



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

EMULSIFICACION POR METODOS
ELECTROQUIMICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A :

Q. IMELDA BONIFAS ARREDONDO

DIRECTORES DE TESIS: DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ
M. en C. JUAN C. CID NUÑEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, MEXICO. 2000.

2995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES-Cuautitlán
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "EMULSIFICACION POR METODOS ELECTROQUIMICOS"

que presenta el (la) alumno (a) IMELDA BONIFAS ARREDONDO

con número de cuenta 8940242-1 y número de expediente 100971012

para obtener el grado de MAESTRIA EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

_____ a _____ de _____ del _____

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente DRA. MERCEDES TERESITA GROPEZA GUZMAN

M. Gropeza

Vocal DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO

Suemi Rodríguez Romo

Secretario DR. EDUARDO BARZANA GARCIA

E. Barzana

Primer Suplente DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO

F. de J. González Bravo

Segundo Suplente M.C. JUAN CAYETANO CID NUÑEZ

J. C. Nuñez

J. C. Nuñez

.....



A TI, JULIO ARTURO



.....

•
•
•
•
•

AGRADECIMIENTOS

Dr. Alberto Rojas por su asesoría, consejos, gentileza y sobre todo por su valiosa amistad.

Ing. J. Amando Ortiz por su importante colaboración, asesoría y apoyo en el desarrollo de la parte electrónica del presente trabajo.

A los miembros del jurado por su valiosa aportación de ideas para el mejoramiento de este trabajo:



Dra. Teresita Oropeza Guzmán

Dra. Suemi Rodríguez Romo

Dr. Felipe González Bravo

M. en C. Juan Cayetano Núñez

Dr. Eduardo Bárzana

Dr. Elías Razo Flores por el apoyo brindado durante mi estancia en el IMP.

Tec. Román Castañeda por su apoyo en la realización de esta tesis.

Dr. Guillermo Penieres C. por su comprensión.

Dra. Alejandra Esquivel por su apoyo y amistad.

Al *Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)* por las facilidades económicas y materiales otorgadas.

• • • • • • • • • •

ÍNDICE

Abstract	I
Introducción	III
Hipótesis	VII
Objetivos	VII

Capítulo 1 *1*

Petróleo

1.1	Composición del Diesel Primario Mexicano	3
1.2	Efectos del Azufre en el Medio Ambiente y la Industria Petrolera	4
1.3	Procesos Desulfuradores	7
1.3.1	Hidrosulfuración	7
1.3.2	Biodesulfuración	9
1.3.3	Electrobiodesulfuración	15
1.3.4	Comparación entre HDS, BDS y EBDS	17

Capítulo 2 *19*

Emulsiones

2.1	Métodos de Emulsificación	21
2.1.1	Mecánico	21
2.1.2	Neumático	22
2.1.3	Eléctrico	23
2.2	Termodinámica de Fluidos en un Campo Eléctrico	23
2.2.1	Equilibrios de fase en sistemas polarizados	24
2.2.2	Generación de Área Superficial Empleando Campos Eléctricos.	24
2.2.3	Transferencia de Masa en un Campo Eléctrico	26
2.2.4	Coalescencia Eléctrica	29

2.2.5	Electro-separación	31
2.2.5.1	Fenómeno de corriente	31
2.2.5.2	Separaciones usando campos eléctricos	31
2.2.5.3	Incremento de transporte	31
2.2.5.4	Estabilización del fluido de campo	31
2.3	Fenómenos Electrocinéticos	32
2.3.1	Electroósmosis	33
2.3.2	Electroforesis	34
2.4	Caracterización de Emulsiones	36
2.4.1	Microscopía	36
2.4.2	Videofilmación	36
2.4.3	Resonancia Magnética Nuclear	37
	Glosario	38

Capítulo 3

39

Metodología

3.1	Diseño y Construcción del Reactor Electroquímico	41
3.2	Diseño y Construcción de la Fuente de Poder de Alta Tensión de Corriente Alterna	43
3.2.1	Materiales	43
3.3	Diseño y Construcción de la Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje de Corriente Directa	46
3.3.1	Equipo	46
3.4	Reactivos	48
3.5	Equipo para Análisis	48
3.6	Desarrollo Experimental	50

Capítulo 4

52

Resultados

<i>Primera Sección.</i>	Corriente Alterna.(C.A.)	54
<i>Segunda Sección.</i>	Corriente Directa. (C.D.)	66
<i>Tercera Sección.</i>	Comparación Entre C.A. y C.D.	82

Conclusiones

Conclusiones de Corriente Alterna	87
Conclusiones de Corriente Directa	88
Conclusiones Generales	89

Anexo

Anexo I

<i>Petróleo</i>	92
-----------------	----

Anexo II

<i>Emulsiones</i>	97
-------------------	----

Anexo III

<i>Resultados complementarios de C.A.</i>	104
---	-----

Anexo IV

<i>Comparación IMP / ORNL</i>	123
-------------------------------	-----



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Abstract

This paper focuses on a technique which allows for the creation of vast amounts of interfacial surface area via electric field induced droplet rupture and simultaneously allows droplet coalescence for phase separation. This is accomplished by using a single electric field (Alternating and Direct Current, A.C. and D.C., respectively) in a single contacting vessel, called Emulsion-Phase Contactor (EPC). Energy utilization in this process is potentially extremely efficient because the electric field acts only at the interface between droplets and the continuous phase rather than throughout the bulk of both phases. The stability of droplets in electric fields is a complex function of a variety of physical properties of the liquid phases (e.g., viscosity, densities, interfacial tension, and difference in dielectric constants) and the characteristics of the electric field. It is shown here that one can take advantage from the type of current (AC or DC) to choose electric field conditions that provides effective control of the interfacial surface area for mass-transfer applications.



INTRODUCCIÓN

Introducción

La mayor parte del suministro energético en México y en el mundo es obtenido a partir de combustibles fósiles, como el petróleo y el carbón mineral. El incremento vertiginoso en la demanda de combustibles obliga al sector energético a desarrollar nuevas tecnologías que permitan una mayor y mejor explotación de dichos combustibles. Tan sólo en 1997 el consumo de gasolina alcanzó los 513,000 barriles por día (bpd) mientras que de Diesel fue de 276,000 bpd, con un incremento respecto al año anterior del 2.8 % y 5.2 % respectivamente [1]. Cualquier fuente energética derivada del petróleo contiene cantidades importantes de compuestos azufrados, mismos que pueden ser quemados 100 % en las máquinas de combustión interna y que son emitidos a la atmósfera en forma de Bióxido de azufre, que a su vez quedan suspendidos en el aire, y que con la lluvia son transportados al agua y al suelo. La lluvia ácida es corrosiva, teniendo un impacto significativo en la flora y fauna [2]. Por ello, es necesario desarrollar e implementar tecnologías limpias que permitan el procesamiento de los combustibles para eliminar los compuestos contaminantes indeseables.

Existen procesos para la eliminación del azufre (desulfuración) en los hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos derivados del petróleo o gas natural. Uno de ellos es la *Hidrodeshulfuración* que se define como el proceso de remoción de azufre o compuestos de azufre de hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos derivados del petróleo que reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador, transformándolos en compuestos saturados y ácido sulfhídrico, a fin de disminuir los efectos indeseables del azufre e incrementar la calidad de los productos obtenidos en los esquemas de procesamiento [3].

Otro proceso para la eliminación compuestos azufrados en los hidrocarburos es mediante el empleo de microorganismos aerobios o anaerobios que actúan como biocatalizadores para realizar la transformación de los átomos de azufre a sulfuro de hidrógeno o a sulfito o sulfato dependiendo de la vía metabólica (oxidativa o reductora) del microorganismo. A esto se le denomina *Biodesulfuración* (BDS). Este método tiene como principio que el biocatalizador (la bacteria) que está presente en suspensión acuosa reacciona en la interfase acuosa-orgánica con el substrato (el cual consiste de moléculas organoazufradas en fase orgánica). Por consiguiente, se debe asegurar un adecuado

¹ Anuario estadístico de PEMEX (1999).

² McFarland B., David J. Boron, William D., Meyer J., (1998), *Critical Reviews in Microbiology*, **24(2)**, 99-147.

³ Peña, L. Ch., *Análisis de la evolución de la tecnología de la hidrodeshulfuración de diesel mediante la simulación de procesos*, Tesis ULSA, 1996.

contacto interfacial y transferencia de masa. Para ello se emplean diferentes tipos de Biorreactores como es el neumático, el de agitación mecánica o el propuesto por Oak Ridge National Laboratory (ORNL), el biorreactor bifásico electrostático o Contactor de Fases de Emulsiones (EPC). Este último reactor está diseñado para un proceso continuo controlado, en donde se realiza el fenómeno de emulsificación y coalescencia simultáneamente.

El presente trabajo desarrolla una metodología para generar emulsiones por el método electroquímico del tipo fase acuosa en fase orgánica (w/o) mediante el empleo de altos voltajes. A diferencia del método tradicional por agitación, la corriente eléctrica se encarga de efectuar la dispersión y coalescencia de la fase acuosa en el medio orgánico. Inicialmente, se diseñó y elaboró un biorreactor o celda electroquímica, considerando las aplicaciones futuras, para emplear microorganismos aerobios o anaerobios que realicen desulfuración, así como también la consideración de variables importantes como la aireación y el control de pH. Posteriormente, se diseñaron y construyeron las respectivas fuentes generadoras de alto voltaje para la realización de los experimentos.

Se citan las características del Petróleo y el impacto que tiene en la combustión de algunos de sus compuestos tóxicos al medio ambiente, en particular cuando se trata de compuestos azufrados. Esto con la finalidad de reconocer el combustible a tratar y sobre todo plantear la problemática ambiental que genera la emisión de dichos compuestos tóxicos, justificando el interés en tecnologías para el proceso de la eliminación de azufre y de otros compuestos contaminantes.

Siguiendo a una breve introducción, en el tercer capítulo se mencionan algunos de los principios básicos con respecto a la generación de emulsiones por campos eléctricos.

Los resultados muestran la influencia del diseño de la celda y de las fuentes de alto voltaje en las condiciones experimentales para alcanzar el diámetro de gota disperso que represente la mejor superficie de contacto y al mismo tiempo la separación de dichas fases por coalescencia. Se analizó el efecto del tiempo de residencia, la relación de volumen y el voltaje aplicado a la celda en la emulsificación. Así como la determinación de la frecuencia, el ciclo de trabajo y la forma de onda emitida por la fuente de corriente directa en la eficiencia de la emulsión en términos del área superficial de contacto con la fase orgánica y la incidencia de la corriente alterna en el área de superficie de contacto de las gotas.

Asimismo, se optimizó el diseño del biorreactor y de las fuentes de alto voltaje de Corriente alterna y Corriente Directa, mismos que se tuvieron que adaptar a las condiciones de infraestructura y recursos materiales proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo.

HIPÓTESIS

OBJETIVOS



Hipótesis

La producción de la emulsión w/o es creada por las fuerzas electrostáticas de un campo eléctrico que dispersa las gotas de una fase interna. Estas fuerzas actúan únicamente en la interfase. El campo eléctrico es generado por una fuente de corriente alterna o corriente directa. La reducción en el diámetro de la gota incrementa notablemente el área superficial, lo que puede relacionarse favorable para el proceso de biodesulfuración por obtenerse una mayor transferencia de masa.

Objetivos

Objetivo General.

Crear emulsiones agua/aceite (w/o) mediante la aplicación de campos eléctricos generados por dos clases diferentes de corriente, Corriente Alterna y Corriente Directa.

Objetivos Particulares.

- Diseñar y construir un reactor electroquímico para el desarrollo y coalescencia de la emulsión solución amortiguadora / diesel (w/o).
- Diseñar y construir una fuente generadora de pulsos de alto voltaje de Corriente Directa (C.D.) y una fuente de alto voltaje de Corriente Alterna (C.A.).
- Estudiar las condiciones que favorecen la formación y coalescencia de emulsiones agua/aceite en un reactor electroquímico con la aplicación de campos eléctricos.
- Proporcionar un método para convertir y eliminar constituyentes no deseables presentes en líquidos orgánicos.



Capítulo 1

PETRÓLEO

Petróleo

El petróleo es una mezcla de compuestos químicos del tipo hidrocarburo en estado sólido, líquido y gaseoso que se encuentra en depósitos de rocas sedimentarias a través del mundo. En estado crudo tiene un valor mineral, y cuando es refinado provee combustibles líquidos y gaseosos de alto valor comercial; como por ejemplo, Diesel, Gasolina, Turbosina, etc. Esto ocasiona que cada día exista una mayor demanda de combustibles y que aumente su importancia. Desgraciadamente, el empleo de combustibles fósiles está asociado con la generación de partículas de óxidos de azufre y ácidos, mismos que deterioran el medio ambiente.

Al ver los efectos causados al medio ambiente, surgió la preocupación por emplear petróleo crudo con bajos niveles de azufre, lo que disminuiría la emisión de compuestos tóxicos. Por otro lado, en México existe un problema mayor debido a que el petróleo más abundante es el Maya, cuyo contenido de azufre alcanza hasta un 6% en peso, siendo tres veces mayor al promedio.

El aumento en la demanda de energía requiere de mejoras a las tecnologías de explotación, transportación, almacenaje, proceso y generación de desechos, los cuales necesitarán dirigir su atención a asuntos ambientales y de eficiencia^[1]. Por lo que actualmente, las medidas de control y su legislación son el resultado de la preocupación de los gobiernos y grupos pro-conservación del ambiente. En los EUA, la "Environmental Protection Agency" (EPA), es el organismo encargado de legislar todo lo relacionado con protección ambiental, mediante el "Clean Air Act Amendments" (CAAA). La EPA es uno de los organismos más importantes a escala mundial, siendo éste el que va a la vanguardia en las cuestiones relacionadas al cuidado del medio ambiente. En México, la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), emite normas oficiales con el objeto de regular tanto límites de emisiones, como contenidos máximos de compuestos azufrados en combustibles. Dichas normas se elaboran de acuerdo a las legislaciones de la EPA ^[2], siendo éstas cada vez más exigentes.

¹ Ramírez Jiménez E.(1999) tesis de licenciatura *integración del proceso de biodesulfuración a la refinación de fracciones del petróleo*, Universidad La Salle.

² Legislación Ecológica, (1994), *Refinación y Ecología*, Abril, 11-15.

TABLA 1.1: Concentración máxima de azufre en combustibles

Combustible	Límite máximo de azufre (% en peso)
Magna Sin	0.10
Nova Plus	0.15
Gasóleo	2.00
Diesel Sin	0.05
Diesel desulfurado	0.50

1.1 Composición del Diesel Primario Mexicano

El diesel es un corte de destilación proveniente del petróleo crudo, el cual se presenta en el intervalo de 200-450°C; en esta fracción las especies azufradas predominantes son los alquilsulfuros, alquil-aril-sulfuros y los alquil-aril-aromáticos; entre los que se encuentran isómeros de benzotiofenos y dibenzotiofenos, representando estos últimos el 40% del total de los compuestos organosulfurados presentes en la fracción del diesel.

Ésta ubicuidad de los derivados aromáticos del tiofeno en los crudos ha provocado el uso del dibenzotiofeno (DBT) como compuesto modelo en las investigaciones de biodesulfuración del petróleo, debido a que no se logra desulfurar totalmente por medio del hidrotreamiento en condiciones estándar, ya que presenta una baja reactividad causada por la deslocalización de los electrones en el anillo aromático. En las TABLAS 1.1, 1.2 Y 1.3 se presentan los resultados cuantitativos de la composición del diesel que se encuentra en la fracción de destilación de 200-450°C proveniente del crudo Maya obtenidos de la separación por cromatografía de adsorción, indicándose la subfracción o familia funcional y el tipo de clases químicas que presentan.

TABLA 1.1.
Composición de diesel por familias químicas.

Subfracción	Tipo de hidrocarburo	% presente en el diesel
Fracción saturada	Alifáticos y alicíclicos	75.01
Fracción aromática	Polinucleares aromáticos, poliaromáticos sulfurados, compuestos polinucleares aromáticos sulfurados.	20.00
Fracción nitrogenada	Compuestos poliaromáticos nitrogenados	1.50
Fracción oxigenada	Poliaromáticos oxigenados	2.30
Total recuperado		98.81

% en peso recuperado de cada fracción, obtenida de la separación sobre alúmina neutra, promedio: cinco determinaciones.

El % en peso de azufre presente en las muestras de diesel es de 0.025 a 1.37

TABLA 1.2:
Composición de la fracción aromática del diesel.

Hidrocarburos poliaromáticos	7.44
Hidrocarburos poliaromáticos sulfurados	2.81
Compuestos polinucleares aromáticos sulfurados	6.37
Total fracción aromática*	16.72

Composición de la parte aromática en fracciones que contienen a las especies organosulfuradas. Los valores son dados en % peso. (*) Corresponden a los valores semejantes obtenidos para la fracción aromática en la tabla anterior.

TABLA 1.3
Composición elemental de Diesel Mexicano

Elemento	Diesel		
	1	2	3
Carbono	86.0	86.1	87.9
Hidrógeno	12.5	13.1	12.0
Nitrógeno	---	0.014	0.007
Oxígeno	---	< 0.10	< 0.10
Azufre	1.4	0.88	0.02

Valores promedio de dos determinaciones (las desviaciones son menores al 2%. (—) no fueron proporcionados).

1.2 Efectos del Azufre en el Medio Ambiente y la Industria Petrolera

El azufre se halla presente en diversas combinaciones en el crudo. Actualmente, las especies organosulfuradas contenidas en las diversas fracciones del crudo y en particular en combustibles han dado origen a múltiples problemas, por ejemplo:

- ✓ Envenenamiento y pérdida de actividad de catalizadores durante los procesos de reformación de naftas.
- ✓ Corrosión y destrucción de los equipos de procesamiento y sistemas en refinerías.
- ✓ Se conoce de estudios biológicos que los hidrocarburos poliaromáticos heterocíclicos sulfurados son inductores potenciales de cáncer y su presencia en la polución ambiental conduce a riesgo de salud.

Adicionalmente, los hidrocarburos aromáticos polinucleares presentes en el diesel y que no son "quemados" por los automotores son arrojados a la atmósfera que se asocian fácilmente a aeropartículas siendo especies estables y también potencialmente carcinogénicas.

Por otra parte, durante la combustión los compuestos de azufre producen contaminantes primarios como el bióxido de azufre (SO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S) los cuales proceden directamente de la combustión de carburantes los cuales al interactuar químicamente con los componentes de la atmósfera originan contaminantes secundarios como sulfitos (SO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) entre otros; dando como resultado el fenómeno de la lluvia ácida, provocando a la ecología y medio ambiente, desde cambios drásticos en la flora y fauna hasta la desaparición de especies, por ejemplo:

- Daña a los tejidos aéreos de los árboles, el lixiviamento foliar y cambios en los procesos metabólicos.
- Provoca toxicidad o mutagénesis en muchos sistemas biológicos.
- En los animales se manifiesta con la sensibilidad cutánea, con pérdida de pelo y sequedad de las vías respiratorias.

