2.22
18	192894.44	5140.64	5007.20	2.60

En la tabla anterior se encontró que el mejor desempeño para el consumo eléctrico por ED se dio para las condiciones del ensayo 4 (349906.29 ppm/kW-h) que corresponden a 2 mA*cm⁻², 001M NaCl, 5000 C/L y 300 rpm, además se observó que los desempeños reportados para el proceso, coinciden con los desempeños que se calcularon al tener en cuenta solo el consumo del agitador, estos valores difieren cuando más en un 5% debido al efecto del consumo por electrodisolución; esto explicaría el ajuste del anova con un R cuadr de 95.15 % para la variabilidad encontrada. Este opacamiento de los efectos que pueden tener otras variables en el desempeño del proceso, se confirma al efectuar el anova teniendo en cuenta solo los consumos por parte del agitador y se encuentra con los mismos resultados.

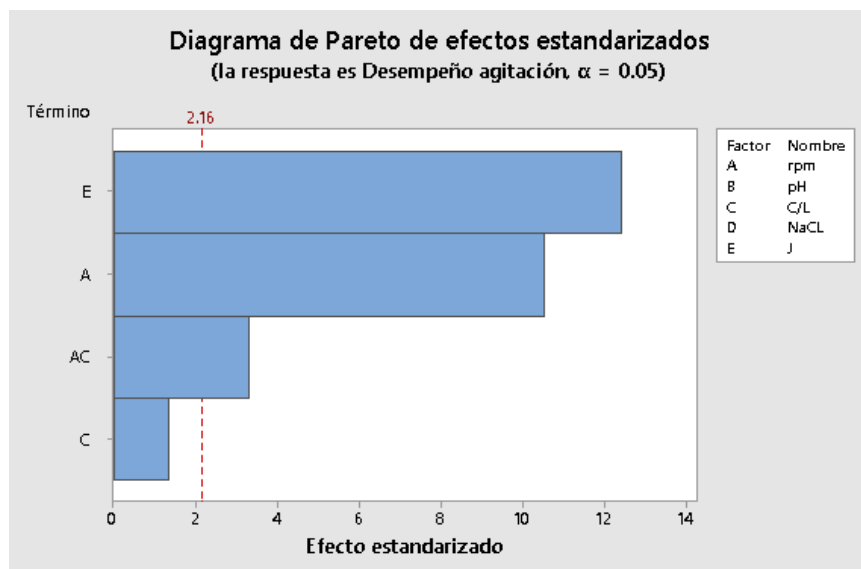


Figura 18. Diagrama de Pareto para el desempeño de la ED teniendo en cuenta solo el consumo por el agitador.

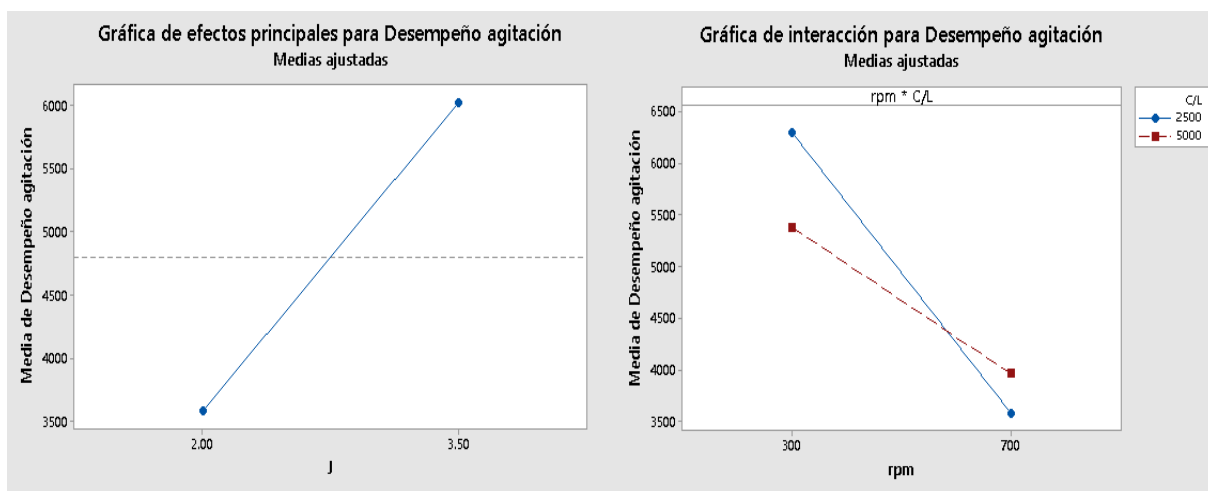


Figura 19. Efecto de J y la interacción entre rpm y C/L en el desempeño de la ED por agitación.