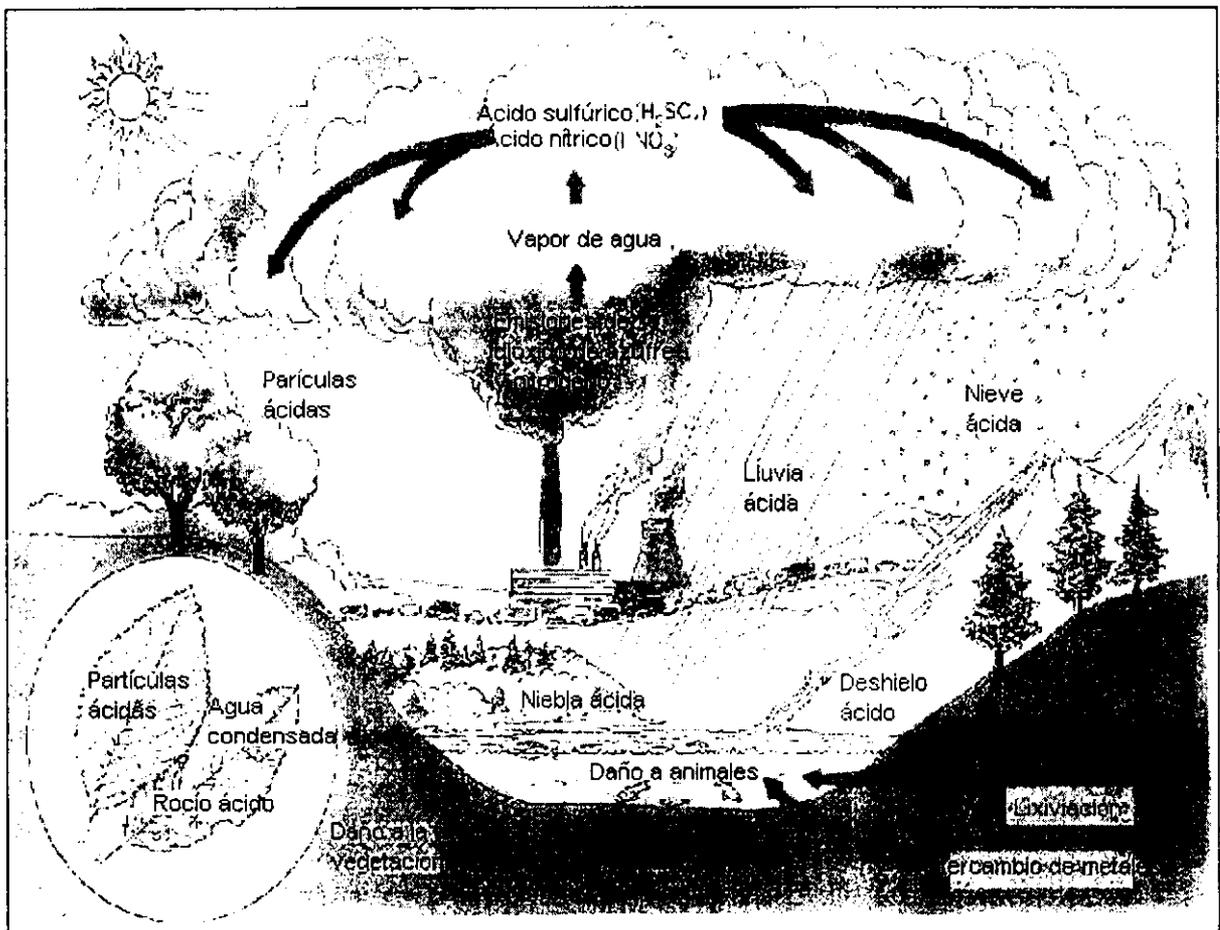
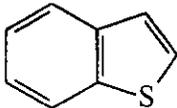
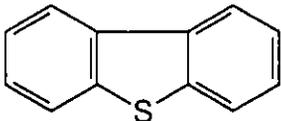
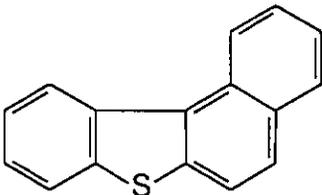
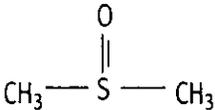


FIG. 1.1 Efectos del azufre en el medio ambiente

En la industria de refinación:

- a) Envenena los catalizadores incrementando el costo de proceso y paros en el tren de producción.
- b) Corroe y destruye tuberías, equipos de refinación y sistemas de transporte.

TABLA 1:4
Familias de compuestos organosulfurados del petróleo.

RSH	Tioles (mercaptanos)
RSR'	Sulfuros
RSSR'	Disulfuros
	
	
Benzotiofeno	
	Tiofenos >40% en crudo
Dibenzotiofeno	
	
Naftobenzotiofeno	
	Sulfóxidos y ácidos sulfónicos
DMS	

R= Compuestos orgánicos lineales y/o ramificados. (Speight 1991) [3]

³ Speight James G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2ª, Marcel Dekker Inc., USA, 1991.

1.3 Procesos Desulfuradores

La conjunción de los fenómenos anteriormente citados, dio lugar al desarrollo de procesos para abatir los niveles de azufre durante la refinación del petróleo. Las alternativas para el manejo de azufre no son muy atractivas. La primera y más sencilla, es utilizar un crudo con un bajo contenido de azufre, lo cual es poco práctico en un futuro inmediato, debido a la disminución en la reserva mundial de los crudos dulces^[4].

Actualmente existen tres procesos para realizar la remoción de azufre de los hidrocarburos:

- 1) Hidrodesulfuración (HDS)
- 2) Biodesulfuración (BDS)
- 3) Electrobiodesulfuración (EBDS)

La HDS ya ha sido desarrollada en refinerías a escala mundial teniendo gran éxito y por consiguiente es la más popular. En los años más recientes se ha investigado el proceso biológico denominado biodesulfuración (BDS), el cual podría ser aplicado en conjunción con la HDS para un eficiente abatimiento de los niveles de azufre de acuerdo a los requerimientos de las legislaciones emitidas internacionalmente. Por último, desde hace 10 años se ha desarrollado un innovador proceso para la eliminación de compuestos azufrados haciendo uso de campos eléctricos y un biocatalizador, al que se le denominó Electrobiodesulfuración (EBDS).

1.3.1. Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es el proceso mediante el cual se reduce el contenido de azufre o compuestos de azufre presentes en hidrocarburos por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador, transformándolos en compuestos saturados y en ácido sulfhídrico. Además de remover el azufre, se tienen importantes remociones de compuestos de nitrógeno, cloro y metales. Por otra parte, dado que se efectúan reacciones de hidrogenación, se obtienen sustanciales incrementos en la calidad de los productos, debido a la disminución en el contenido de compuestos insaturados como los aromáticos y las olefinas.

El proceso de Hidrodesulfuración utiliza catalizadores de Cobalto-Molibdeno, Niquel-Molibdeno, entre otros a condiciones de temperatura y presión de 360°C y 50 atm respectivamente en presencia de hidrógeno para eliminar compuestos azufrados del tipo mercaptanos, alquil sulfuros, disulfuros y algunos tiofenos y benzotiofenos. Sin embargo, existen formas orgánicas que son difíciles de eliminar como los compuestos dibenzotiofenos o naftobenzotiofenos, sobre todo los ramificados.

⁴ Desulfuración Biológica, *Refinación y Ecología*, Abril 1994.

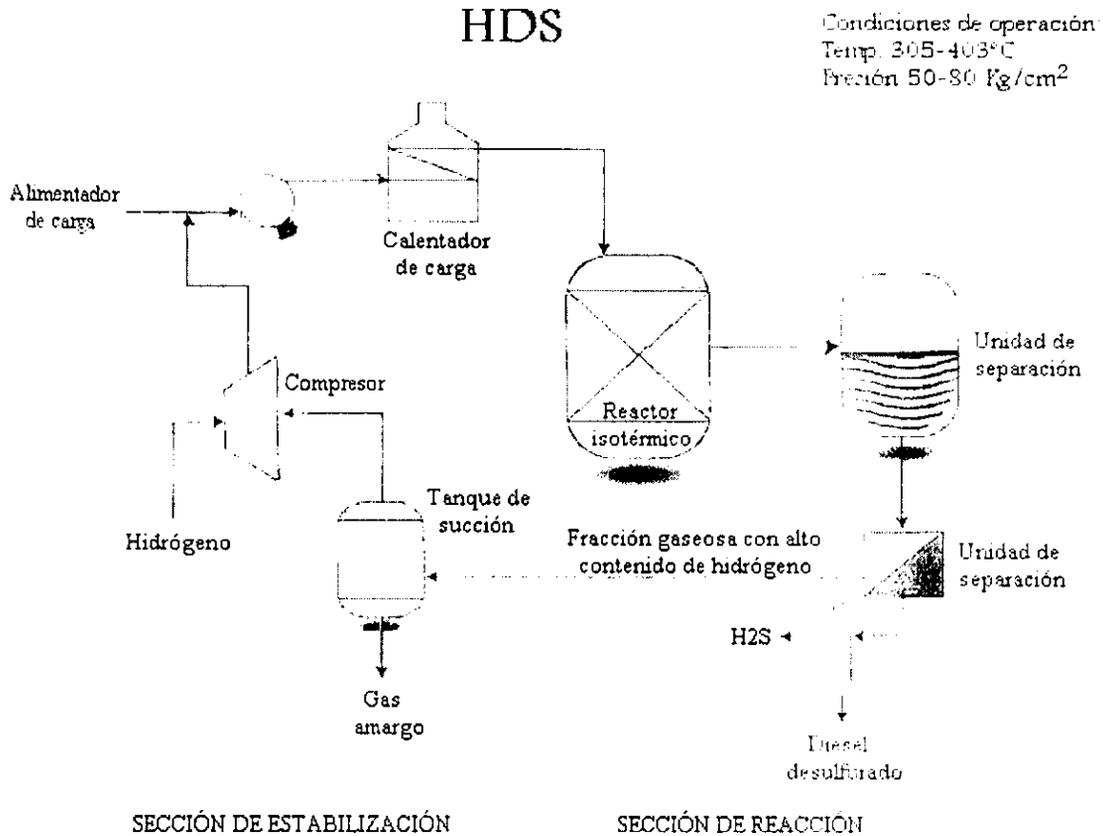


FIG. 1.2 Esquema de proceso de HDS.

El proceso se divide normalmente en dos secciones, tal como se muestra en la figura anterior, sección de reacción y sección de estabilización. En la primera se realizan las reacciones de compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados y oleofinicos, usando como catalizador cobalto-molibdeno soportados en alúmina. La sección de estabilización consiste básicamente de una torre agotadora y una torre estabilizadora, y su función es la de eliminar los gases ácidos formados durante la reacción y estabilizar el Diesel producto.

Las severas restricciones ambientales aunado a las altas concentraciones de azufre que presentan los crudos mexicanos, han orillado que los tratamientos de hidrosulfuración efectuados por PEMEX en sus diversas plantas sean más severos que en otros países, para cumplir con las exigencias en el contenido de azufre final en combustibles, lo que implica mayores gastos de producción. En México, la importancia del proceso de hidrosulfuración continúa creciendo día con día.

1.3.2. Biodesulfuración (BDS)

Una alternativa que puede complementar a la HDS para la eliminación de compuestos azufrados es la biodesulfuración que se efectúa a condiciones normales de presión y temperaturas, lo que se traduce en gastos de operación más bajos respecto a los procesos tradicionales.

La biodesulfuración se puede definir como la aplicación de un sistema biológico para abatir el contenido de azufre. En los años 40's algunos investigadores trataron de emplear microorganismos para desulfurar, pero sus esfuerzos fallaron debido a que estos no actuaban con selectividad al romper el enlace C-S con la misma facilidad que el enlace C-C.

A través de los años las investigaciones se han enfocado en buscar bacterias que conviertan el azufre contenido en las moléculas del crudo, tales como el DBT, a formas solubles en agua. Desgraciadamente, la función que desarrollan los microorganismos es por medio de la solubilización de la molécula entera que contenga el azufre y entonces degradan los anillos de carbono de las estructuras adyacentes. Consecuentemente, cierta cantidad de hidrocarburo es eliminada del combustible durante la extracción del agua. Esta corriente acuosa de subproducto disminuye el valor del combustible o del crudo, que debe ser recuperado o desechado a un gran costo.

Años después, se aislaron algunas cepas de bacterias que tenían la habilidad de desulfurar combustibles selectivamente y desde entonces un gran número de investigaciones se han llevado a cabo bajo el auspicio de la industria petrolera. Algunos de los microorganismos que tienen la capacidad de eliminar azufre son: *Tiobacillus thiooxidans*, *Desulfivrio desulfuricans*, *Acinetobacter sp.*, entre otros.

En 1992, Energy Biosystems Corporation (EBC) aisló una bacteria desulfuradora y sus genes han sido ampliamente caracterizados. Los genes fueron clonados para obtener la cepa *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8. Esta cepa tiene la capacidad de eliminar el átomo de azufre del dibenzotiofeno sin modificar la estructura hidrocarbonada.

La desulfuración biológica del petróleo puede ocurrir mediante dos rutas: oxidativa o reductivamente (Fig. 1.3). En la oxidativa, el azufre orgánico es convertido a sulfato y puede ser eliminado. Esta ruta es atractiva porque no se requiere de un proceso adicional para el azufre. En la desulfuración reductiva, el azufre orgánico es convertido a ácido sulfhídrico mismo que puede ser convertido catalíticamente a azufre elemental.

La vía aeróbica de la Fig. 1.3 es la ruta llamada "4S", basada en los intermediarios de degradación del DBT: DBT-Sulfóxido, DBT-Sulfona, DBT-Sulfonato y Sulfato. Esta ruta es el resultado de un ataque "azufre-específico" enfocado a los enlaces carbono-azufre en el DBT.

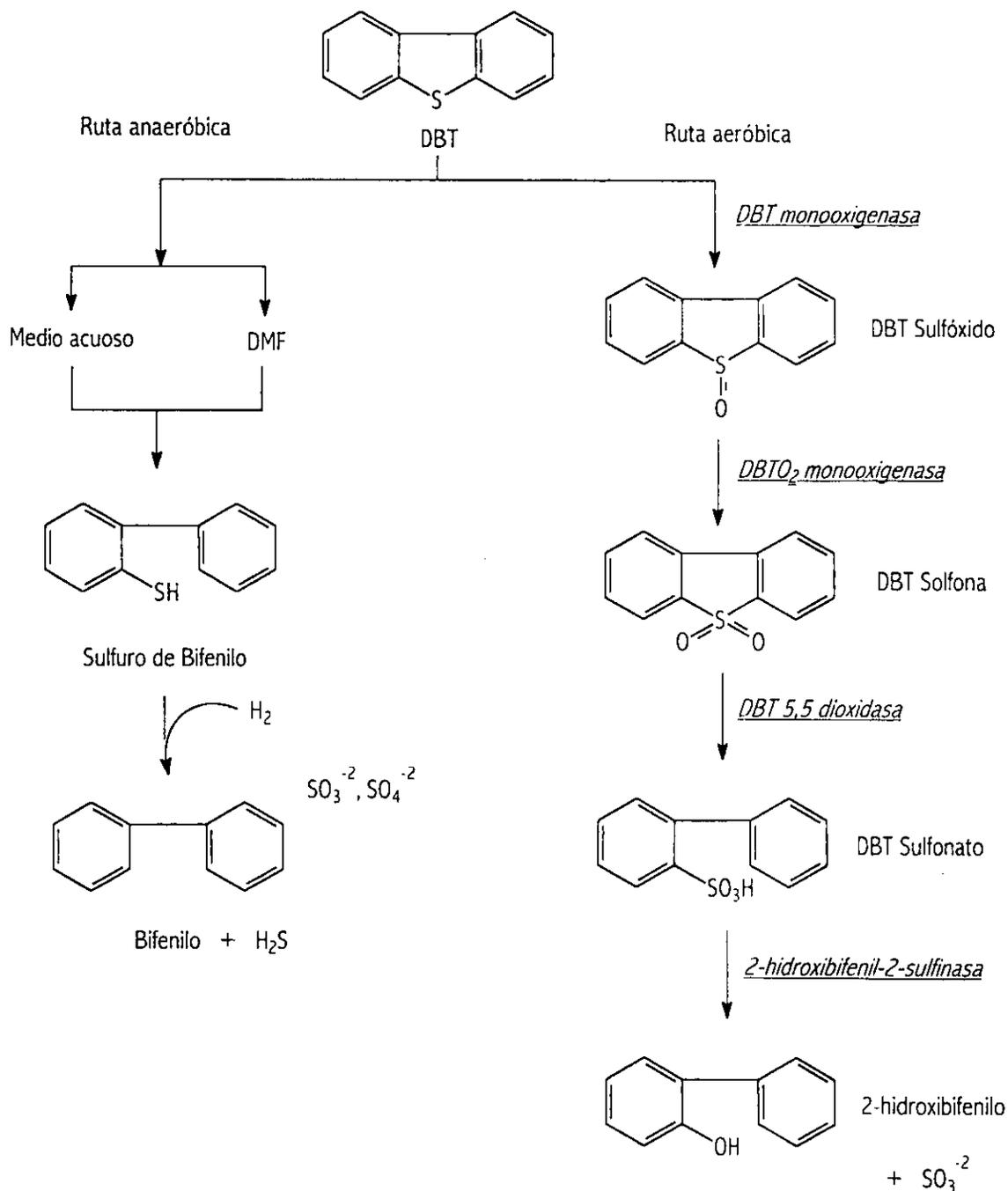


FIG. 13 Vías metabólicas anaerobia y aerobia para la desulfuración de DBT [5].

Cabe mencionar que la búsqueda de bacterias desulfuradoras se ha enfocado al aislamiento de microorganismos capaces de degradar compuestos orgánicos heterocíclicos de azufre como el

⁵ Kilbane, J. (1990), *Sulphur-Specific Microbial Metabolism of Organic Compounds*, Resources, Conservation and Recycling, 3, 69-79.

dibenzotiofeno (DBT) (FIG. 1.3), esta es una molécula organosulfurada difícil de eliminar por hidrodesulfuración y además representa hasta el 40% del total de los sulfuros orgánicos en fracciones como el diesel, por lo cual se emplea comúnmente como referencia para estudios de procesos de biodesulfuración.

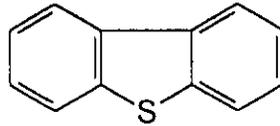


FIG. 1.4. Dibenzotiofeno

Actualmente, el sistema biocatalítico ofrece un costo efectivo y tecnologías "limpias" para la industria.

En la Biodesulfuración (BDS) las enzimas rompen selectivamente enlaces C-S sin la modificación substancial del valor característico de combustión del producto del petróleo después del tratamiento^[6]. El proceso opera a temperaturas de 25 a 30°C y presión atmosférica; siendo suficientemente flexible para desulfurar un amplio rango de clases de petróleo, incluyendo diesel, gasolina y crudo. El esquema general de BDS se representa en la siguiente figura:

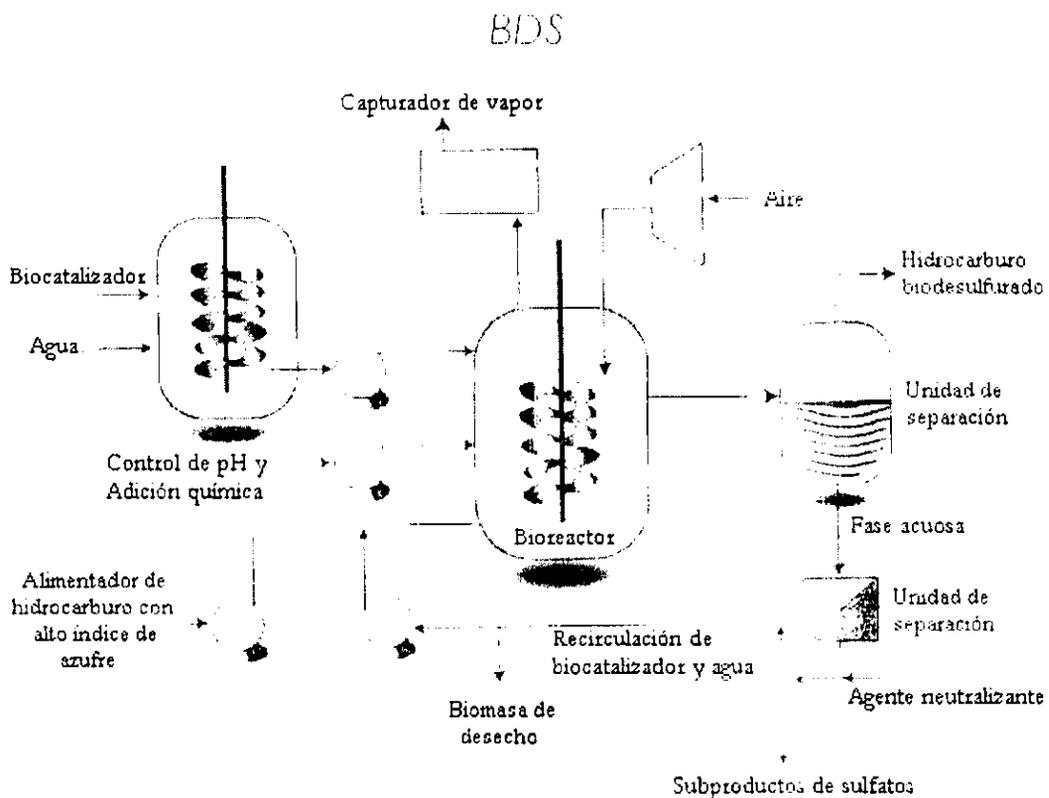


FIG. 1.5 Esquema de proceso de BDS.

⁶ Rubiera F., Arenillas A. et.al., (1999), *Environ. Sci. Technol.*, 33, 476-481.

El diseño conceptual de una biodesulfuradora está basado en un reactor tipo tanque agitado, el cual es común en muchos procesos químicos. A este reactor se introduce el hidrocarburo con azufre, los nutrientes de la bacteria y el biocatalizador, obteniéndose como producto el crudo desulfurado y el agua con sulfato. Se remueve continuamente el biocatalizador recirculándose al reactor.

Los pasos básicos del proceso son:

1. El biocatalizador es combinado con agua y transferido al biorreactor.
2. El biocatalizador agitado y el combustible con azufre son mezclados con oxígeno en un reactor de tanque agitado continuo, creándose una emulsión w/o.
3. El petróleo desulfurado es separado de la fase acuosa que contiene el biocatalizador en un flujo externo.
4. La fase acuosa es nuevamente tratada para separar el biocatalizador y agua.
5. El subproducto de azufre es removido del proceso en la fase acuosa como sulfato, el cual puede ser vendido como sulfato de sodio o sulfato de amonio (fertilizante), dependiendo de las condiciones locales.
6. La mezcla biocatalizador/agua es reciclada al biorreactor después de que el biocatalizador "gastado" es eliminado.

La tecnología de desulfuración biológica no se encuentra actualmente disponible en forma comercial y pasarán varios años antes de que tenga esta característica. Sin embargo, hay importantes avances al respecto y de acuerdo con D.J. MONTICELLO de la Cía. ENERGY BIOSYSTEMS DE TEXAS, USA [7] vale la pena tomar en consideración esta alternativa para desulfurar el crudo, basándose en lo siguiente:

- .. Uno de los avances más importantes en la desulfuración microbiana ha sido la identificación y el aislamiento de los genes responsables de la actividad de la bacteria en la desulfuración y su manipulación para el desarrollo de biocatalizadores atractivos para su explotación comercial.
- .. En los últimos años se han aislado y patentado diferentes especies de bacterias que llevan a cabo las reacciones de desulfuración, sin metabolizar el hidrocarburo. La tecnología del biocatalizador se ha centrado en las áreas de: actividad, selectividad y longevidad [8].

⁷ <http://www.energybiosystems.com>

⁸ Lange E.L. et al **Recent advances in biodesulfurization of diesel fuel**, *National Petrochemical & Refiners Association(NPRA)*, Annual Meeting March 21-23, 1999 Convention Center, Texas.

- ii) Existen datos experimentales que demuestran la capacidad de un sistema biocatalítico para remover el azufre presente en los crudos, o cortes del mismo.
- iii) Se trabaja activamente en el desarrollo de los biorreactores, para maximizar la desulfuración del petróleo con un costo de inversión competitivo.
- iv) Otros desarrollos se han dirigido a la separación del biocatalizador después de que se ha realizado la desulfuración.

La aplicación de la biotecnología en la industria de refinación ha sido una meta de los ingenieros y científicos en los últimos años. Hasta la fecha no se ha obtenido el éxito deseado; sin embargo, esta situación puede cambiar en los próximos años como resultado de investigaciones recientes y de los avances logrados en biotecnología, como es el hecho de contar con el desarrollo de plantas piloto [9] y el avance en el área de Biología molecular con respecto a los estudios genéticos y construcción de nuevas especies de microorganismos mediante la transformación de vectores y plásmidos [10]. En algunos casos se hace uso de la técnica de Electroporación [11] para modificar los genes y así obtener una nueva especie que cumpla con los requerimientos deseados [12].

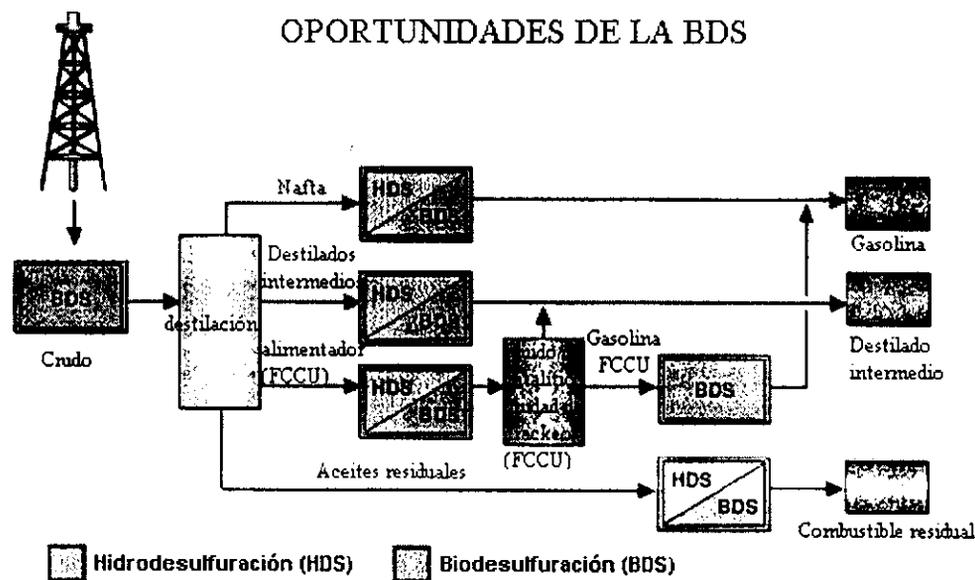


FIG. 1.6 Posibilidades de ubicación de la BDS en un esquema de refinación.

⁹ Rhodes Anne K., (1995) **Enzymes desulfurizing diesel fuel in pilot plant tests**, *Oil & Gas Journal*, by PennWell Publishing Company, May 15,.

¹⁰ Singer Vogt M.E. & W.K. Finnerty (1988), *Journal of Bacteriology*, Vol. 170 No. 2 , 638-645.

¹¹ Es una técnica en la que se producen poros en las membranas celulares mediante la aplicación de altos campos eléctricos (e.g. 2.5 kV/400 μL).

¹² Desomer J., Dhaese P. & Montagu M.V. (1990), *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56 No. 9, 2818-2825.

La biotecnología tiene tres áreas focales principales. La primera requiere un componente fuerte de ciencia básica y ésta necesita ser aplicada y desarrollada para la tecnología de biorreactores y su escalamiento. Segunda, la económica que tiene prioridad sobre la tecnología específica de bioprocesamiento para que esta última pueda ser competitiva. Tercera, extensas bases de datos de conocimiento fundamental son necesarias para garantizar y justificar la realización de investigación y programas de impulso para el desarrollo de tecnologías capaces de bioprocesar grandes volúmenes de alimentación de fuentes fósiles en una base diaria. Tales iniciativas de bioprocesamiento de combustibles fósiles requerirán innovadores diseños de biorreactores, aunado a sistemas mejorados de separación, con el fin de que productos de la industria de energía fósil sean generados de una forma eficiente y económicamente sustentable [13].

Con respecto a la tecnología de biorreactores en Biotecnología, se conoce que tradicionalmente son utilizados los reactores de tanque agitado para realizar la agitación (y en consecuencia la creación de una emulsión w/o), debido a su fácil operación y a su amplia aceptación en las industrias de procesamiento químico y biológico.

El contacto de las fases acuosas y orgánico en estos reactores es por la impartición de energía al seno de la solución. La energía resultante que es administrada al reactor está en función del cociente del volumen de fase, viscosidad del aceite, densidad, dimensiones del reactor, velocidad del agitador, entre otros. Es importante formar emulsiones w/o en sistemas de desulfuración del petróleo por vía biológica debido al incremento de la transferencia de masa entre el microorganismo que se encuentra en la fase acuosa y el sustrato tóxico de la fase orgánica.

Típicamente los reactores de agitación son capaces de alcanzar una emulsión w/o con diámetros de gotas de agua en aceite de 100-300 μm en ausencia de surfactantes y requiere una energía del orden de 1-6 W/L. Por consiguiente se estima que si los reactores de tanque agitado fueron capaces de producir gotas de 5 μm , este requeriría aproximadamente 25 kW/L en ausencia de surfactantes. Por consiguiente, se ha estudiado otro proceso alternativo de emulsificación asistido por un campo eléctrico. Este proceso genera gotas del orden de 5 μm utilizando una mínima energía, de aproximadamente 2-4 W/L. Este proceso es el que hemos denominado dentro de este trabajo de tesis como Electrobiodesulfuración (EBDS).

¹³ Monticello, D.J. & Kilbane J.J., (1991) *Practical considerations in Biodesulfurization of petroleum*, Informe técnico.

1.3.3. Electrobiodesulfuración (EBDS)

La electrobiodesulfuración (EBDS) es la desulfuración biocatalítica mediante el empleo de un reactor emulsificador o EPC (del inglés Emulsion Phase Contactor) que hace uso de la energía eléctrica para desarrollar un campo eléctrico y realizar la dispersión-coalescencia para un contacto eficiente de fases inmiscibles. Esta nueva tecnología ha iniciado una visión diferente en el área de biodesulfuración del petróleo. Sin embargo, aún no se ha desarrollado por completo y mucho menos se ha comercializado.

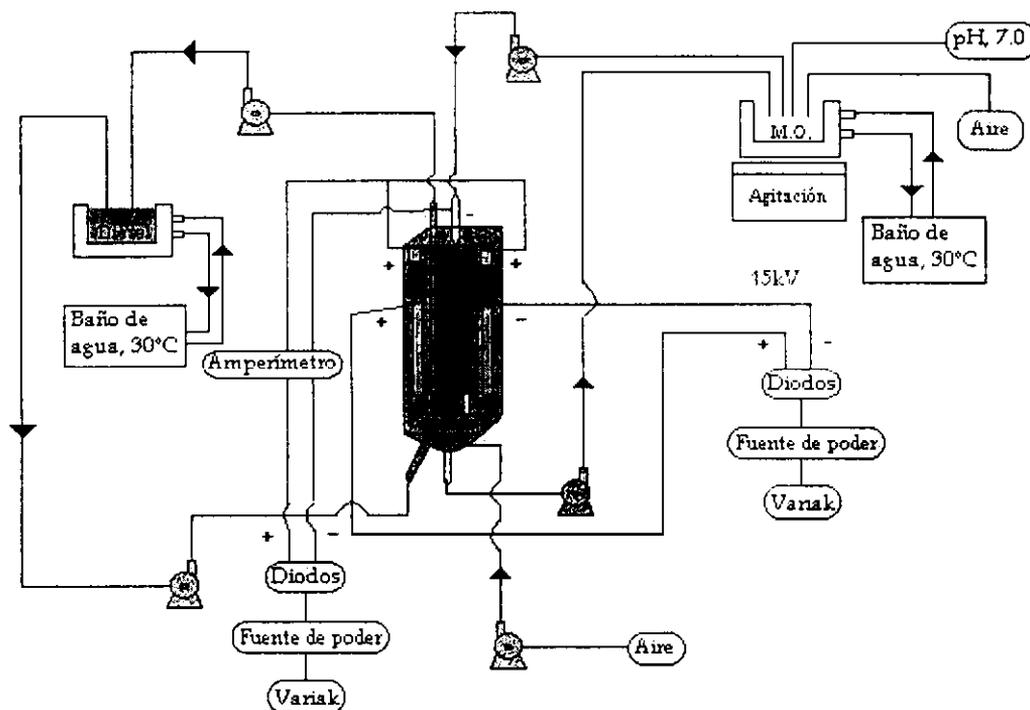


FIG. 1.7 Esquema de proceso de Electrobiodesulfuración (EBDS).

Avances recientes en el área de reactores emulsificadores para la extracción de solventes han llevado al desarrollo de contactores de fase de emulsión (EPC) operados eléctricamente para un contacto eficiente de fases inmiscibles^[14]. En este concepto, las diferencias de conductividad eléctrica entre las fases acuosa y orgánica causan fuerzas eléctricas que son encausadas a la interfase líquido/líquido, creando una gran fuerza de corte^[15]. Este corte causa que la fase conductiva sea dispersada (tamaño de gotas de 5 μm ^[16]) dentro de la fase no conductora; así

¹⁴ C.H.Byers, A. Ammi, (1995) *Chem.Eng. Prog.*, **91**, 63-69.

Kowalski W., Ziolkoski Z., (1981) *International Chemical Engineering*, **21**, 323-327.

L. Martin & P. Vignet, (1983) *Separation Sci. Technol*, **18**, 1455-1471.

T.C.Scott, R.M. Wham (1989) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 94-97.

T.C. Scott, D.W. DePaoli, W.G. Sisson (1994) *AIChE Journal*, **40**, 1920-1923.

¹⁵ Ptansinki K.J. & Kerkhof (1992) *Separation Sci. Technol*, **27**, 995-1021.

¹⁶ Scott T.C. & Sisson W.G. (1988) *Separation Sci. Technol.*, **23**, 1541-1550.

disminuye los requerimientos de energía en relación con los agitadores mecánicos debido a que la energía es impartida solamente en la interfase líquido/líquido y no en el interior de la solución conductora. Recientemente, se ha empleado esta técnica del EPC para realizar extracciones de solventes orgánicos provenientes de muestras analíticas acuosas^[17] o para la producción de polvo de óxidos metálicos ^[18], así como también han operado por muchos años las desaladoras electrostáticas de combustible crudo.

Puesto que los campos eléctricos han sido empleados en algunas aplicaciones de esterilización, induce a preguntarse si estos campos eléctricos generados en el EPC producen efecto alguno en la viabilidad y actividad del biocatalizador. Esta respuesta nos la proporciona KAUFMAN y su equipo de colaboradores evaluaron y concluyeron que la presencia de campos eléctricos no resultó adverso a la actividad biocatalítica ^[19]. Algunas velocidades de desulfuración típicas se han informado con microorganismos oxidativos o reductivos (TABLA. 1.5. Y 1.6.).

TABLA 1.5
Velocidad de desulfuración oxidativa de DBT.

<i>Cepa</i>	<i>Sistema</i>	<i>Velocidad:</i> <i>mg 2-HBP*/L/h^a</i> <i>(extensión del experimento)</i>
<i>Corynebacterium sp.</i> MC401, MC402 y <i>Agrobacterium sp.</i> MC501	0.271 mM DBT disuelto en 0.1% v/v DMF con caldo de sales de glucosa basal (BSG)	0.0105-0.0174 (24-29 días)
<i>Rhodococcus sp.</i> SY1	0.3 mM DBT con bario-azufre-medio libre de minerales (BSFMM)	0.3810 (≈ 3.54 días)
<i>Rhodococcus erythropolis</i> H-2	0.27 mM DBT suplementado con 40% de <i>n</i> -tetradecano (TD)	0.5910 (3 días)
<i>Arthrobacter sp.</i> ECRD-1	0.54 mM DBT con un medio de sales minerales libres de azufre (MSSF) conteniendo acetato de sodio 10 g/L	0.1773 (12 días)
<i>Rhodococcus sp.</i> UM9	0.16 mM DBT-Sulfona con un medio deficiente de sales-azufre (SSD) con 0.5% w/v de glucosa y 0.5% v/v de glicerol.	0.0730 (≈ 5.83 días)
<i>Rhodococcus erythropolis</i> D-1	0.125 mM DBT con un medio sintético libre de azufre.	0.3177 (≈ 3.13 días)
<i>Corynebacterium sp.</i> SY1	30 mM DBT-etanol con un medio mineral libre de azufre (SFMM) complementado con tiamina.	0.4823 (2.5 días)

* 2-hidroxibifenilo

^a Debido a que muchos estudios no informan la cantidad de biocatalizador usado en experimentos de oxidación de DBT, las velocidades se expresan como mg 2-HBP/h.L.

¹⁷ Scott T.C. & Wham, M.R. Patente US 4,767,515.

¹⁸ Scott T.C. & Harris M.T. Patente US 5,122,360.

¹⁹ Kaufman E.N. et.al., (1997) *Fuel Processing Technology*, 52, 127-144.

TABLA 1.6.
Velocidad de desulfuración reductiva de DBT.

<i>Cepa</i>	<i>Sistema</i>	<i>Velocidad</i>
<i>Desulfovibrio sp. str. PT-2</i>	12 mg de proteína de biomasa celular en 65 mL de un medio C-SO ₄ con 1.4 mL de metilviológeno 100mM y 3.5 mL de 2% DBT en DMF: incubado por 5 días a 30°C y 200 rpm.	Mg Bifenilo/(L•h)(mg BP/ h•g de proteína de biomasa celular) 0.021 (0.11)
<i>Desulfomicrobium escambium</i> L12		0.046 (0.25)
<i>Desulfomicrobium escambium</i> L15		0.014 (0.77)
<i>Desulfovibrio gigas</i>		0.054 (0.29)
<i>Desulfovibrio sp. L25</i>		0.086 (0.47)
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>		0.068 (0.37)
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>		0.021 (0.11)
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> M6 (KTCC2740)	Cerca de 80 mL de cultivo en 49 mL de medio C libre de sulfato y Fe con 1 mL de solución metilviológeno 100 mM. 10mM DBT en DMF (100 mg/ml) o <i>n</i> -dodecano (25 mg/mL) DBT en DMF DBT en <i>n</i> -dodecano	7.06 mg DBT reducido/(h•L) ^a 7.22 mg DBT reducido/(h•L) ^a

^a El producto, Bifenilo (BP), no se cuantificó en estos experimentos y por consiguiente las velocidades son informadas en relación a la desaparición del sustrato DBT.

El hecho que el microorganismo o biocatalizador no resista los campos eléctricos depende de varios factores, como la relación voltaje/distancia (kV/cm), las características de la fuente generadora de alto voltaje (frecuencia, capacitor, resistencia, etc), entre otros. De hecho la técnica de electroporación (perforación eléctrica) manipula estas variables para realizar perforaciones o poros en las membranas celulares de microorganismos con la finalidad de introducir DNA o RNA. La membrana se restaura por ella misma después de unos segundos, minutos o días después de haber sido tratada eléctricamente.