De las Figuras 18 y 19 se pudo observar que solo los gastos por consumo de agitación explican la variabilidad encontrada (R^2 para la anova fue de 95.51 %), y el modelo de regresión Ec. 22 tuvo casi los mismos coeficientes que el modelo cuando se cuenta el consumo total Ec. 19.

- **Ecuación de regresión en unidades no codificadas**

$$\begin{aligned} \text{Desempeño agitación} = & 5758 - 10.06 \text{ rpm} - 0.758 \text{ C/L} + 1627 \text{ J} \\ & + 0.001303 \text{ rpm} \cdot \text{C/L} \end{aligned} \quad (22)$$

Así pues para explicar la variabilidad encontrada en el desempeño del proceso, bastó con explicar el consumo por agitación; de lo único que depende el consumo por agitación en los niveles estudiados es de la potencia y el tiempo que dura el proceso, como se mostró experimentalmente la potencia que consume el agitador sigue una tendencia lineal entre 100 y 800 rpm, de modo que la potencia se relaciona directamente con las RPM. El tiempo depende de la carga suministrada (C/L) y la densidad de corriente (J), pues el área del electrodo se mantiene constante, por tanto solo estas 3 variables participan en el modelo tal como lo indica el anova.

Como el consumo por agitación superó por mucho el consumo por electrodisolución, entonces el efecto de la densidad de corriente se puede explicar debido a que mayores densidades de corriente, conllevan a menores tiempos de ED; y por tanto se consume menos energía por agitación aumentando así el desempeño del proceso.

La interacción entre carga y rpm se puede atribuir, al hecho de que mientras menor sea la agitación, menor será la potencia consumida por el agitador. Cuando se trabajó a 700 rpm resultó mejor trabajar con mayores cargas pues la potencia aumentó de 17.5 a 22.5 W, para un aumento de 300 a 700 rpm (un incremento del 28%), mientras que cuando se modificó la carga de 2500 a 5000 C/L, se aumentó la concentración de Mg^{2+} en un 100% como lo indica la ley de Faraday.

Para estudiar los efectos producidos por las demás variables que afectan el proceso de electrodisolución, se analizó el desempeño ignorando el consumo por agitación.

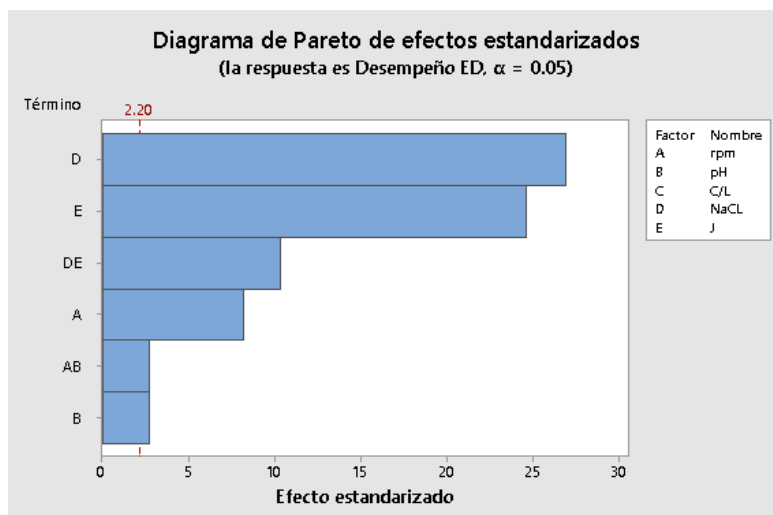


Figura 20. Diagrama de Pareto para el desempeño teniendo en cuenta solo el consumo por ED.

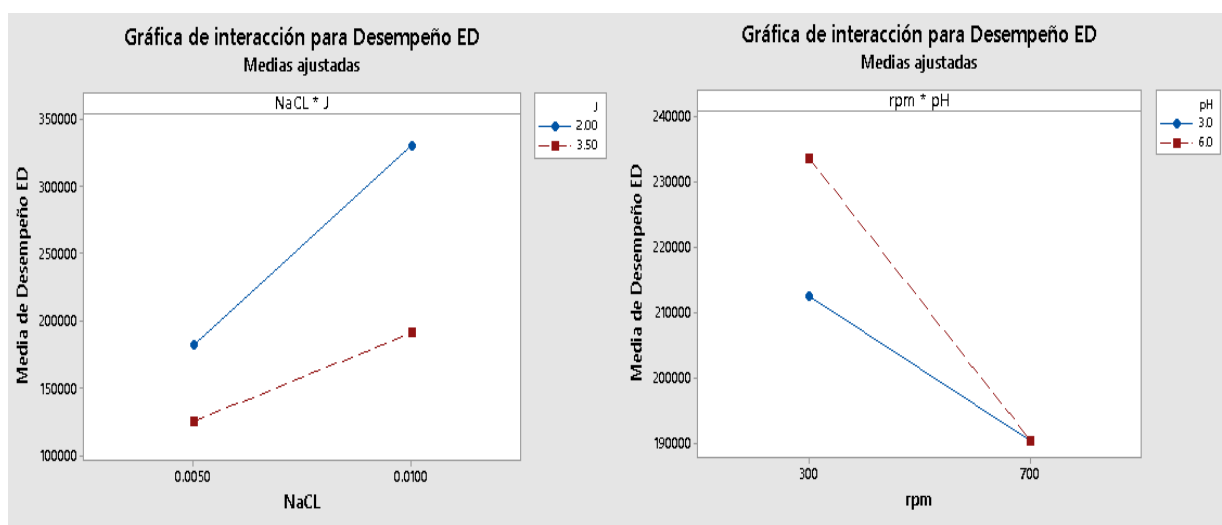


Figura 21. Graficas de interacción para el desempeño ED.

Por medio de las Figuras 20 y 21 se encontró que la variabilidad en el desempeño por ED puede ser explicada por las interacciones entre NaCl*j y RPM*pH, analizando detenidamente el consumo por ED.

$$CE = \frac{V \times I \times t}{1000} \quad (23)$$

Luego haciendo $t = \frac{Q}{I}$ con Q (culombios), I (A) y t en segundos (s).

Al reemplazar I en Ec. 22 se tiene

$$CE = \frac{V \times Q}{1000} \quad (24)$$

Además si usamos la ley de Faraday expresada en ppm de Mg^{2+}

$$ppmf = \frac{24.3 \times Q \times 1000}{2 \times 96485} \quad (25)$$

Con ppmf concentración de Mg^{2+} según la ley de Faraday en ppm y Q carga suministrada a la celda de 1L (Culombios).

Reemplazando Q en CE

$$CE = \frac{2 \times 96485 \times V \times ppmf}{24.3 \times 1000000} \quad (26)$$

Se obtuvo $V \times ppm$ es el producto que determina el consumo por ED, luego se espera mayores desempeños para voltajes menores los cuales se obtienen a 2 mA/cm^2 y con concentraciones de NaCl 0.01M, esto se pudo apreciar en las pruebas preliminares, en las cuales las curvas de polarización (figura 22), para un electrodo rotatorio de AZ31, muestran que la región de trabajo se encuentra en la zona de pasivación primaria y se puede notar también que cada vez se debe aumentar en una cantidad mayor el voltaje para conseguir un aumento en una unidad de corriente.