1.5.4 Comparación entre Hidrodesulfuración, Biodesulfuración y Electrobiodesulfuración

Al comparar los tres procesos para la remoción de azufre en la industria petrolera, observamos que la Hidrodesulfuración (HDS) se lleva a cabo en condiciones severas en un reactor de lecho empacado, la Biodesulfuración (BDS) opera bajo condiciones suaves y emplea un reactor de agitación mecánico, y la Electrobiodesulfuración (EBDS) trabaja bajo las mismas condiciones de la

BDS, pero emplea un reactor electroquímico; siendo este aún más económico que los dos anteriores. En la TABLA 1.5 se hace mención de las diferencias más importantes entre los tres procesos.

TABLA 1.7.
Comparación entre HDS, BDS y EBDS.

	HDS	BDS	EBDS
Presión [atm]	54.75	1	1
Temperatura [°C]	350	30-35	30-35
Catalizador o agente biológico	Níquel/Molibdeno Cobalto/Molibdeno	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> entre otros	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> entre otros
Tipo de reactor	Lecho empacado	Agitación mecánica	Electroquímico
Diámetro de la gota en la emulsión	-----	100-200 micras	< 5 micras
Energía	-----	100-1000 veces más que en EBDS	2.4 W/L
Aplicaciones	Gasolinas, naftas, combustóleo, diesel y gasóleo Elimina metales, tioles, tiofenoles	Gasolina, diesel, naftas, combustóleo. Elimina compuestos recalcitrantes	Gasolina, diesel, naftas, combustóleo. Elimina compuestos recalcitrantes Proceso de desalación. Extracción de líquidos

La reconversión de refinerías para procesar crudos con mayor contenido de azufre (65 % Maya y 35 % Itsmo) lleva consigo una modificación substancial en muchas de sus plantas, sobre todo en aquellas plantas que tienen que ver con el manejo de azufre, como las hidrodesulfuradoras, las endulzadoras y plantas Claus. Resulta de interés para el sector energético contar con alternativas tecnológicas diferentes a los procesos que actualmente se manejan en Pemex para hidrodesulfurar, principalmente a condiciones severas como la hidrodesulfuración profunda, en donde la demanda energética y las condiciones de los equipos son la consecuencia de las condiciones severas del proceso. Es aquí donde la biodesulfuración (BDS) encuentra un nicho que puede ser aprovechado siempre y cuando se adapte a las condiciones del esquema de refinación [4]. No obstante, el proceso de biodesulfuración tiene limitaciones significantes, ya que la hidrodesulfuración también elimina nitrógeno y metales. En consecuencia, no podría pensarse en una completa sustitución de la HDS por la BDS, mas bien debe aprovecharse el potencial de cada una para tratar de complementarse y buscar estrategias adecuadas para la obtención de combustibles bajos en azufre.

Capítulo 2

EMULSIONES

Emulsiones

En la industria del petróleo, ocurre un mezclado de agua y petróleo crudo en el paso de la producción y transportación. La agitación causada por bombas y válvulas pueden mezclar las fases y formar una emulsión estable, dependiendo principalmente el tipo de emulsión final (o/w ó w/o) del estabilizador presente. Existen muchos caminos para realizar la extracción de agua del petróleo crudo, e.g., por empleo de gravedad, técnicas de tratamiento con calor, adición de emulsificadores, o aplicación de campos eléctricos.

Uno de los factores importantes para incrementar el tiempo de contacto entre el microorganismo y la fase orgánica es la producción de una gran área superficial para obtener una buena transferencia de masa, siendo en este caso la transferencia de los compuestos de azufre presentes en la fase orgánica. Para lograr estos fines, se requiere formar una emulsión (w/o). Existen varios métodos para emulsificar y también para coalescer; dentro de ellos (como ya lo hemos mencionado) está la aplicación de campos eléctricos, en el cual nos enfocaremos.

En este capítulo se tratarán de manera general los métodos de formación de emulsiones para conocer los factores de los que depende una emulsión (w/o). Posteriormente se enfocará la atención sobre el método eléctrico y los principales fenómenos asociados a él. Finalmente se mencionarán algunos métodos de caracterización de emulsiones.

2.1. Métodos de emulsificación

Existen algunos métodos comunes de agitación como lo son, el *mecánico* o tanque agitado, el *neumático* (como el Waldhof, columna burbujeadora, y air-lift)[¹], el *electroquímico*, entre otros y que en algunos casos promueven la emulsión.

2.1.1. Mecánico

Emplea energía mecánica para realizar el movimiento de los impulsores o agitadores mediante una flecha, la cual es el eje que transmite el movimiento del motor. Existen diferentes patrones de flujo que se pueden obtener en un tanque agitado, dependiendo del tipo de impulsor utilizado y de si se usan *baffles* para evitar el vórtice.

Es el más utilizado a escala industrial, es un tanque cilíndrico que se construye generalmente de acero inoxidable o de vidrio (nivel laboratorio), y que tiene la doble ventaja de bajo costo capital y bajos costos de operación. La relación altura a diámetro del recipiente puede variar entre 2:1 y 6:1 dependiendo en gran medida de la cantidad de calor que será eliminado. El agitador puede ser accionado desde la parte superior o desde la parte inferior.

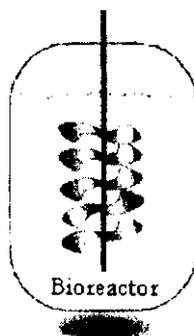


Fig.2.1. Reactor de agitación mecánica.

El sistema de agitación mecánica está equipado con los siguientes aditamentos: uno o varios impulsores (agitadores) que con ellos se espera tener un tanque idealmente agitado. La flecha, es el eje de los impulsores y que transmite el movimiento del motor. El motor con reductor de velocidad que reduce la velocidad e incrementa el torque o la resistencia de al giro para proporcionar las condiciones de agitación requeridas. Baffles, generalmente son cuatro mamparas que evitan la formación del vórtice debido al movimiento de los impulsores y mejoran la turbulencia del sistema. El sello mecánico es el responsable de mantener el aislamiento del medio interno con el exterior. Su geometría ha sido la única usada a escala industrial en cultivos de alta viscosidad (para la producción de biopolímeros y cultivos de hongos filamentosos).[²]

¹ Quintero R.R. (1981), *Ingeniería Bioquímica: Teoría y aplicaciones*, Alhambra, México. 332 p.

² Ramírez J. E., *Integración del Proceso de Biodesulfuración a la Refinación de Fracciones de Petróleo*, Tesis profesional, ULSA, 1999.

2.1.2. Neumático

La agitación por medio de burbujas de aire o de gas, que pasan por un líquido, no es mucho más eficiente que la agitación mecánica, a menos que se usen volúmenes muy grandes de gas. Una modificación de este sistema que consiste en inyectar vapor fluente en un tanque, suele ser mucho más eficaz en virtud de la condensación de vapor y de efecto consiguiente de formación de cavidad o "efecto de martillo de vapor". El uso de aire o vapor es más práctico en sistemas de poca viscosidad. [3]

En bioreactores neumáticos la cantidad de aire necesario para la reacción biológica usualmente es suficiente para actuar como la única fuente de agitación. El aire del proceso se introduce en el fondo del tubo ascendente, en donde la flotación de las burbujas ejerce una fuerza de arrastre sobre el fluido circundante que guía el medio por el tubo. En la parte superior, la mayoría de las burbujas coalescen y solamente una pequeña porción es transportada hacia el tubo de descenso, de manera que en esta región hay solo un aporte mínimo de oxígeno y poco arrastre hacia arriba. Las ventajas principales de estos reactores comparado con los de tanque agitado son los bajos esfuerzos de corte, requerimientos de energía relativamente bajos y construcción más simple, ya que no se necesitan sellos ascépticos alrededor de la flecha del agitador. Las desventajas principales, particularmente a gran escala, son los altos costos de capital, dificultad de esterilización y mayores costos de energía.

Ejemplos de dichos biorreactores son la columna burbujeadora y el tipo *air-lift* (Fig.2.2.) en los cuales el tubo de descenso está formado por un tubo de aspiración dentro de un reactor cilíndrico o por medio de un tubo externo que conecta el fondo con la cabeza de la columna. La presencia del tubo de aspiración dentro del reactor de elevación con aire (*air-lift*) estabiliza los patrones de circulación del líquido y aumenta el área interfacial entre el gas y el líquido. Siempre que el flujo debido a la convección exceda el retomezclado, se mantiene la característica básica del "loop". Sin embargo, tan pronto como no se cumpla este requerimiento básico, el sistema debe considerarse como una columna de burbujas con retroalimentación y no un sistema de "loop".

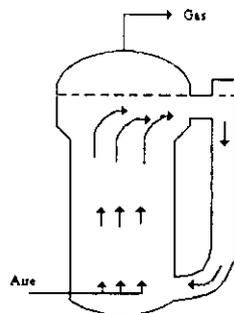


Fig. 2:2. Reactor tipo *air-lift*.

³ Kirk-Othmer *Enciclopedia de tecnología química*, Vol. IV, Hispano-Americana, Méx., 1962

2.1.3. Eléctrico

La electricidad puede promover separaciones de componentes en mezclas, ya sea por el incremento de otras fuerzas o por el uso primario de ella misma. En un número importante de procesos se emplea el manejo de la fuerza eléctrica combinado con fuerzas químicas para realizar un sinergismo extremadamente benéfico^[4]. Actualmente, muchos aparatos de electro-separación ya han sido empleados industrialmente como lo son los precipitadores electrostáticos, celdas de electrodiálisis, unidades de electroforesis, el manejo de desaladoras eléctricas, remediación electrocinética, extracción de solventes y filtración dieléctrica

El empleo directo de energía eléctrica ya sea generado por una fuente de corriente alterna (c.a) o corriente directa (c.d) ofrece varias ventajas: Primero, una fuente de energía eléctrica interacciona selectivamente con la interfase y en menor grado con la masa. Esto puede incrementar la razón de calor o transferencia de masa a través de la interfase. Segundo, un campo sobrepuesto ejerce fuerzas en un cuerpo eléctrico el cual contribuye a la existencia de fuerza de gravedad, la que puede ser empleada para una levitación o una estabilización de la fase dispersada. Por último, debido a la naturaleza reversible de la tensión eléctrica, el trabajo realizado por las fuerzas eléctricas es no disipativo.^[5]

A pesar de estas ventajas, se conoce poco acerca del mecanismo del proceso eléctrico o de los parámetros importantes del campo o del sistema responsable de este efecto. Sin embargo, en este capítulo se plantean algunos de los principios teóricos para poder entender un poco los motivos a los que se debe este fenómeno.

2.2 Termodinámica de Fluidos en un Campo Eléctrico

Un campo eléctrico penetra dentro de un fluido dieléctrico y la energía de campo contribuye a la energía interna del sistema. Esta interacción tiene un gran efecto en las propiedades termodinámicas de un dieléctrico y esto lleva a los cambios en el estado de equilibrio.

La realización del contacto líquido-líquido agitado depende de su hidrodinámica la cual es controlada por tres mecanismos: *rompimiento*, *movimiento* y *coalescencia* de las gotas. El campo eléctrico tiene influencia sobre estos tres mecanismos, por lo que puede⁶:

- Desintegrar las gotas por dispersión electrostática a intensidades suficientes;
- Aumentar o disminuir la velocidad debido a las fuerzas eléctricas adicionales;

⁴ Byers C. & Amarnath A., (1995), *Chemical Engineering Progress*, **February**, 63-69.

⁵ Ptasiński, K.J. & Kerkhof, P.J. (1992), *Separation Sci. Technol.* **27**, 995-1021.

⁶ Martin, L., Vignet, P., Fombarlet, C., & Lancelot, F. (1983), *Separation Sci. Technol.* **18**, 1455-1471.

- Promover la coalescencia, bajo ciertas condiciones por el cambio de las interacciones de las gotas.

Esto también modifica el coeficiente de transferencia de masa debido a la turbulencia inducida cerca de la interfase de la gota.

2.2.1. Equilibrios de Fase en Sistemas Polarizados

El criterio de equilibrio en sistemas electromagnéticos en términos de propiedades extensivas son las mismas que aquellas en termodinámica clásica; por ejemplo, un sistema aislado de energía y volumen constante puede llegar al equilibrio dictado por la entropía máxima. Un análisis de condiciones del equilibrio en sistemas multifásicos en términos de propiedades intensivas muestra que el criterio de equilibrio para la transferencia de calor y transferencia de especies entre las fases permanece sin cambios en la presencia de un campo. Sucede lo contrario en el criterio de equilibrio mecánico, donde es alterada la usual igualdad de presión en las fases. La condición de equilibrio térmico significa igual temperatura en todas las fases y la condición de equilibrio químico significa igual valor de potenciales químicos para cada sustancia en todas las fases. Sin embargo, el potencial químico en sistemas electromagnéticos también depende del campo eléctrico y entonces la presencia de un campo eléctrico podría cambiar los coeficientes de actividad de algunas especies.

La presencia de un campo eléctrico disminuye la presión termodinámica en el líquido el cual puede caer debajo de la presión de vapor, lo cual nos lleva al fenómeno llamado "cavitación eléctrica". Efectos similares son manifestados en la interfase entre un líquido conductor y una atmósfera no polarizable.

2.2.2 Generación de Área Superficial Empleando Campos Eléctricos

Los sistemas de dispersión son comúnmente empleados para incrementar el área interfacial e incrementar los cocientes de calor y transferencia de masa entre una o más fases.

La mayoría de los estudios en la generación de área superficial ha sido dedicado a sistemas compuestos de gotas eléctricamente conductoras en líquidos aislantes. Colocando una gota esférica conductora rodeada de una fase continua no conductora en un campo eléctrico puede causar un desarrollo de tensión en la gota. Cuando la fuerza del campo es incrementada, la gota comienza a deformarse en un elipsoide donde el eje principal es paralelo a las líneas del campo eléctrico (Fig. 2.34). Si se suministra una fuerza de campo eléctrico suficiente, la gota comenzará a ser inestable y a desintegrarse dentro de un gran número de pequeñas gotas. El mismo efecto ocurre cuando se

emplea un campo eléctrico de pulso. La deformación de la gota ocurre solo cuando el campo es aplicado y regresa a la forma esférica cuando ya no hay campo eléctrico.[7]

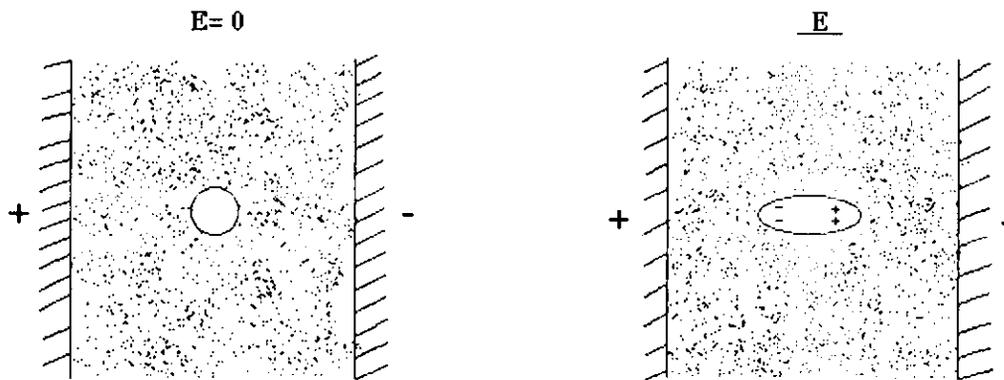


FIG. 2.3.. Deformación de la gota en un campo eléctrico.

La excentricidad del elipsoide es una función creciente del número de Weber electrostático:

$$W_e = \frac{\epsilon E^2 d}{\sigma}$$

Al valor crítico de $W_e = 0.420$, el punto de inestabilidad es alcanzado y la gota original es desintegrada dentro de un número de gotas pequeñas.

Otra clase de desintegración electrostática puede ocurrir cuando una gota adquiere carga, por ejemplo, contactando un electrodo cargado. Rayleigh observó que una gota cargada comienza a ser inestable si la carga de la gota excede $Q > 8\pi \sqrt{\epsilon_0 \sigma R^3}$ (MKSA), entonces expulsa algunas gotitas cargadas.

La FIG. 2.4. muestra claramente dos técnicas eléctricas diferentes que han sido estudiadas para crear una gran área de superficie interfacial en sistemas líquido-líquido. El balance de las fuerzas durante la formación de las gotas es suministrado por la tensión interfacial, gravitacional, y fuerzas electrostáticas. Si la fuerza del campo eléctrico es baja, actúan las fuerzas electrostáticas y gravitacionales en la misma dirección, se forman simples gotas de volumen pequeño en comparación con la condición cuando no existe algún campo. A grandes fuerzas de campo eléctrico, la tensión eléctrica puede dominar y el régimen de discretas gotas cambia a un régimen de dispersión y se produce una corriente de gotas muy pequeñas.

⁷ Scott, T.C. & Sisson, W.G. (1988), *Separation Sci. Technol.*, **23**, 1541-1550.

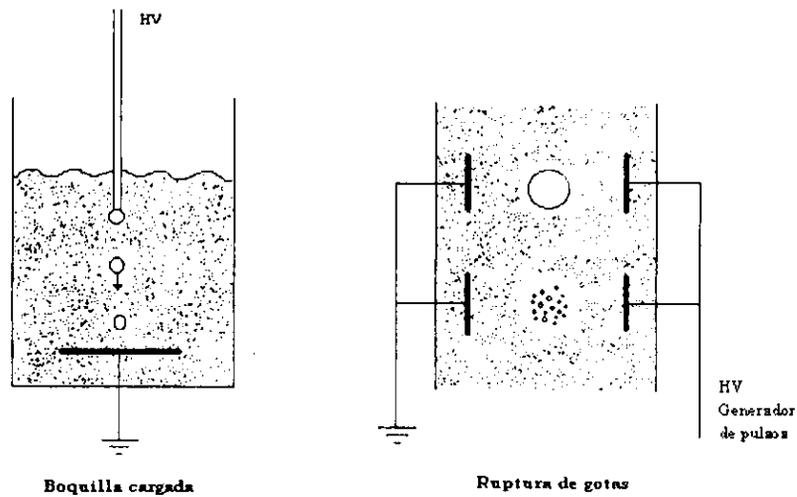


FIG. 2.4. Generación de área superficial en un campo eléctrico.

Una segunda ruta de dispersión eléctrica es el empleo directo de fuertes tensiones eléctricas para romper la interfase líquido-líquido. El más eficiente es un campo eléctrico de pulsos de alta intensidad, el cual permite la formación de un área interfacial muy grande. Esto significa la ruptura de las gotas en otras extremadamente pequeñas de aproximadamente $5\mu\text{m}$ (ver FIG. 2.4.).

Otra ruta para una dispersión directa electrodinámica esta basada en la inestabilidad inducida por el campo eléctrico en la interfase líquido-líquido.

La energía suministrada en la técnica eléctrica se estima que es alrededor del 1% de aquella requerida cuando se emplea la agitación mecánica para producir gotas o burbujas del mismo tamaño.

2.2.3. Transferencia de Masa en un Campo Eléctrico

Muchos procesos de separación como la extracción de solventes, absorción gas-líquido, o destilación líquido-vapor involucran un contacto entre la fase dispersada en la forma de gotas o burbujas y un fluido de fase continua. El cociente de transferencia de masa en estos sistemas es proporcional al área de superficie interfacial y sobre todo al coeficiente de transferencia de masa.