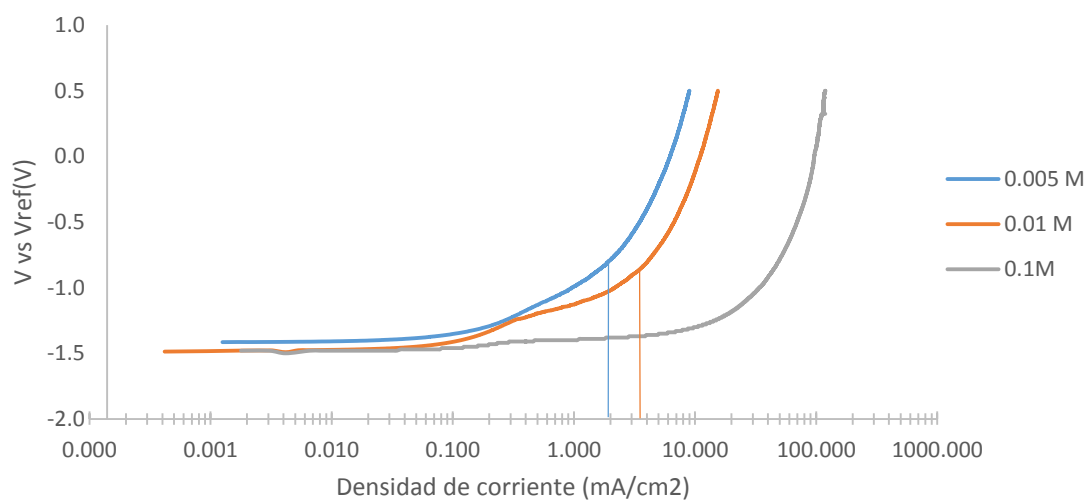


Figura 22. Curvas potenciodinámicas en un electrodo rotatorio de AZ31.

La Figura 22 muestran las curvas potenciodinámicas a 1500 rpm en un electrodo rotatorio de magnesio AZ31 ($R_e=3926$), y el potencial es con referencia en el electrodo de Ag/AgCl, velocidad de barrido 0.5 mV/s.

Cuanto mayor es la concentración de NaCl, menor es la diferencia de potencial aplicado a la celda, y por tanto menor es el consumo. Por otro lado la interacción entre NaCl y J, es decir, el hecho de que la mejora en el desempeño sea más notable a 0.01M, se puede atribuir a que el Cl^- contribuye a desestabilizar la capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que se forma a elevado pH (León and Montero 2001).

Se analizó el termino $V \cdot \text{ppm}$ realizando separadamente una anova para ver el efecto de las variables estudiadas en el voltaje promedio aplicado a la celda y las ppm dosificadas en relación con la ley de Faraday, se encontró que las únicas variables que afectan significativamente el valor del voltaje promedio fueron NaCl y j, lo que confirma lo dicho anteriormente.

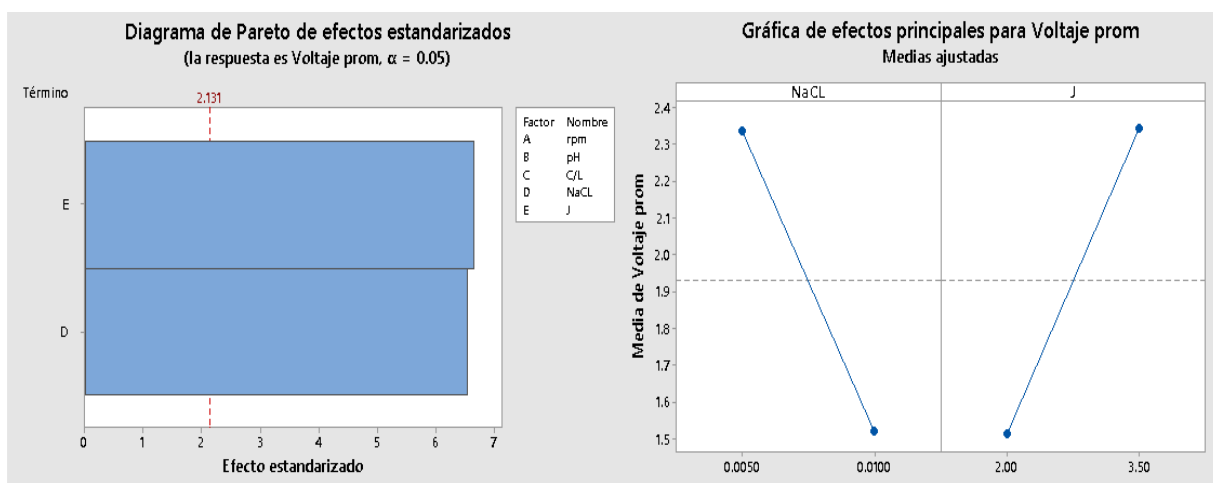


Figura 23. Diagrama de Pareto para voltaje promedio y graficas de efectos principales.

Para explicar por qué se tiene menores desempeños a mayores rpm, si no se tuvo en cuenta el consumo por agitación, se decidió estudiar el porcentaje de error entre el Mg^{+2} disuelto y el esperado según la ley de Faraday usando $n=2$. Al referirse al número de transferencia de electrones según recientes investigaciones, algunos autores han encontrado que el mecanismo de reacción con Mg^+ univalente no es necesario para explicar el comportamiento de la ED en

aleaciones de magnesio (Williams, Dafydd, and Grace 2013)(Frankel, Samaniego, and Birbilis 2013).

Tabla 6. Concentraciones de Mg^{2+} obtenidas en la ED.

Ensayo	Ppm Mg^{2+}	ppm Faraday	% error con respecto a Faraday	pH final
1	382.11	472.22	19.08	10.07
2	468.45	629.63	25.60	9.61
3	219.96	314.82	30.13	10.48
4	510.28	629.63	18.96	9.63
5	365.8	629.63	41.90	10.15
6	200.37	314.82	36.35	10.27
7	459.42	629.63	27.03	9.71
8	202.76	314.82	35.59	9.20
9	236.78	314.82	24.79	9.81
10	505.46	629.63	19.72	10.66
11	295.26	314.82	6.21	9.55
12	540.63	629.63	14.14	10.92
13	304.42	314.82	3.30	9.71
14	521.26	629.63	17.21	11.15
15	278.1	314.82	11.66	10.53
16	523.65	629.63	16.83	10.64
17	305.67	314.82	2.91	10.82
18	411.91	472.22	12.77	10.91

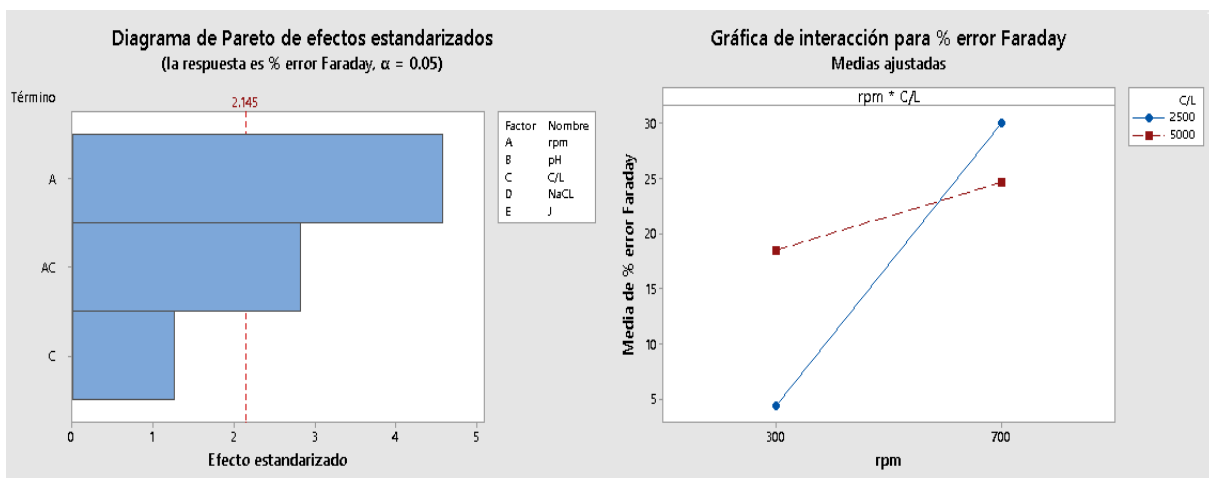


Figura 24. Diagrama de Pareto y gráfica de interacción para % de error con la ley de Faraday.