Se han realizado estudios teóricos y experimentales basados en la transferencia de masa, donde muchos de los resultados experimentales demostraron que se podía lograr un aumento significativo en la velocidad de transferencia empleando campos eléctricos; típicamente el aumento es de un

factor de 2 a 6-10 comparado con el caso donde no se usa campo eléctrico^[8]. Por ejemplo, SCOTT^[9] diseñó el sistema emulsión-contactador de fase (EPC) el cual emplea campos eléctricos de alta intensidad para dispersar y coalescer líquidos conductores (acuosos) dentro de líquidos no conductores (orgánicos) y obtuvo una transferencia de masa mayor en magnitud a las anteriormente desarrolladas. Un sistema piloto del EPC ha operado a un índice específico por sobre de $1 \text{ gal/ft}^2/\text{min}$, el cual es del mismo orden en magnitud del sistema industrial ($0.5-10 \text{ gal/ft}^2/\text{min}$)^[10].

Generalmente se conoce que la velocidad específica de la transferencia de masa depende de las propiedades fisicoquímicas del sistema, así como también del estado hidrodinámico del límite de contacto entre las dos fases. Algunos análisis teóricos sugieren que el mejoramiento de transferencia de masa es debido principalmente a la producción de un alto grado de turbulencia dentro del fluido y alrededor la fase dispersa como resultado de las interacciones entre el campo y la interfase; esto es considerando que las propiedades fisicoquímicas del sistema probablemente no cambian por el campo eléctrico.

Se proponen diferentes mecanismos que operan la turbulencia interfacial en un sistema disperso en la presencia de un campo eléctrico:

Altas velocidades de gotas terminales resultado de las fuerzas eléctricas de atracción que ejercen sobre las gotas en dirección del movimiento.

Generación del manejo eléctrico del fluido circulante en la vecindad de la interfase.

Alteración del perfil de velocidad dentro y alrededor de gotas individuales debido a las oscilaciones por pulsos de campos eléctricos.

Tensión interfacial inducida en la superficie de fluidos debido a la presencia de cargas eléctricas.

Todo acerca de mecanismos puede ser explicado basándose en el desarrollo de cargas eléctricas en dispersiones de líquidos. Muchos líquidos son caracterizados por un tiempo de relajación que es la razón de la permitividad eléctrica a la conductividad. Sin embargo, las cargas presentes inicialmente en la masa de una fase continua líquida pueden ser transportadas rápidamente a una interfase de la

⁸ Martin, L., Vignet, P., Fombarlet, C., & Lancelot, F. (1983), *Separation Sci. Technol.* **18**, 1455-1471.

⁹ Scott, T.C., DePaoli, D.W., & Sisson, W.G. (1994), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1237-1244.

¹⁰ Byers, C.H. & Ammi, A. (1995), *Chem. Eng. Prog.* **91**, 63-69.

fase dispersa, donde la conductividad y permitividad eléctrica son discontinuas. Esto dará como resultado un acumulamiento de carga permanente entre la interfase gota/fase continua.

El primer mecanismo que opera en un campo eléctrico de Corriente Directa, donde el movimiento causado por la fuerza de Coulomb es opuesto a la forma y fuerzas de resistencia de viscosidad. Puede observarse que el resultado de la velocidad terminal del goteo puede exceder dos veces más que el de una gota no cargada del mismo tamaño. El movimiento circular en la vecindad de la interfase es debido a que el segundo mecanismo actúa uniforme como si fuera una gota estancada. El tratamiento nuevo tiene ilustrado que un campo uniforme que está actuando sobre una distribución de carga produce también tensión en la superficie de la gota. La tensión normal es debida a la elongación de la gota, mientras que la tensión tangencial genera un movimiento circulatorio. El fluido puede incrementar significativamente la velocidad de transferencia de masa entre la "gota estancada" y la fase continua.

SAWISTOWSKI y BANCZYK obtuvieron un incremento mayor de diez veces del coeficiente de transferencia de masa para un sistema de dos componentes durante un fluido laminar horizontal de las fases y una intensidad de campo eléctrico de 1kV/cm; observaron la formación de una turbulencia adicional cerca de la interfase, lo cual supusieron que probablemente era causado por las fuerzas electrodinámicas que actúan en el líquido dentro del campo eléctrico [11].

En el caso del traslado de las gotas, se incrementa la velocidad de la transferencia de masa debido a las oscilaciones inducidas por el campo eléctrico. La fuerza de las oscilaciones de las gotas se ha visto que incrementan la velocidad de transferencia de masa de un 30 a 40% y la velocidad del calor de transferencia directo entre un 200 a 300%. Análisis teóricos basados en la técnica de visualización de fluido han observado que las oscilaciones inducidas alteran el movimiento del fluido dentro y alrededor de las gotas, y la velocidad resultante puede ser modelada por la adición vectorial de un fluido circulatorio HADAMARD-RYBCZYNSKI y un movimiento oscilatorio causado por el cambio de la forma elipsoide de la gota.

Durante la dispersión de las gotas en un campo eléctrico, las gotas comienzan a ser cargadas eléctricamente. Un efecto adicional al incremento de la razón del coeficiente de transferencia de masa es un incremento en la turbidez del sistema, causado por la dispersión.

La siguiente correlación [12] obtiene los coeficientes de transferencia de masa en la fase continua:

$$\frac{\beta_c}{\beta_{c0}} = \left[1 + 470 \left(\frac{f\epsilon_c}{\gamma_c} \right)^{0.3} \left(\frac{\epsilon_c E^2}{\Delta\rho g d_k} \right)^{3.7} \right]^{0.125}$$

¹¹ Kowalski, W. & Ziolkowski, Z., (1981), *Int. Chem. Eng.* **21**, 323-327.

¹² Kowalski, W. & Ziolkowski, Z., (1981), *Int. Chem. Eng.* **21**, 323-327.

Donde β_{c0} es el coeficiente de transferencia de masa para gotas que caen libremente sin campo eléctrico; los números adimensionales $\varepsilon_c E^2/\Delta\rho gd$ expresan la razón de fuerzas electrostáticas en fuerza de gravedad.

Lo último mencionado acerca de los mecanismos puede ser atribuido a la variación local en la densidad de cargas eléctricas en la superficie, lo cual da variaciones locales en la tensión interfacial efectiva y puede llevarnos a una tensión interfacial inducida en la superficie del fluido e incrementar la velocidad de transferencia de masa.

Es característico del proceso de transferencia de masa que en un campo eléctrico la resistencia de los sistemas a la transferencia de masa sea atribuida a la fase continua lográndose un máximo en la razón de transferencia a un cierto fluido óptimo de la fase dispersa.

2.2.4. Coalescencia Eléctrica

El problema de la eliminación efectiva de las gotas acuosas dispersadas en otra fase es importante para muchos procesos industriales. Un inconveniente importante en la separación de las fases en un separador que se basa en el principio de la fuerza de gravedad, es su largo tamaño y un gran costo de capital.

De los muchos y diferentes mejoramientos propuestos para la separación de las fases (aditivos, centrifugas, etc.) la aplicación de un campo eléctrico parece ser la más prometedora. La coalescencia eléctrica ha sido empleada exitosamente durante muchos años en la industria petrolera para la eliminación de agua en el proceso de desalación del petróleo crudo, así como también en el proceso de extracción de líquidos en membrana (donde el rompimiento de una emulsión líquida es un paso clave en esta tecnología), y en la separación de dos fases líquidas formadas como producto de reacción en una síntesis.

La base principal de coalescencia inducida eléctricamente es que el campo eléctrico extiende las gotas de la fase dispersa. Después de este paso inicial, la fase acuosa por gravedad se coloca en la parte inferior; observándose importantes factores en la coalición inducida eléctricamente como lo son las propiedades eléctricas de las fases continua y dispersa, el volumen de la fracción de la fase dispersa, la conductividad, tamaño de la distribución de las gotas dispersadas, la geometría del electrodo, la intensidad del campo eléctrico, la naturaleza del campo eléctrico (corriente continua o alterna, uniforme o no uniforme), etc.^[13]. HARRIS T., SCOTT C., Y BYERS [14] crearon un método de electrospray en el que realizan una dispersión de microgotas de una fase acuosa dentro de una fase orgánica formando una emulsión (w/o). LIZAMA M., SCOTT C. Y SCOTT D^[15]., dieron a conocer un

¹³ Fordedal H., Nodland E., Sjöblom J. & Kvalheim O., *Journal of Colloid and Interface Science* 173, 396-405 (1995).

¹⁴ Patente 5,122,360 6/1992 Harris et al. 423/592.

¹⁵ Patente 5,458,752 10/1995 Lizama et al. 204/186

método modificado al de HARRIS para realizar emulsiones empleando un bioreactor bifásico electrostático.

Una desemulsificación eficiente puede lograrse con campos de Corriente Directa, particularmente con pulsos, y más comúnmente con campos eléctricos de Corriente Alterna. A pesar de una aplicación relativamente grande, el mecanismo de coalescencia eléctrica se ha comprendido muy poco debido a la complejidad de los fenómenos eléctricos e hidrodinámicos. Todos los procesos de separación líquido-líquido proceden en tres estados: Durante el primer estado, pequeñas gotas coalescen y crecen a otras más grandes las cuales se agrupan en el siguiente estado. El estado final involucra la coalescencia de gotas grandes con la fase continua. La presencia de un campo eléctrico probablemente promueve todos los estados; sin embargo, la vía por la que esto ocurre permanece en duda.

Se propuso un incremento en el número de colisiones al azar como un mecanismo dominante en sistemas con una fase continua de baja conductividad donde las gotas con cargas estables viajan entre los electrodos, colisionan con cada uno y coalescen.

Para desarrollar un concepto del sistema de extracción de solvente que comprende el campo eléctrico/fenómeno de estabilidad de gotas, uno debe primeramente dirigirse a algunos resultados importantes concernientes a las propiedades de la emulsión formada por algunas de las técnicas empleadas para el rompimiento de las gotas. Cuatro características pueden ser críticas para operaciones eficientes de transferencia de masa [16]:

1. Promedio del tamaño de la gota
2. Tamaño de distribución
3. Suministro de energía vs sistemas tradicionales y,
4. Control de la separación de fases para un proceso continuo.

KOWALSKI Y ZIOLKOWSKI [17] obtuvieron la siguiente correlación para conocer el diámetro de la gota d_{dr} :

$$\frac{\epsilon_c E^2 d_k}{\sigma} = 6.25\Phi + 0.177 \left(\frac{f\epsilon_c}{\gamma_c} \right)^{-0.058}$$

Siguiendo esta correlación, la razón del volumen de la fase dispersa en el volumen total de la fase (Φ) ejerce una gran influencia en el tamaño promedio de la gota. Esto resulta del incremento de la razón de coalescencia de las gotas así como de la cantidad de fase dispersa por unidad de volumen.

¹⁶ Scott, T.C. & Wham, R.M. (1989), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 94-97.

¹⁷ Kowalski, W. & Ziolkowski, Z., (1981), *Int. Chem. Eng.* **21**, 323-327.

2.2.5. Electro-Separación

La electricidad y los campos eléctricos tienen fuertes efectos en fluidos y sus variadas formas. Se han clasificado cuatro tipos de interacciones.[¹⁸]

2.2.5.1. Fenómeno de corriente

En estas separaciones, la corriente es llevada por las especies a separar y entonces las especies son movidas a través de un medio como una membrana o una fase fluida. Esta es el área clásica de electro-separaciones. Se incluyen las técnicas tales como electroforesis, electrodiálisis y electrólisis. Un área activa particularmente en la actualidad es la remediación electrocinética.

2.2.5.2. Separaciones usando campo eléctrico

Una gran variedad de unidades incluyendo un separador magnético de alto gradiente (HGMS), filtros dieléctricos (DF), coalescedores eléctricos y fracciones de campo fluido, son manejadas por campos. Las subdivisiones por el tipo de campo (eléctrico, magnético, microondas y otros) probablemente podrían darse. Algunas tecnologías como los coalescedores eléctricos han presentado un considerable desarrollo, al igual que otros como HGMS y DF que continúan en desarrollo pero parecen ser prometedores.

2.2.5.3. Incremento de transporte

Como ya se ha mencionado, la electricidad también puede incrementar otras fuerzas conductoras. Sistemas multifásicos como los encontrados en destilación, absorción y extracción de solventes son afectados hidrodinámicamente por la aplicación de intensos campos eléctricos. Ambos, la convección y la creación de interfase son resultados importantes de la interacción de campos eléctricos con cada sistema. Algunos ejemplos típicos son el contactador de fases de emulsión (EPC), el cual también es un extractor de solventes, el reactor de dispersión eléctrico y los electro-atomizadores.

2.2.5.4. Estabilización del fluido del campo

Un campo eléctrico o magnético aplicado puede estabilizar el movimiento de un campo fluido, y por lo tanto promueve la separación. En esta categoría se observa que el lecho es estabilizado

¹⁸ Byers C. & Amarnath A., (1995), *Chemical Engineering Progress*. February, 63-69.

magnética o eléctricamente particularmente en operaciones de lecho empacado. Aún no se encuentra desarrollada esta técnica completamente.

Algunos ejemplos del rol que juega el potencial en varias tecnologías de electro-saparaciones se presentan a continuación.

2.3. Fenómenos Electrocinéticos

La carga existente en la superficie de las partículas es la causa de la formación de la doble capa que, en presencia de un campo eléctrico o de un campo gravitatorio, produce los *fenómenos electrocinéticos*¹⁹.

Se llaman, en general, fenómenos electrocinéticos los fenómenos que se producen cuando se fracciona el sistema formado por la partícula y el medio de dispersión, entre la parte fija y la parte móvil de la doble capa que rodea una superficie, esto es, cuando un campo eléctrico aplicado produce transporte de la fase dispersa o del medio de dispersión o cuando surge un campo eléctrico como resultado del transporte de una fase respecto a la otra. Se conocen cuatro tipos de fenómenos electrocinéticos, los cuales se pueden clasificar como sigue

FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS.

Nombre	Fenómeno	Causa
Electroósmosis	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diagrama poroso; movimiento en un tubo capilar.	f.e.m. aplicada
Electroforesis	Movimiento de las partículas del sol respecto del líquido	f.e.m. aplicada
Potencial cinético (inverso de electroósmosis)	f.e.m. producida	Movimiento del líquido respecto de las partículas fijas en un diagrama poroso; movimiento en un tubo capilar.
Potencial de sedimentación (inverso de electroforesis)	f.e.m. producida	Movimiento de las partículas respecto del líquido.

La explicación de estos fenómenos se basa en las ideas de Quincke (1861), quien con Wiedemann (1852) investigó la electroósmosis descubierta por Reuss (1809). A continuación se presentan una mayor explicación únicamente de los dos primeros fenómenos electrocinéticos, la electroósmosis y la electroforesis.

¹⁹ Toral, María Teresa, *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, URMO, España, 1973.

2.3.1. Electroósmosis

Los fenómenos electrocinéticos son fenómenos en superficies cargadas y su interpretación está basada en la estructura de la doble capa eléctrica. La teoría elemental de estos fenómenos siguiendo las ideas de Quincke se puede resumir de la siguiente forma:

Según observamos en la FIG. 2.5, si el líquido adyacente a las paredes de un capilar tiene carga en exceso, compensada por un exceso correspondiente de la carga opuesta en la pared, al aplicar a lo largo del capilar un campo eléctrico, surgirá una fuerza que tenderá a desplazar las cargas del líquido (y con ellas el propio líquido) dentro del capilar respecto de sus paredes, con el consiguiente efecto de *electroósmosis*.

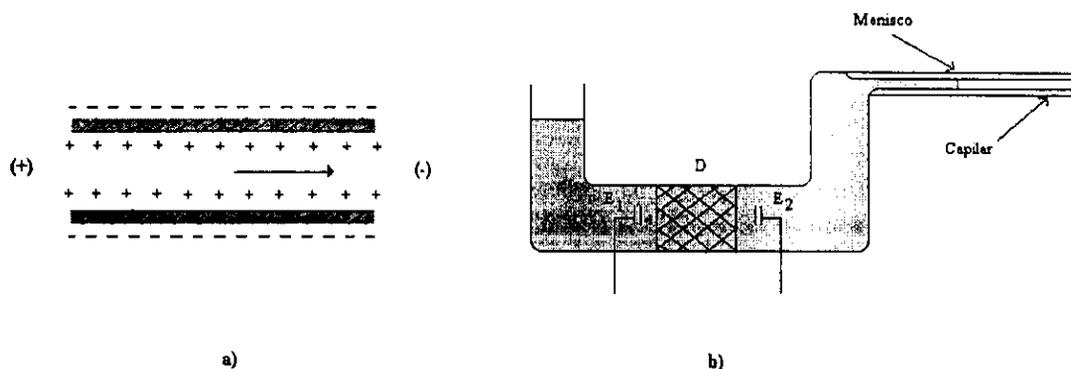


FIG. 2.5 (a) Doble capa eléctrica en las paredes de un capilar.
(b) Aparato para el estudio de electroósmosis.

En cambio, si se obliga a líquido a fluir por el capilar, por aplicación de una diferencia de presión entre los dos extremos del mismo, las cargas del líquido serán desplazadas a lo largo del capilar y darán origen al fenómeno inverso, *potencial cinético*.

La existencia de carga en la superficie de las partículas coloidales respecto de la fase líquida, hará que, al aplicar un campo eléctrico, estas partículas emigren a su polo respectivo y se produce el fenómeno de *electroforesis*. Y si sedimentan las partículas cargadas, esta sedimentación irá acompañada de transporte de su carga en la dirección de sedimentación, lo que dará origen a una corriente de sedimentación de convección y al campo eléctrico correspondiente, el llamado *potencial de sedimentación*.

Tomando como base las ideas de Quincke, Helmholtz (1879) desarrolló una teoría cuantitativa de los fenómenos electrocinéticos de la "primera clase" (electroósmosis y electroforesis) y Smoluchowski adaptó esta teoría a los fenómenos de "segunda clase" (potencial cinético y potencial de sedimentación). Aunque Helmholtz tuvo en cuenta en sus cálculos la existencia de la doble capa (ver FIG. 3.7), sus resultados finales se simplifican a suponer que la doble capa es muy delgada y, tomando esta simplificación desde el principio, Perrin (1904) estableció un método muy sencillo con el cual llegó a los mismos resultados.

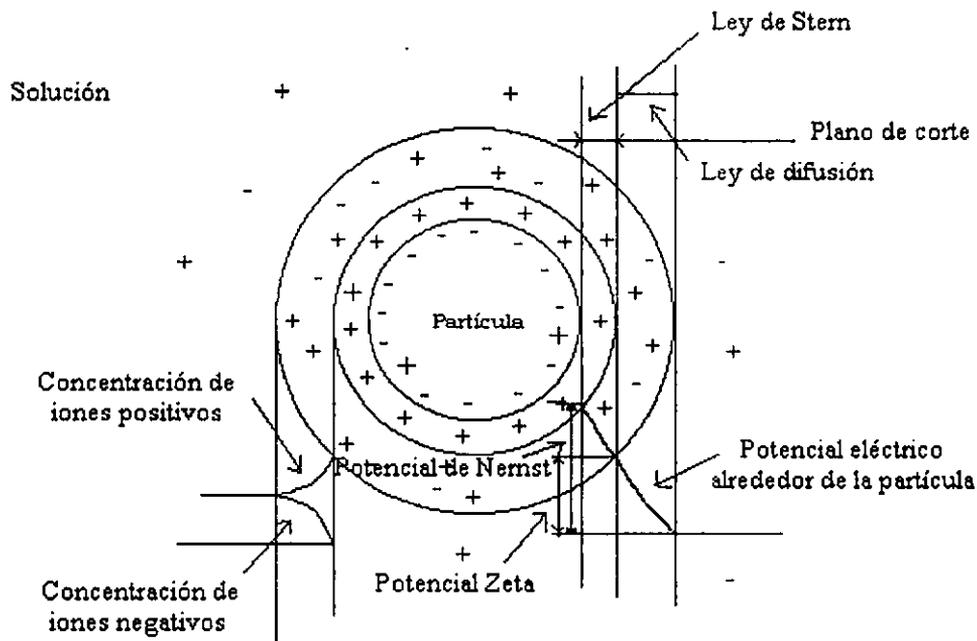


FIG. 26 Representación esquemática de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula.

2.3.2. Electroforesis

Se observan fenómenos electrocinéticos cuando dos fases se mueven relativamente uno con respecto al otro bajo la influencia de un campo eléctrico. La electroforesis describe el movimiento de las gotas o partículas cargadas dentro de un campo eléctrico.

Debido a que una delgada capa del líquido se adhiere a la superficie de la gota o de la partícula, tenemos que el plano de corte es localizado en cualquier lugar del líquido. El potencial en el plano del corte es llamado el electrocinético o potencial zeta, ζ . En el mecanismo de la electroforesis se puede suponer que la fase sólida o líquida se ha roto en partículas diminutas, del tamaño comprendido en el intervalo del tamaño coloidal y que la fase líquida ha quedado estacionaria, mientras que las partículas, a causa de su pequeño tamaño gran movilidad, son las que se desplazan bajo la acción del campo eléctrico.

La velocidad de migración u o *movilidad electroforética* depende de las dimensiones de la partícula y la atmósfera del contraión que la rodea. HUCKEL, SMOLUCHOWSKI y HENRY estudiaron el fenómeno y tuvieron en cuenta la forma de la doble capa, que puede ser descrita por la magnitud adimensional κa , siendo κ la inversa del espesor de la doble capa y a la razón entre el radio de curvatura y el

espesor de la doble capa. Cuando λa es pequeña, la partícula cargada puede considerarse como una carga puntiforme; cuando es grande, la doble capa es prácticamente plana y puede tratarse como tal.

$\lambda a \ll 1$: Pequeñas partículas con una gran capa de difusión iónica.

$$u = 2\varepsilon\varepsilon_0\zeta E / (3\eta_0) \quad (\text{Ecuación de Hückel})$$

$\lambda a \gg 1$: Grandes partículas con una capa de difusión iónica mucho más pequeña que el radio de la partícula.

$$u = \varepsilon\varepsilon_0\zeta E / \eta_0 \quad (\text{Ecuación de Smoluchowski})$$

$\lambda a \approx 1$:

$$u = 2\varepsilon\varepsilon_0\zeta E / 3\eta_0 f(\lambda a) \quad (\text{Ecuación de Henry})$$

Donde ε es la constante dieléctrica relativa, $\varepsilon_0 = 8.859 \times 10^{-12} \text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$, E es la fuerza del campo eléctrico aplicado y η_0 es la viscosidad del medio de dispersión.

Correcciones a estas ecuaciones pueden realizarse para medir las interacciones entre partícula-partícula en dispersiones que contienen más del 5% en peso de partículas sólidas. En cada dispersión la movilidad de las partículas es reducida, y también pueden obtenerse pequeños potenciales zeta sin las correcciones. Sin embargo las correcciones son necesarias para retracción y relajación electroforética.

Cuando los contraiones con sus capas de hidratación tienden a moverse en dirección opuesta a las partículas, el movimiento de las partículas es retardada. Además, la doble capa puede ser constantemente restaurada enfrente de la partícula y dispersada detrás de la partícula. Esta restauración toma un tiempo finito (relajación). La doble capa es entonces cambiada algo con respecto a la partícula y un campo es creado que se opone al campo eléctrico aplicado y reduce la movilidad. Para propósitos prácticos, las correcciones pueden ser no tomadas en cuenta para partículas de bajas concentraciones y pequeños potenciales zeta [20].

El potencial zeta es una cantidad importante en química coloidal y es una propiedad fundamental de partículas coloidales, porque de la incertidumbre que existe en la posición del plano de corte, es difícil relacionar el potencial zeta al potencial de superficie en un camino exacto. Sin embargo, el potencial zeta da una información muy importante como lo es el signo de la carga superficial, el camino en el cual la carga cambia cuando los parámetros experimentales son cambiados, y las condiciones que establece el punto isoeléctrico.

²⁰ Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. VCH, 5^a, Rep. Fed. of Germany, 1987.

2.4. Caracterización de emulsiones

Hablando específicamente de los métodos de identificación cuando la emulsión es realizada mediante el proceso eléctrico, se han desarrollado métodos experimentales para medir el tamaño característico de las gotas y la asociación del suministro de energía con la ruptura de las gotas acuosas por la alta intensidad del campo eléctrico. Uno de ellos es la combinación *in situ* del microscopio óptico y una cámara de video de alta velocidad lo que permite una observación segura abajo de 0.5 μm . de diámetro de las gotas del líquido.[²¹]

La tecnología en materia de emulsiones se apoya en la experiencia de la observación, métodos ópticos, electroacústicos y RMN.

2.4.1. Microscopía

Frecuentemente el microscopio es suficiente para determinar el tamaño y distribución de las gotas. También puede distinguirse fácilmente la aglomeración o coalescencia de las gotas de una emulsión. Sin embargo, puede realizarse una medición semicuantitativa con una plataforma en micrómetros para el microscopio con la finalidad de obtener información a cerca de la distribución de las gotas.

En algunos procesos de emulsificación como el electroquímico que emplea un reactor EPC, las muestras son colectadas de los reactores y observadas bajo el microscopio usando un objetivo de 100X de aceite de inmersión. Las observaciones no pueden ser realizadas *in situ* mientras el reactor se encuentra operando. Por tal razón las muestras son colectadas durante la corrida, montadas inmediatamente en un porta objetos o cámara especial y observada bajo el microscopio.[²²]

2.4.2. Videofilmación

En algunos experimentos para visualizar las gotas generadas se hace uso de un sistema de imagen de alta velocidad (aprox. 12000 exposiciones por segundo) conectada a una cámara de video, un monitor y una impresora [²³].

La técnica de video también puede ser utilizada empleando un conjunto de fibra óptica para la iluminación de las gotas cercanas a la pared del reactor, siendo amplificada la zona del volumen iluminado utilizando un microscopio de gran distancia y una video cámara de alta velocidad. La amplificación ajustable permite calibrar el microscopio y la cámara a una medida conocida. El diámetro de las gotas puede ser entonces determinada por el análisis de la videograbación.[^{24,25}]

²¹ Scott, T.C. & Wham, R.M. (1989), *Ind.Eng.Chem.Res.*, **28**, 94-97.

²² Borole P. A., et.al., (1998), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **73**, 127-144.

²³ Tsouris, C. et.al., (1995), *I & EC Research*, **34**, 1394-1403.

²⁴ Kaufman E.N., et.al., (1997), *Fuel Processing Technology*, **52**, 127-144.

2.4.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La distribución del tamaño de la gota en emulsiones w/o puede determinarse por medio de un espectrómetro de RMN de baja resolución equipado con una punta de campo gradiente de pulsos. Para estudiar aquellas emulsiones “líquidas” donde la fase continua es completamente líquida, otras técnicas pueden ser empleadas tales como la difracción láser o análisis de imagen. Estas técnicas son fáciles de poner en práctica y consumen menos tiempo que la baja o alta resolución de RMN. Sin embargo, ésta última se aplica para el estudio de emulsiones “sólidas” tales como la mantequilla o margarinas donde una parte de la grasa se encuentra en estado sólido, donde la difracción en láser y el análisis por imagen no podrían ser aplicadas. En adición, las muestras no requieren una preparación en particular.[²⁶]

Desde hace más de tres décadas se tiene conocimiento que el uso de la electricidad, o campos eléctricos produce e incrementa separaciones físicas o químicas. Las fuerzas electrostáticas de un campo eléctrico dispersan las gotas de una fase interna actuando estas fuerzas únicamente en la interfase. Esto significa que una reducción en el diámetro de la gota incrementa notablemente la transferencia de masa. Este método ha sido aplicado desde entonces para realizar principalmente extracciones. Al inicio del desarrollo de este método se hacía uso de fuentes generadoras de alto voltaje de corriente alterna con la finalidad de crear campos eléctricos. En los años 80's se inició el empleo de fuentes generadoras de pulsos de alto voltaje de corriente directa para crear el mismo efecto.

En este trabajo se planteó el uso de campos eléctricos generados tanto por una fuente de corriente alterna (c.a) como por una de corriente directa (c.d.) mismos que son aplicados a una celda electroquímica. Esto con la finalidad de promover la formación de emulsiones (w/o) y en el caso de corriente directa promover también la coalescencia. Como se ve al desarrollar los experimentos, ambas fuentes de corriente tienen sus ventajas y desventajas.

²⁵ Scott T. C., & Sisson W., (1988), *Separation Science & Technology*, 23(12&13), 1541-1550.

²⁶ Fourel, I. et.al., (1995), *Journal of Colloid & Interface Science*, 169, 119-124.

Glosario

- β_o, β_{co} coeficiente de transferencia de masa de la fase continua en presencia y ausencia de campo eléctrico [$m \cdot s^{-1}$]
- d diámetro de la gota [m]
- d_t diámetro promedio de un grupo de gotas [m]
- ϵ permitividad [F/m]
- ϵ_c constante dieléctrica [$V \cdot m^{-1}$]
- ϵ_0 permitividad en el vacío (8.854×10^{-12} [F/m])
- E vector del campo eléctrico o fuerza eléctrica [V/m]
- f frecuencia de campo eléctrico alterante [s^{-1}]
- Φ razón del volumen de la fase dispersa en el volumen total de la fase
- γ_c conductividad específica de la fase continua [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]
- $g = 9.81$ aceleración debida a la gravedad [m^2/s]
- Q carga total [C]
- $\Delta\sigma$ diferencia de densidades de fase [Kg/m^3]
- σ tensión interfacial [N/m]

Capítulo 3

METODOLOGÍA

Metodología

Se plantea una metodología que realiza una dispersión de microgotas de una fase acuosa dentro de una fase orgánica formando una emulsión (w/o). Se producen pequeñas microgotas (0.1-5 micrómetros) dentro de una fase continua no conductora. El voltaje que se aplica a los electrodos del reactor para generar el campo eléctrico entre los electrodos y la boquilla conectada a tierra es superior a 2 kv/cm.

El bioreactor se emplea para dispersar y recoalescer el biocatalizador contenido en la fase líquida acuosa dentro de la fase orgánica que contiene compuestos azufrados, siendo un campo eléctrico de alta intensidad el que rompe las gotas acuosas dentro de una pluralidad de microgotas e induce a una coalescencia y redispersión

La metodología se dividió en tres etapas (Fig. 3.1), en la primera se diseñaron y elaboraron dos reactores electroquímicos de diferentes dimensiones; en la segunda etapa se diseñó y elaboró la fuente de poder de alta tensión de corriente alterna para realizar los estudios de dispersión con cada uno de los reactores elaborados en determinadas condiciones de trabajo, obteniéndose por microscopía la caracterización de la emulsión.

En la última etapa se diseñan y elaboran dos fuentes generadoras de pulsos de alto voltaje de corriente directa (D.C.), mismas que se ensamblaron al reactor para realizar pruebas de dispersión-coalescencia.

Todos los experimentos se realizaron considerando las normas de seguridad que emite la SECOFI para trabajar con altos voltajes¹.

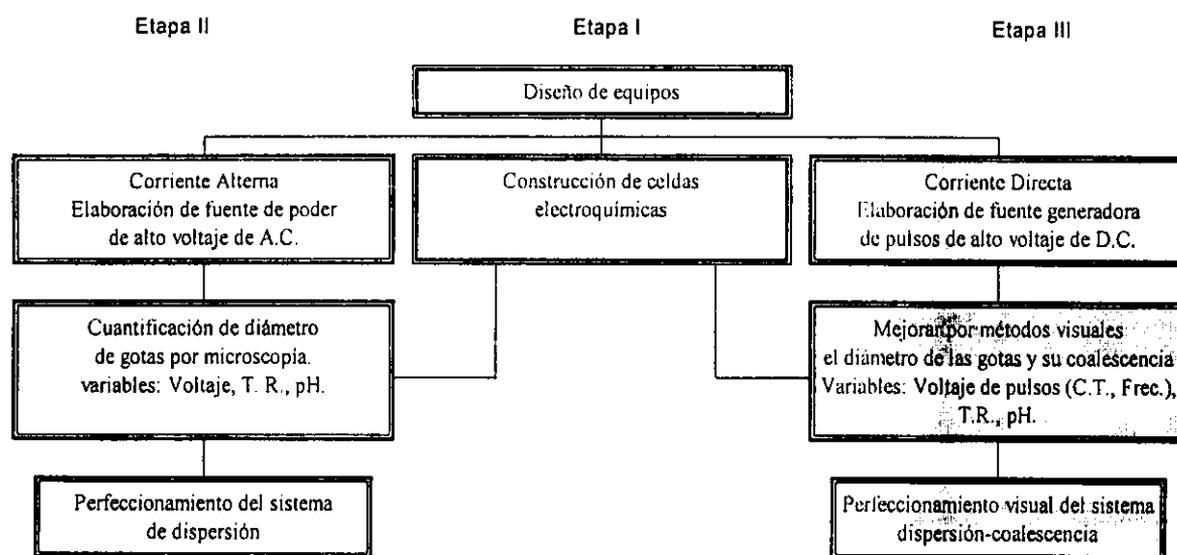


FIG. 3.1. Organigrama del desarrollo Metodológico.

Etapa I

3.1. Diseño y Construcción del reactor electroquímico

Bioreactor Contacto de Fases de Emulsiones (EPC)

El primer reactor electroquímico o de contacto de fases de emulsiones (EPC) (FIG. 3.2.) fue construido con paredes de acrílico de 3mm de espesor, con dimensiones de 3 x 3.5 x 17 cm, mientras que el segundo tiene dimensiones de 3 x 4.5 x 25 cm. Los electrodos en ambos reactores

¹ PROYECTO de Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEDE-1997, Relativa a las instalaciones destinadas al suministro y uso de la energía eléctrica.

son paralelos a la horizontal. La distancia vertical entre los electrodos es de 1.5 cm en el primer reactor y de 5 cm en el segundo. La parte interna del mismo esta cubierta con una delgada capa de teflón (0.005 plg) adherible exceptuando una pequeña zona en forma de "ventanas" en las caras frontales del reactor donde no se encuentran los electrodos para permitir la observación del fenómeno (ver FOTOGRAFÍA 3.1.). En la parte superior del reactor se encuentra una boquilla de acero inoxidable de 0.4 mm de diámetro para la entrada de la fase acuosa, misma que fue intercambiable por una boquilla de plástico con diámetro interno de 1 mm.

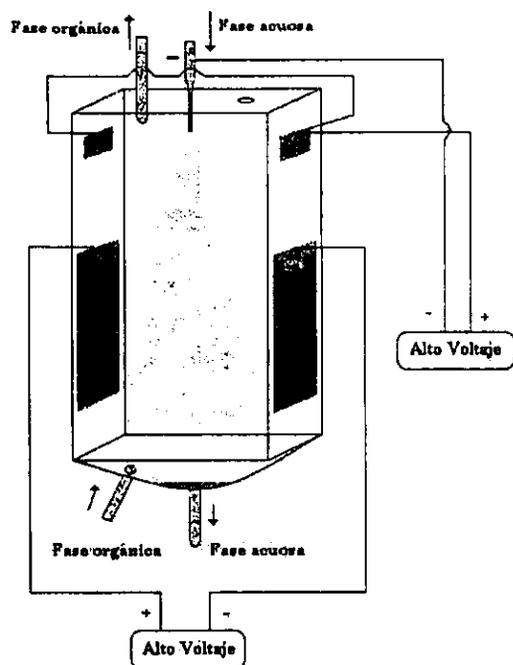
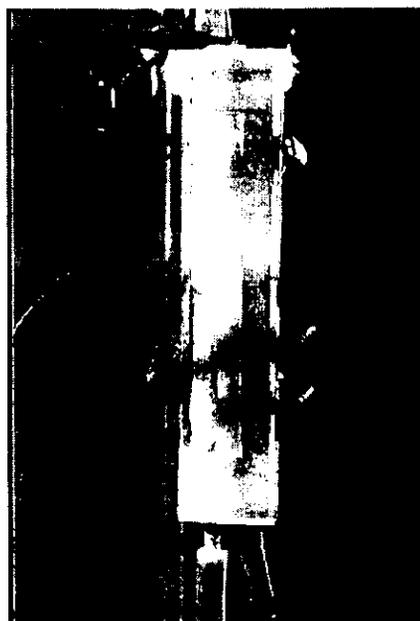


FIG. 3.2. Esquema del biorreactor electroquímico.



FOTOGRAFÍA 3.1. Bioreactor electroquímico o EPC.

En la parte superior se encuentra la entrada de la fase acuosa y la salida de la fase orgánica promovidas por un sistema de bombeo peristáltico, así como también se localiza una abertura para la toma de muestra de la emulsión la cual es extraída con un tubo de teflón de 1mm de diámetro y una jeringa. En la parte inferior del reactor se encuentra la entrada de la fase orgánica y la salida de la fase acuosa. Para suministrar las fases se usa manguera de *Tygon* número 14.

Los cuatro electrodos para ambos reactores son como ya se mencionó, de acero inoxidable 316 de las siguientes dimensiones: para el primer arreglo de electrodos es de 1 x 2 cm (2 cm²) y el segundo es 2.5 x 6 cm (15 cm²). Los electrodos fueron conectados con caimanes a la fuente de poder de alto voltaje como se muestra en la FOTOGRAFÍA 3.2.

El biorreactor o celda electroquímica construida es solamente un prototipo inicial, basado en una geometría simple, lo cual no significa que no pueda diseñarse otro tipo de reactor. Asimismo, existen factores de diseño que se deberán considerar mas adelante como lo son las distribuciones de corriente y potencial en función del tamaño y geometría de los electrodos y las características eléctricas de las fases.

Etapa II

3.2. Diseño y Construcción de la Fuente de Poder de Alta Tensión de Corriente Alterna (C.A.)

3.2.1. Materiales

La fuente de poder empleada durante el experimento fue elaborada dentro del Instituto Mexicano del Petróleo^[2] y se compone del siguiente material:

<i>VARIAK. (Autotransformador Variable)</i>		<i> AISLANTE</i>	
Entrada	120 Vca.	Cinta aislante de alto voltaje marca 3M.	
Potencia	1.4 Kva.		
Frecuencia	50/60 Hz.		
Salida	0-120/140		
10 amp.			
Tipo	2PF1010.		
<i>TRANSFORMADOR.</i>		<i>CABLE (Conexión del Variak al Transformador).</i>	
Tipo	CY60	Constructores Monterrey.	
Devanado primario	120 Vca.	Vinicon LS.	
Potencia	450 va.	Alta Capacidad.	
Devanado secundario	15000 Vca. 30 mA.	105 Grad. C.	
Relación de transformación	120/15000 Vca.	600 Vca.	
		THW-ES/THHW-LS.	
		5.26 mm ²	
		10 AWG.	