Para las ppm dosificadas en comparación por las predichas por la ley de Faraday se encontró que a 300 rpm y a mayor C/L es decir mayor concentración de Mg^{2+} , se presenta mayor error respecto al esperado por Faraday posiblemente porque una mayor concentración lleva a la precipitación de Mg^{2+} en forma de hidróxido de magnesio, debido a que se debe mantener el valor de K_{ps} , así pues con mayores concentraciones de Mg^{2+} y OH^- se favorece la formación de $Mg(OH)_2$, a mayor agitación esta tendencia cambia pues algunos autores (J. Wang et al. 2014) han encontrado que a mayor esfuerzo cortante en la superficie del electrodo, se tienen picaduras más profundas y una capa de $Mg(OH)_2$ más gruesa, es decir, la mayor agitación conlleva a la formación de capas con más caminos, por los cuales el Cl^- pueda llegar a la superficie del electrodo y aumentar cada vez más las picaduras (J. Wang et al. 2014), de este modo se incrementa la ED del metal pero no necesariamente el metal pasa a la solución si no que se queda atrapado en la capa de pasivación.

Para evaluar esta posibilidad se realizó la remoción de esta capa de $Mg(OH)_2$ utilizando HCl diluido en la corrida 18, el lavado terminó cuando la superficie del electrodo quedo en su mayor parte brillante y luego se analizó mediante absorción atómica el contenido de Mg^{2+} , de este modo se calculó que el electrodo de AZ31 habría liberado 494 ppm de Mg^{2+} a la solución si la capa de pasivación no hubiera retenido parte del Mg^{2+} , por lo tanto se tiene un error de 4% respecto a la ley de Faraday y se plantea la posibilidad de que el magnesio se está quedando en

forma de hidróxido de magnesio y no pasa en su totalidad a la solución además parte de ese error se puede atribuir al hecho de que se asumió el peso de la aleación como Mg puro.

El efecto del pH inicial se analizó observando su efecto en el pH final de la solución, el cual no fue significativo debido a que las reacciones mismas de electrodisolución implican la producción de iones OH^- que incrementan el pH (Williams, Dafydd, and Grace 2013).

Así que el efecto del pH puede atribuirse a que los H^+ introducidos para ajustar el valor a 3 o 6, hayan consumido parte de los OH^- (para pH 3 se tiene 0.001 M de H^+ mientras que para pH 6 se tiene 1×10^{-6} M) y ya que la formación de OH^- está limitada por la carga aplicada (según la ley de Faraday), entonces el pH inicial afecta la concentración de iones OH^- y por tanto se redujo la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que en presencia de Cl^- es rápidamente debilitado y así ayuda a mejorar la ED.

Finalmente al evaluar el proceso se encontró que el desempeño Dp a escala de laboratorio está fuertemente influenciado por el consumo del agitador, debido a que el consumo por agitación no es directamente proporcional al momento de escalar, al contrario del consumo por ED, entonces se tomó DE (desempeño electrodisolución) como el desempeño más relevante para definir las condiciones que favorecen el proceso de ED. Se encontró que el máximo rendimiento fue de 349906.29 ppm/kW-h a las condiciones de densidad de corriente $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 0.01M NaCl o una conductividad de 1.176 mS @25 °C, 5000 culombios por litro y 300 rpm; a estas condiciones se logró dosificar aproximadamente 510 ppm de Mg^{2+} con un consumo por electrodisolución de 1.46 kW-h/m^3 .

5. CONCLUSIONES

Empleando herramientas de simulación de dinámica de fluidos (COMSOL multiphysics y Solid Works) se logró simular los perfiles de velocidad al interior de una celda de electrodisolución de magnesio (aleación AZ31) que permitió seleccionar una velocidad de 300 rpm para garantizar una buena agitación dentro del volumen de la celda, se encontró que las variables que afectaron significativamente el desempeño del proceso de ED en la celda fueron la interacción entre densidad de corriente J y la concentración de NaCl, así como la interacción entre la agitación rpm y el pH para las que se obtuvo desempeños del orden de 349900 ppm Mg^{2+} /kW-h, usando los niveles de J 2 mA*cm⁻², 0.01M NaCl y pH6 con 300 rpm para 5000 culombios por litro.

Con la filmación y análisis de las trayectorias de las partículas de poliacrilamida se encontró que este es un método práctico y económico para la validación de simulaciones CFD y para el proceso de ED se encontró que con las condiciones de J 2 mA*cm⁻², 0.01M NaCl y pH6 con 300 rpm para 5000 culombios por litro se lograron consumos por electrodisolución de 1.46 kWh/m³.

6. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones, ya que el Mg^{2+} dosificado difiere con el que predice la ley de Faraday, debido a que parte de este se queda en forma de película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se recomienda realizar estudios para encontrar condiciones que favorezcan no solo la ED del metal si no también su paso en forma iónica a la solución.

REFERENCIAS

- Acuña, Edgar. 2013. "Regresión Lineal." Puerto Rico. <http://math.uprm.edu/~edgar>.
- Ahmad, Zaki. 2006. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 1st ed. England.
- Alameer, Nervana A Abd. 2010. "The Effect of Temperature and pH on the Corrosion Rate of Carbon Steel in 1 M NaCl," 1–11.
- ASTM. 1999. "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information." In *Measurements Electrochemical*. Vol. 89.
- Comsol Multiphysics. 2015. "Mixer Module."
- Correa Maya, Carlos Arturo. 2002. *Fenomenos Quimicos*. primera ed. Medellin.
- Davis, JR. 2000. *Corrosion: Understanding the Basics. Corrosion*.
- Dhanapal, A, S Rajendra Boopathy, V Balasubramanian, K Chidambaram, and A R Thoheer Zaman. 2013. "Experimental Investigation of the Corrosion Behavior of Friction Stir Welded AZ61A Magnesium Alloy Welds under Salt Spray Corrosion Test and Galvanic Corrosion Test Using Response Surface Methodology." *International Journal of Metals*. Hindawi Publishing Corporation. doi:10.1155/2013/317143.
- Egedy, Attila, Tamás Varga, and Tibor Chován. 2013. "Particle Tracing Based Validation for CFD Models of Stirred Reactors." *Chemical Engineering Transactions* 32: 1429–34. doi:10.33032/CET1332239.
- Fekry, A.M. 2010. "Impedance and Hydrogen Evolution Studies on Magnesium Alloy in Oxalic Acid Solution Containing Different Anions." *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (23). Elsevier Ltd: 12945–51. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.116.
- Frankel, G. S., A. Samaniego, and N. Birbilis. 2013. "Evolution of Hydrogen at Dissolving Magnesium Surfaces." *Corrosion Science* 70: 104–11. doi:10.1016/j.corsci.2013.01.017.
- Garc, D. 2006. "Hidrodinámica En Tanques Agitados Con Turbinas de Disco Con Paletas Planas Hydrodynamics in Stirred Vessels with Flat-Bladed Disk-Style Turbine," 97–113.
- Giese, Heiner, Wolf Klöckner, Carlos Peña, Enrique Galindo, Stefan Lotter, Kai Wetzels, Lena Meissner, Cyril P Peter, and Jochen Büchs. 2014. "Effective Shear Rates in Shake Flasks." *Chemical Engineering Science* 118: 102–13.

Greenblatt, J.H. 1956. "A Mechanism for the Anodic Dissolution of Magnesium." *Journal of the Electrochemical Society* 103: 539–43.

Hug, Alexandra, and Kai M Udert. 2013. "Struvite Precipitation from Urine with Electrochemical Magnesium Dosage." *Water Research* 47 (1). Elsevier Ltd: 289–99. doi:10.1016/j.watres.2012.09.036.

Kessler, Mathieu. 2003. "Análisis de Regresión Múltiple Con Statistix." <http://filemon.upct.es/~mathieu/ampliacion/practicas/practregmult2.pdf>.

Kim, Daekeun, Hong Duck Ryu, Man Soo Kim, Jinhyeong Kim, and Sang Ill Lee. 2007. "Enhancing Struvite Precipitation Potential for Ammonia Nitrogen Removal in Municipal Landfill Leachate." *Journal of Hazardous Materials* 146 (1-2): 81–85. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.054.

Kruk, Damian J, Maria Elektorowicz, and Jan a Oleszkiewicz. 2014. "Struvite Precipitation and Phosphorus Removal Using Magnesium Sacrificial Anode." *Chemosphere* 101 (April). Elsevier Ltd: 28–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.036.

León, Orfelio G., and Ignacio Montero. 2001. "Cómo Explicar El Concepto de Interacción Sin Estadística: Análisis Gráfico de Todos Los Casos Posibles En Un Diseño 2 X 2." *Psicothema* 13 (1): 159–65.