² Elaborada con la colaboración de: Ing. J. Amando Ortiz I., Tec. Miguel Peña E. y Bec. J. Pedro Abarca R. del Grupo de electrónica de la gerencia de control Ambiental del IMP.

El montaje y las pruebas ensayo-error se realizaron considerando las normas de seguridad que emite la Dirección General de Normas para el manejo de Altos Voltajes.

Se aisló la mayor parte de la fuente para evitar la generación de brincos de corriente eléctrica.

El la FIG. 3.3 se muestra el esquema eléctrico de la fuente de corriente alterna.

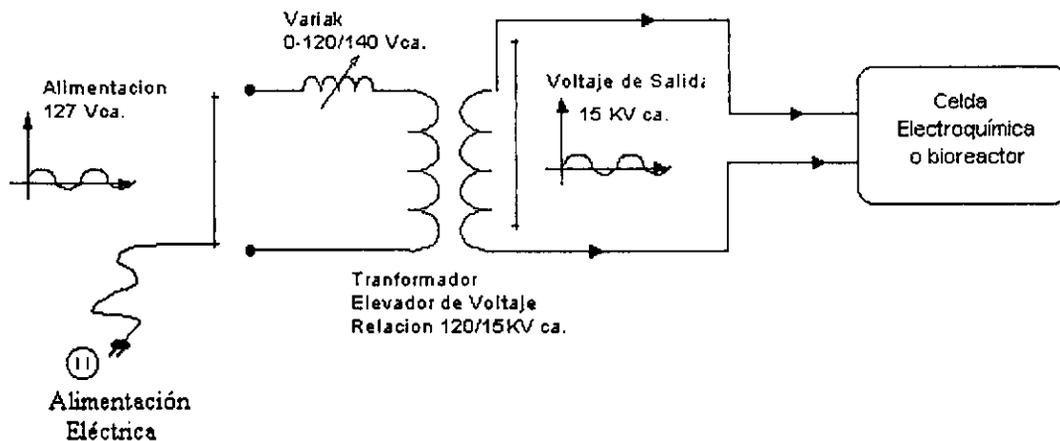


FIG. 3.3: Circuito de la Fuente de Corriente Alterna.

Los valores de voltaje e intensidad de corriente de la fuente de corriente alterna se muestran en la TABLA 3.1.

TABLA 3.1: Tabla de relaciones de voltaje de salida.

Voltaje en el primario	Voltaje en el secundario	Densidad de Corriente en el primario	Valores de voltaje al cuadrado en el primario	Valores de intensidad al cuadrado en el primario
Variak	[kV]	[Amperes/cm ²]	[Volts ²]	[Amp ²]
1	0.13	---	---	---
10	1.35	---	---	---
14	1.89	0.007	196	1.96 x 10 ⁻⁴
20	2.7	0.009	400	3.24 x 10 ⁻⁴
30	4.05	0.013	900	6.76 x 10 ⁻⁴
40	5.4	0.018	1600	1.29 x 10 ⁻³
50	6.75	0.023	2500	2.20 x 10 ⁻³
60	8.1	0.031	3600	3.84 x 10 ⁻³
70	9.45	0.042	4900	7.05 x 10 ⁻³
75	10.12	0.05	5625	0.01
80	10.8	---	---	---
90	12.15	---	---	---
100	13.5	---	---	---
110	14.85	---	---	---
120	16.2	---	---	---

Los datos se obtuvieron con un multímetro localizado entre el variak y el transformador para los valores en el primario, y otro entre el transformador y la celda electroquímica para el voltaje en el secundario. Los multímetros proporcionaban valores promedio o rms (del inglés Root-Mean-Square). En este caso se emplean los valores rms, pero si se desea utilizar los valores pico de la señal sinusoidal, se aplica la siguiente fórmula:

$$V_{rms} = \frac{V_{pico}}{\sqrt{2}}$$

En la FIG. 3.4 se muestran los valores de voltaje e intensidad elevados al cuadrado que fueron medidos a la entrada del sistema (primario).

Valores de V^2 vs. I^2 en el primario de C.A.

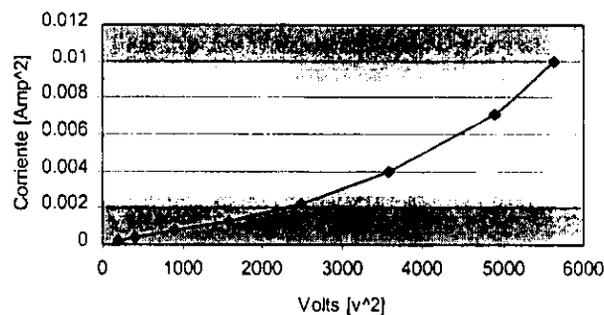


FIG. 3.4: Intensidad de corriente vs. Voltaje en el primario.

El comportamiento tiene una tendencia exponencial. El sistema elaborado de la etapa II ya finalizado, se aprecia en la FOTOGRAFÍA 3.2.



FOTOGRAFÍA. 3.2. Equipo de alta tensión de C.A.

En la parte central de la FOTOGRAFIA. 3.2. se observa el montaje del bioreactor, a la derecha se encuentra el sistema de bombeo con las respectivas mangueras de los fluidos y a la izquierda se aprecia la fuente de alta tensión de corriente alterna.

Etapa III

3.3. Diseño y Construcción de las Fuentes Generadoras de Pulsos de Alto Voltaje de Corriente Directa (C.D.)

En los años 60's se hacía uso de campos eléctricos generados por corriente alterna para la formación de emulsiones (w/o) con la finalidad de realizar extracciones. Posteriormente se desarrolló el empleo de corriente directa que llevaba la misma finalidad, generar campos eléctricos para la formación de emulsiones. En consecuencia, existen dos alternativas eléctricas conocidas: el uso de Corriente Alterna y Corriente Directa.

3.3.1. Equipo

La generación de los pulsos cuadrados se realizó por medio de un oscilador dentro del circuito y estas señales a su vez fueron monitoreadas con un osciloscopio (Tektronix 2230), mismo que se emplea para la medición de la frecuencia y el ciclo de trabajo del sistema así como también para la regulación de las condiciones.

En la Figura 3.15 se muestran las señales de pulsos cuadrados generados por la fuente de poder y observadas en el osciloscopio, estas se pueden presentar en el cuadrante positivo o negativo.

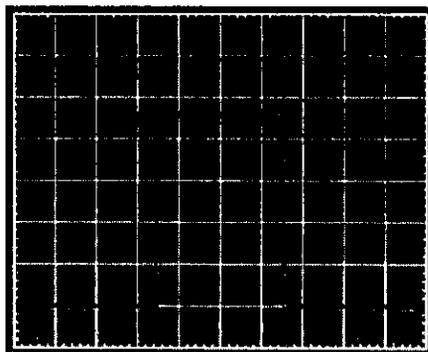
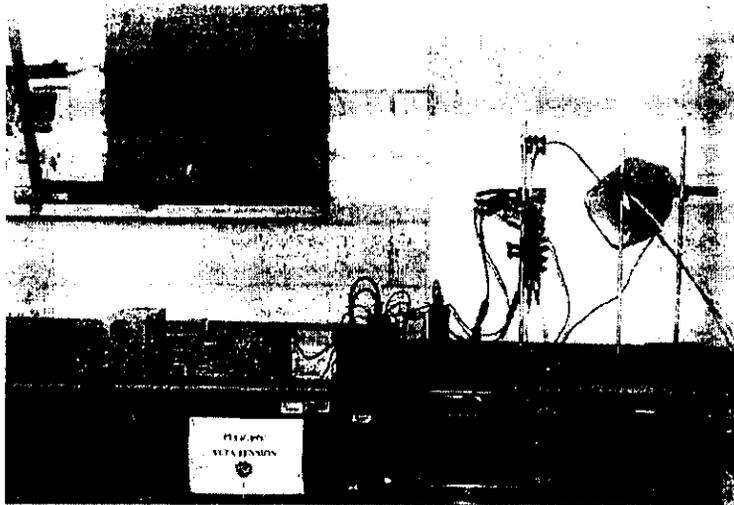


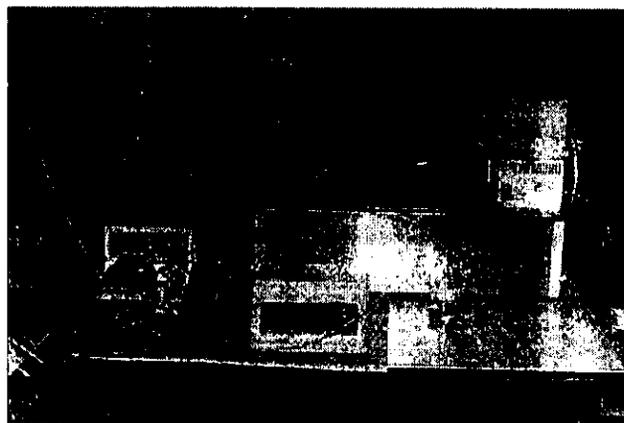
FIG. 3.15: Pulso Cuadrado visto en un osciloscopio.

La operación del equipo completo se puede observar en la FOTOGRAFÍA 3.13, donde en la parte izquierda se ven las dos fuentes generadoras de pulsos de alto voltaje, y la celda electroquímica (EPC).



FOTOGRAFÍA. 3.3. Sistema completo de Emulsificación. A la izquierda se observan las Fuentes Generadoras de Pulsos de alto voltaje de C.D.

Las mediciones de intensidad de corriente en alto voltaje se realizaron con un multímetro (Fluke GMM Graphical Multimeter 867B/863) y las de voltaje con un osciloscopio (Tektronix 2230) con implementación de unas puntas especiales para alto voltaje (Tektronix P6015A /1000X).



FOTOGRAFÍA. 3.4. Sistema de bombeo peristáltico.

La recirculación de las fases acuosa y orgánica hacia el reactor se realizó mediante bombas peristálticas (Masterflex digital) y mangueras de Tygon número 14 (FOTOGRAFÍA. 3.4.). Este sistema de bombeo también se aplicó en corriente alterna.

3.4. Reactivos

Diesel

La fase orgánica empleada en todos los experimentos consistió de diesel mexicano del crudo Maya, el cual se encuentra dentro del rango de corte de destilación entre 274-348°C [3], proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). En la tabla 4.2 se presentan las propiedades del Diesel:

TABLA 3.2. Propiedades del diesel empleado.

Gravedad API	31.16
Azufre total % en peso	2.2
Peso específico 60/60 °F	0.8699 [g/mL]
Viscosidad cSt/SSU(cp) 37.8°C	4.4/40.5
50.0°C	3.3/37.1
54.4°C	3.0/36.0
Conductividad	2.4×10^{-10} [mho/cm]
Aromáticos % vol.	35.7
Temp. de ebullición media volumétrica °C.	309
Nitrógeno básico, ppm.	141

Buffer

La fase acuosa consistió de una solución amortiguadora (buffer) de fosfato de potasio pH 7.0 elaborada en el laboratorio.

El buffer y el diesel fueron filtrados en un equipo de microfiltración a través de membrana (Millipore). El diámetro del tamaño del poro empleado es de 0.2 micrómetros (Nalge Company).

3.5. Equipo para Análisis

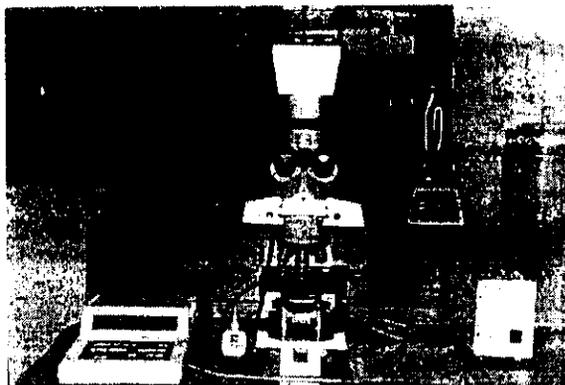
Microscopio

Para analizar si el sistema provee un área superficial aceptable, es decir, si ofrece una emulsión adecuada se realiza la caracterización de la misma mediante la determinación del diámetro de las gotas por microscopía.

La muestra se examinó en el microscopio (*Carl Zeiss, Inc. Mod. Axioskop MC100, FOTOGRAFÍA. 3.5!*) de contraste de fase utilizando los objetivos 40X y de aceite de inmersión 100-X, para lo que se

³ Temperatura TBP, corresponde a 330°C en ASTM-D-86 al 90%.

hace uso de una celda de Neubauer (en la cual cada cuadrante tiene dimensiones de 3 x 3 x 0.1 mm) y subsecuentemente se procede a las tomas fotográficas con la finalidad de cuantificar el promedio del diámetro de las gotas obtenidas en cada evento.



FOTOGRAFÍA. 3.5: Microscopio Carl Zeiss.

Cromatógrafo de Gases

Para analizar los cambios en la estructura interna del Diesel después de haber sido sometido a campos eléctricos se hace uso de la técnica de cromatografía de gases. El análisis de diesel que ha sido tratado por métodos electroquímicos y por consiguiente emulsionado se centrifuga a 5000 rpm por 20 min a 5°C para romper la emulsión y poder ser inyectado en el cromatógrafo.

El cromatógrafo que se empleó es un Perkin Elmer Mod. 8500 con una columna capilar de 30 mts x 0.53 mm de diámetro interno, utilizando como fase estacionaria el fenil-metil-silicón. Las condiciones de operación son las siguientes:

Temperatura de horno 1	80°C
Tiempo Iso 1	0 min.
Velocidad Ramp.	7°C
Temperatura de inyección 1	300°C
2	350°C
Detector	300°C
Flujo	20 mL/min
Gas acarreador	He
Tiempo de corrida	31.4 min
Polaridad	de A-B

3.6. Desarrollo Experimental

Los experimentos se realizaron aplicando a los electrodos voltajes dentro del rango de 0-16 kV de corriente alterna para obtener 0-5 Kv/cm aproximadamente, que es el voltaje óptimo para la formación de la emulsión electroquímica [4,5]. En corriente directa se realizan lecturas de voltaje en el primario de 0-14.5 V., frecuencias de 7-500 Hz y ciclos de trabajo en el rango de 0-95 %.

El procedimiento (Fig. 3.6) en ambos casos, aplica tanto a C.A. como a C.D. para la recirculación de las fases continua (diesel) y dispersa (solución amortiguadora o puede ser medio de sales basales), mismo que consiste de:

- ❖ Introducción de la fase acuosa a una celda encaquetada de temperatura controlada para su posterior recirculación al biorreactor.
- ❖ Introducción del líquido orgánico al biorreactor o celda electroquímica.
- ❖ La entrada del líquido orgánico se realiza por la parte inferior del reactor y la salida del mismo es por la parte superior de éste promovidos por el sistema de bombeo peristáltico.
- ❖ Introducción de la solución acuosa en forma de gotas dentro del reactor para causar que el líquido acuoso entre en contacto con el líquido orgánico. En la solución acuosa se depositaría el biocatalizador. La introducción de esta fase es por la parte superior y la salida por la parte inferior.
- ❖ Exposición de las gotas dentro del líquido orgánico a un primer campo eléctrico para causar que las gotas se rompan y formar una pluralidad de microgotas, que son dispersadas en la fase orgánica.
- ❖ Exposición de las microgotas dispersas a un segundo campo eléctrico (únicamente en el caso de c.d.) para promover su coalescencia dentro del fluido orgánico.
- ❖ Recolección continua de la fase acuosa coalescida en la parte inferior del reactor para su posterior recirculación dentro del mismo y producir de nuevo una pluralidad de microgotas (únicamente en el caso de c.d.).

⁴ Kaufman E. N., James B. Harkins, y A. P. Borole (1998) *Appl. Biochem. Biotechnol.* **73**, 127-144.

⁵ Lizama, K. M., Scott, T. C., y Scott, C.D. (1995), *Apparatus and Method for the Desulfurization of Petroleum by bacteria*. US Patent 5,458,752.

- ❖ Observar inmediatamente bajo el microscopio la muestra contenida en la celda de Neubauer y realizar las tomas fotográficas respectivas para el análisis del tamaño de la gota (únicamente en el caso de c.a.).

La FIG. 3:6 describe el sistema electroquímico donde se realizaron los experimentos de emulsificación y coalescencia.

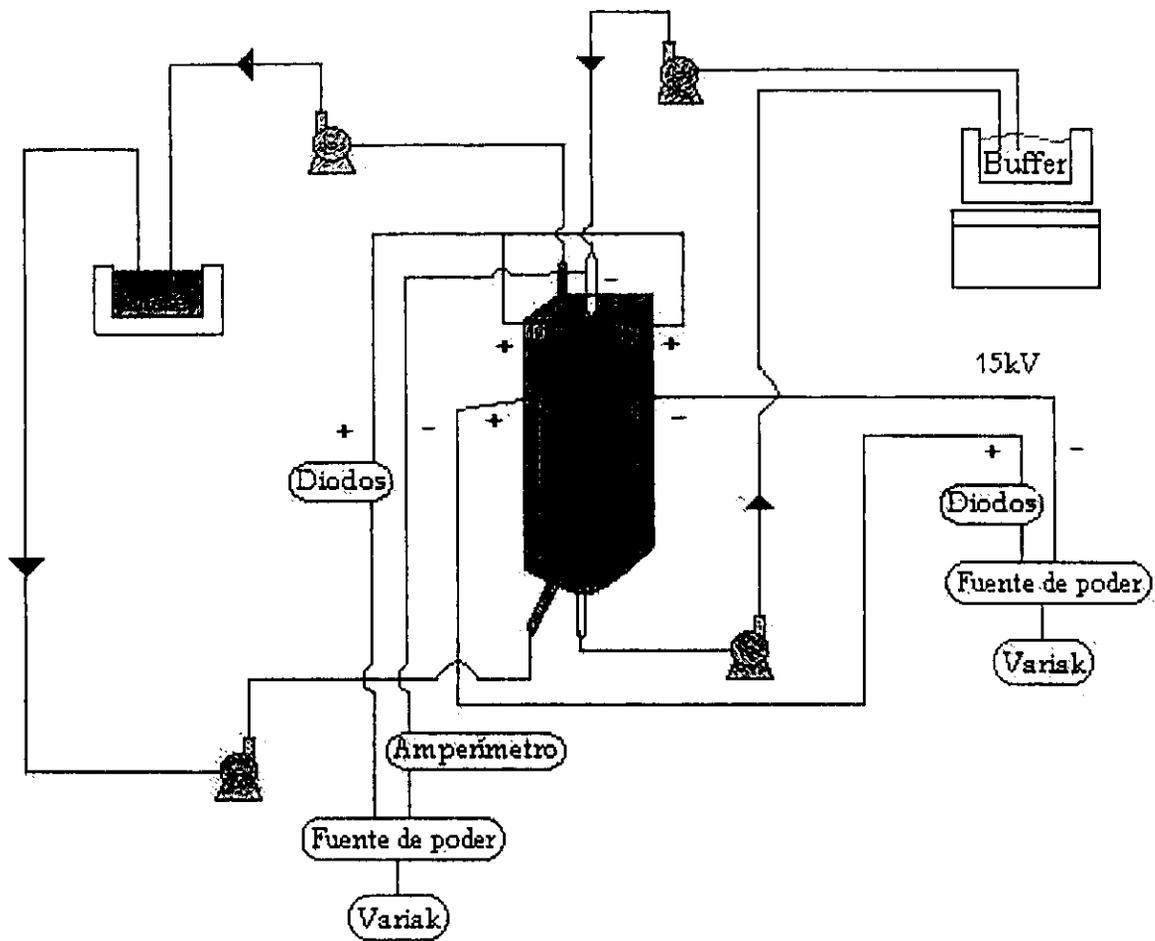


FIG. 3:6: Proceso electroquímico para la desulfuración. Representando las polaridades de los electrodos para el caso específico de la aplicación de Corriente Directa.