Liu, Wenjuan, Fahe Cao, Yan Xia, Linrong Chang, and Jianqing Zhang. 2014. "Electrochimica Acta Localized Corrosion of Magnesium Alloys in NaCl Solutions Explored by Scanning Electrochemical Microscopy in Feedback Mode." *Electrochimica Acta* 132. Elsevier Ltd: 377–88. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.044.

Mathews, Paul G. 2004. *Design of Experiments with MINITAB*. United States of America.

Mendoza, P., and V. Lopez. 2004. "Estudio de La Calidad Del Lixivado Del Relleno Sanitario La Esmeralda Y Su Respuesta Bajo Tratamiento En Filtro Anaerobio Piloto de Flujo Ascendente." Universidad Nacional de Colombia.

Minitab. 2015. "Enseñando DoE Con Helicópteros de Papel Y Minitab." <http://www.minitab.com/es-mx/Published-Articles/Ense%C3%B1ando-DoE-con-helic%C3%B3pteros-de-papel-y-Minitab/>.

Niño, Y. 2002. "Ecuaciones Diferenciales de Flujo Y Transporte En Aguas Superficiales." Santiago de Chile: Universidad de Chile.

Pa, Zamora, and Luis Vic. 2012. "Simulación Numérica Del Flujo a Través Del Tubo Difusor de Una Turbina de Reaccion. Factores Que Mejoran Su Eficiencia." Universidad politecnica de Cartagena.

Revenga, Alonso. 2004. *FLUJO EN REDES Y GESTION DE PROYECTOS*. 1st ed. España.

Santos-Moreau, Vania, Lena Brunet-Errard, and Matthieu Rolland. 2012. "Numerical CFD Simulation of a Batch Stirred Tank Reactor with Stationary Catalytic Basket." *Chemical Engineering Journal* 207-208. Elsevier B.V.: 596–606. doi:10.1016/j.cej.2012.07.020.

Señorans Rivas, Lucia, Sonia Barros Prieto, Gaspar Garcia-Toriello, and Juan Manuel Garrido Fernandez. 2011. "Recuperación de Fósforo Mediante Cristalización de Estruvita En Efluente de Industria de Productos Congelados Marinos." *Tecnología Del Agua* 335: 26–35.

Thirumalaikumarasamy, D., K. Shanmugam, and V. Balasubramanian. 2014. "Comparison of the Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy under Immersion Test and Potentiodynamic Polarization Test in NaCl Solution." *Journal of Magnesium and Alloys* 2 (1). Elsevier Ltd: 36–49. doi:10.1016/j.jma.2014.01.004.

Torres, Wiman. 2012. "ANALISIS DE REGRESION." Cali: Univalle.

Turton, R, RC Bailie, WB Whiting, and JA Shaeiwitz. 2009. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Edited by Pearson Education. 3rd ed. Boston.

Vakili, M.H., and M. Nasr Esfahany. 2009. "CFD Analysis of Turbulence in a Baffled Stirred Tank, a Three-Compartment Model." *Chemical Engineering Science* 64 (2): 351–62. doi:10.1016/j.ces.2008.10.037.

Virtanen, Sannakaisa. 2011. "Biodegradable Mg and Mg Alloys: Corrosion and Biocompatibility." In *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. doi:10.1016/j.mseb.2011.05.028.

Walas, Stanley M., James R. Couper, W. Penney, Roy, and James R. Fair. 2010. *Chemical Process Equipment*. Edited by Elsevier. 3rd ed. Amsterdam.

Wang, Juan, Venkataraman Giridharan, Vesselin Shanov, Zhigang Xu, Boyce Collins, Leon White, Yongseok Jang, Jagannathan Sankar, Nan Huang, and Yeoheung Yun. 2014. "Flow-Induced Corrosion Behavior of Absorbable Magnesium-Based Stents." doi:10.1016/j.actbio.2014.08.034.

Wang, Lei, Tadashi Shinohara, and Bo-Ping Zhang. 2010. "Influence of Chloride, Sulfate and Bicarbonate Anions on the Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 496 (1-2). Elsevier B.V.: 500–507. doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.088.

Williams, G., H. Ap Llwyd Dafydd, and R. Grace. 2013. "The Localised Corrosion of Mg Alloy AZ31 in Chloride Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique." *Electrochimica Acta*. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.134.

ANEXOS

Apéndice 1. CD comparación de la simulación CFD con datos experimentales.