Capítulo 4

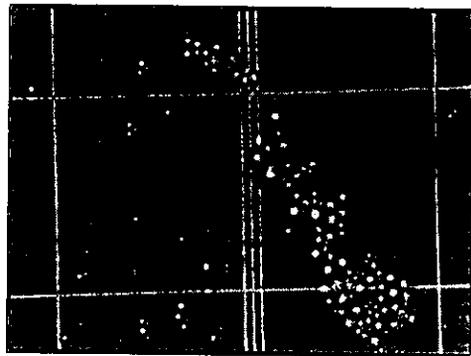
RESULTADOS

Resultados

Los resultados presentados, se dividen en dos secciones clasificadas de acuerdo al tipo de corriente empleada: la primera comprende la parte de corriente alterna (A.C.) y la segunda comprende la parte de corriente directa (C.D.). En cada una de ellas se dan a conocer los resultados del funcionamiento de las celdas electroquímicas elaboradas, así como las respectivas modificaciones de las mismas. Se adiciona una tercera sección en la que se hace la comparación de los dos tipos de fuente energética.

En los anexos se presentan los resultados detallados de cada uno de los experimentos correspondientes al empleo de Corriente Alterna y las comparaciones de los resultados experimentales con otros trabajos del grupo de investigadores de los Laboratorios Oak Ridge, Tennessee.

Cada sección cuenta con su propia discusión de resultados y conclusiones, debido a que se observó que cada una podría tener aplicaciones diferentes, por lo que no se podría mencionar cual es la mejor opción, todo depende de la aplicación que se desee realizar. Por ejemplo, si se desea obtener una emulsión estable con un tiempo de vida de aproximadamente un mes sin hacer uso de agentes químicos, se sugiere aplicar corriente alterna (C.A.) y viceversa, si se desea una emulsión inestable, se recomienda emplear corriente directa (C.D.).



Aglomeración de microgotas

RESULTADOS DE CORRIENTE ALTERNA (C.A.)

Resultados Aplicando Corriente Alterna (C.A.)

Las pruebas se realizaron con el sistema elaborado como se describe en el diagrama de la fuente de poder C.A. (FIG. 3.3) en el capítulo *Metodología* en la parte de la Etapa II.

La forma de onda que emite el transformador de alto voltaje a la celda es la característica a una onda sinusoidal como la que se muestra en la FIG. 4.11. Como es bien conocido, esta misma forma de onda es la que existe en una línea o toma de corriente que suministra a cualquier tipo de aparato eléctrico.

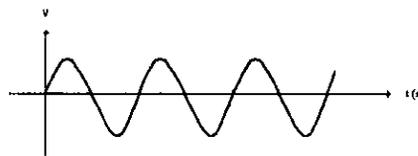


FIG. 4.11. Representación de la forma de onda sinusoidal

Las propiedades específicas de esta forma de onda, entre ellas el hecho de encontrarse en el cuadrante positivo en un tiempo t y posteriormente pasar al cuadrante negativo de una forma oscilatoria y periódica, nos da al parecer como resultado efectos de estabilidad en la emulsión. Para fines prácticos en los esquemas, no se asignan valores positivos o negativos en las polaridades de los cables de salida del transformador que son conectados a los electrodos del reactor. Por esta razón, en todos los casos se esquematiza haciendo referencia a este efecto de la siguiente forma:

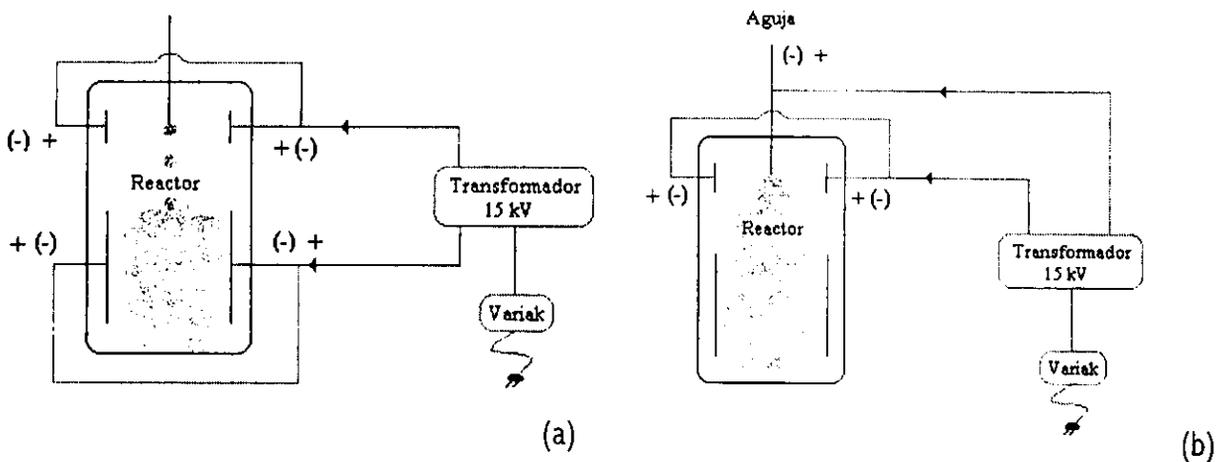


FIG. 4.12. Representación de las polaridades de los electrodos en reactores. Las líneas paralelas dentro del reactor representan los electrodos superiores e inferiores

El reactor (a) de la FIG. 4.1.2 está compuesto por una boquilla de polivinilo o plástico transparente donde se suministra el goteo de la fase acuosa, los electrodos superiores están conectados a una de las dos salidas de alto voltaje del transformador vinculados entre sí mediante el uso de caimanes y a su vez los electrodos inferiores son conectados a la otra salida de voltaje proveniente del transformador vinculados entre sí también con caimanes.

A diferencia del dibujo del reactor (b) de la FIG. 4.1.2, la boquilla es de acero inoxidable misma que en su momento tiene la función de un electrodo; en ésta es colocada con un caimán una de las salidas de alto voltaje y la otra salida del transformador es conectada a los electrodos superiores mismos que se vinculan entre sí por medio de un cable con caimanes en ambos extremos. Por consiguiente, al hacer mención más adelante de esta disposición o arreglo de electrodos se entenderá implícitamente que se utilizó la boquilla de acero inoxidable para que ésta cumpliera la función de electrodo. En estos eventos no se hace uso de los electrodos inferiores (excepto en un solo experimento mencionado posteriormente) debido a que el fenómeno de coalescencia no se lleva a cabo al aplicarse corriente alterna proveniente de la misma fuente.

No se realizó la prueba con dos transformadores o fuentes independientes, pensándose que pudiese ser uno para los electrodos superiores y otro para los inferiores pero debido a la falta de presupuesto, no se realizó la elaboración de una segunda fuente de corriente Alterna. La mayoría de los experimentos de esta sección fueron desarrollados con el arreglo de electrodos de la FIG. 4.1.2(b).

El objetivo de utilizar los esquemas de las figuras antes mencionadas es representar de una forma sencilla las condiciones experimentales con respecto al arreglo de los electrodos empleados en cada caso. Estos esquemas se verán en el ANEXO 3 que se encuentra al final de esta sección, donde se explica más ampliamente las condiciones empleadas y los resultados específicos en cada experimento.

Las pruebas se realizaron considerando las variables: voltaje de entrada, pH, flujo o tiempo de residencia y por consiguiente porcentajes de agua/diesel. Para desarrollar el efecto de dispersión satisfactoriamente, se observa que el arreglo de los electrodos es un factor importante, por lo que es preciso esquematizar y aclarar cual fue el empleado en cada proceso.

Los experimentos se desarrollaron en ambos reactores elaborados de diferentes capacidades (330 y 170 mL) observándose sin distinción alguna aparente el fenómeno de dispersión, pero finalmente se hizo uso arbitrario para obtención de datos el reactor de capacidad de 170 mL (3.0 x 3.5 x 4.0 cm).

En cada ensayo el muestreo se elaboró a intervalos de 10 minutos, para ser observado bajo el microscopio y tomar las fotografías respectivas, de las cuales se les realizó la cuantificación del

diámetro de las gotas de $n=100$ (esto se realizó manualmente con el empleo de un Vernier) para posteriormente elaborar su tratamiento estadístico simple.

En lo que respecta a la estadística realizada con respecto al diámetro obtenido en cada ensayo, se muestra en la TABLA 4.1.1 los valores correspondientes a los datos estadísticos obtenidos para hacer mas clara una visualización de lo que sucede en cada caso al modificar algunas de las variables y el efecto que producen esos cambios en el diámetro de las gotas que fueron dispersas.

Las variables modificadas fueron: el alto voltaje aplicado al sistema, las proporciones de la relación solución amortiguadora/diesel (w/o), tiempo de residencia y las posiciones de las polaridades de los electrodos en el reactor electroquímico. Esta última variable aplicada a cada sistema se muestra en la TABLA 4.1.2.

La manera en que se representan las variables modificadas en TABLA 4.1.1 y también más adelante, es de la siguiente forma:

Alto Voltaje aplicado al reactor / Relación volumétrica buffer: diesel (w/o) / Tiempo de Residencia.

En adelante, se presentarán con diagonales y en este orden condensado las variables.

TABLA 4.1.1 Valores de datos estadísticos. En la primera fila se mencionan las condiciones variables modificadas.

Voltaje	10 kV	6.7 kV	10 kV	10 kV	15 kV	10 kV	10 kV	10 kV	16 kV	5.4 kV	8 kV	12 kV
Relación w/o	1:1	2:3	2:3	1:3	1:3	1:3	1:4	1:4	1:39	1:39	1:39	1:39
T.R.	40 min	30 min	30 min	15 min	25 min	30 min	30 min	30 min	12 min	12 min	12 min	12 min
								3 días después	8 días después			
<i>M.μ</i>	3.33	1.91	5.15	7.19	2.47	3.62	2.24	1.39	0.62	0.46	1.46	1.10
<i>Error típico</i>	0.33	0.19	0.52	0.72	0.25	0.36	0.22	0.14	0.06	0.05	0.15	0.11
<i>Desviación estándar</i>	3.33	1.91	5.15	7.19	2.47	3.62	2.24	1.39	0.62	0.46	1.46	1.10
<i>Varianza de la muestra</i>	11.07	3.67	26.53	51.69	6.12	13.13	5.02	1.93	0.39	0.22	2.13	1.21
<i>Rango</i>	22.10	15.41	42.58	39.02	16.58	32.71	13.48	7.61	2.82	2.58	8.37	3.86
<i>Mínimo</i>	2.36	1.11	1.20	1.11	2.31	1.20	0.68	1.37	0.94	1.72	1.50	1.93
<i>Máximo</i>	24.46	16.52	43.78	40.13	18.88	33.91	14.16	8.97	3.76	4.29	9.87	5.79
<i>Suma</i>	387.9	298.8	385.4	484.9	399.5	336.3	209.7	287.0	177.4	209.6	251.5	300.8
<i>Cuenta</i>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

El *voltaje* es el suministrado a la celda. La *relación w/o* son las proporciones de buffer / diesel respectivamente. *T.R.* es el tiempo de residencia que permanece en teoría una misma gota de buffer (en este caso) dentro del reactor.

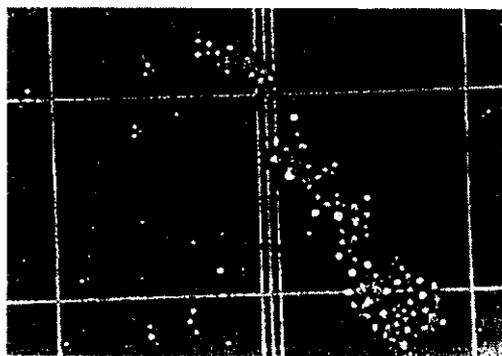
Como podemos ver, en las áreas sombreadas de la TABLA 4.1.1 la media, mediana y moda en la mayoría de los casos oscilan entre 1.03 a 4 micrómetros. La mínima desviación estándar pertenece a las condiciones del sistema 5.4 kV / 1:39 / 12 min y la máxima fue para el sistema 10 kV / 1:3 / 15 min. Los valores de desviación estándar son muy aleatorios, no se encuentra relación alguna aparente con las condiciones variables de los sistemas al modificarlos, solamente se observa que al emplear relaciones de Buffer/ diesel de 1:39 es cuando se obtiene que los valores de los diámetros de las gotas tienden a caer dentro de un rango menor, es decir existe una mayor uniformidad de gotas formadas.

TABLA 4.1.2 Polaridades empleadas en los electrodos del reactor.

<i>Alto voltaje aplicado a la celda [kV]</i>	<i>Relación w/o</i>	<i>Tiempo de residencia [min]</i>	<i>Polaridades de los electrodos*</i>
10	1:1	40	B
6.7	2:3	30	B
10	2:3	30	B
10	1:3	15	B
15	1:3	25	A
10	1:3	30	B
10	1:4	30	B
10	1:4	30	B
16	1:39	12	B
5.4	1:39	12	B
8	1:39	12	B
12	1:39	12	B

* La letra A corresponde al esquema representado en la FIG. 4.1.2(a) y B corresponde al arreglo de las polaridades en los electrodos esquematizados en la FIG. 4.1.2(b).

El sistema 16 kV / 1:39 / 12 min es uno de los dos casos en que se utilizó el arreglo de los electrodos de la FIG. 4.1.2 (a). Es importante observar en este caso que las gotas que fueron dispersadas presentan conglomerados (FOTOGRAFIA 4.1.1) de microgotas unidos por alguna fuerza, brindándole una mayor estabilidad a la emulsión, permaneciendo estable por aproximadamente 30 días. En todos los demás sistemas también se presentó estabilidad en las emulsiones creadas, mas no conglomerados.

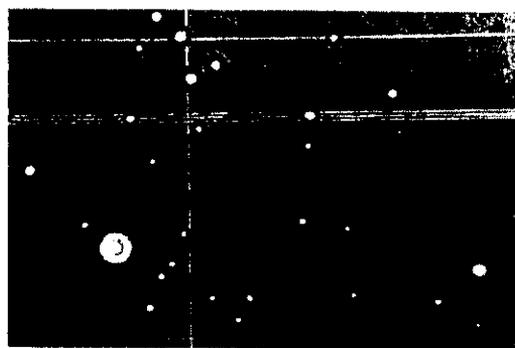
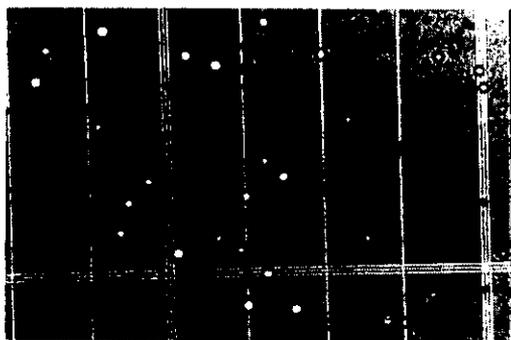


FOTOGRAFÍA. 4.1:1 Aglomerado de microgotas del sistema 16 kV/1:39/12 min. Cada cuadrante equivale a 50 μm .

No obstante, en este mismo ensayo (16 kV / 1:39 / 12 min) al día 38 después de la experimentación el hidrocarburo continúa apreciándose un poco turbio por lo que se observó nuevamente en el microscopio, pero por sorpresa ya no se presentaron gotas de la solución amortiguadora, solamente se observó en un campo de dimensiones 3mm x 3mm de la celda de Neubauer una gota de aproximadamente 10 micrómetros en cada muestreo.

Cabe mencionar algo importante, dentro de las gotas observadas en el experimento anterior se observa en promedio 3 a 4 microorganismos en forma de bacilos con dimensiones de 1 a 2 micras. Estos no fueron identificados. Su comportamiento dentro de la gota es un movimiento acelerado y tiene una tendencia a encontrarse en la interfase buffer/diesel. Es el único caso en el que se formaron conglomerados y posteriormente la presencia de microorganismos.

Otro experimento que se estudió bajo el microscopio días después de haberle sido aplicado altos voltajes fue el sistema 10 kV / 1:4 / 30 min. Al pasar de los días se observó que el hidrocarburo (diesel) empleado en este sistema y conservado en reposo presentaba turbidez, es decir, continuaba emulsionado aún después de haber transcurrido 27 días posteriores al experimento. La causa de la turbidez efectivamente era la emulsión estable, lo cual quedó confirmado con las siguientes impresiones fotográficas.



FOTOGRAFÍAS 4.1:2. Sistema 10 kV/ 1:4 / 30 min. 27 días después al experimento. Objetivo 40X.

Así mismo, a esta muestra de diesel que se le aplicó altos voltajes y que aún se encuentran en estado de turbidez (esto no significa que las muestras de diesel restantes no presenten turbidez), se centrifuga a 5000 rpm durante 20 min a 5°C obteniendo en la parte superior la fase orgánica y en la inferior la fase acuosa. Se toma una muestra de la fase orgánica (diesel) para ser analizada por Cromatografía de Gases (CG). El cromatograma resultante es el siguiente,

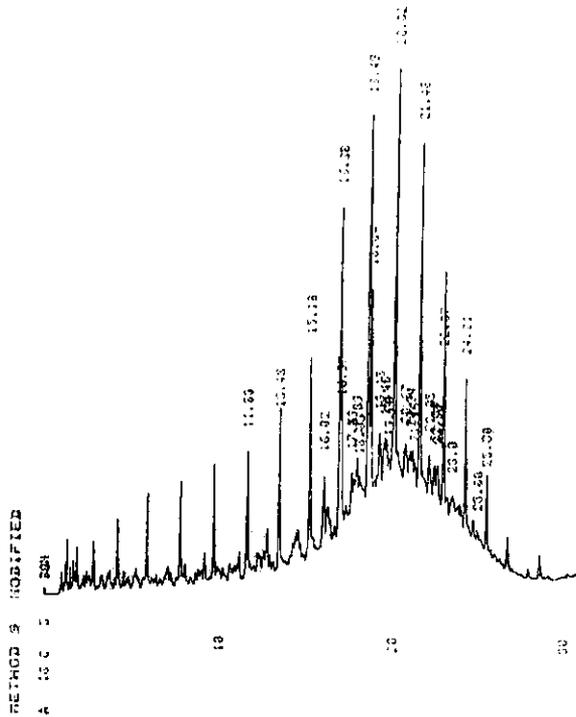


TABLA 4.1.3. Valores de Potencia requerida.

Voltaje (V)	Densidad de corriente Intensidad [A/cm ²]	Potencia $P = V \cdot I$
14	0.007	0.196
20	0.009	0.36
30	0.013	0.78
40	0.018	1.44
50	0.023	2.35
60	0.031	3.72
70	0.042	5.88
75	0.05	7.5

Al emplear corriente alterna, en todos los casos se observó que la emulsión es estable durante aproximadamente 30 días, y en un caso con crecimiento bacteriano. Así también, al ir coalesciendo poco a poco la emulsión fuera del reactor en reposo absoluto guardadas las muestras en frascos DQO y al transcurrir los días, se aprecia la formación de una capa blanca en la interfase diesel/buffer, fenómeno que sucede en todos los casos expuestos anteriormente.

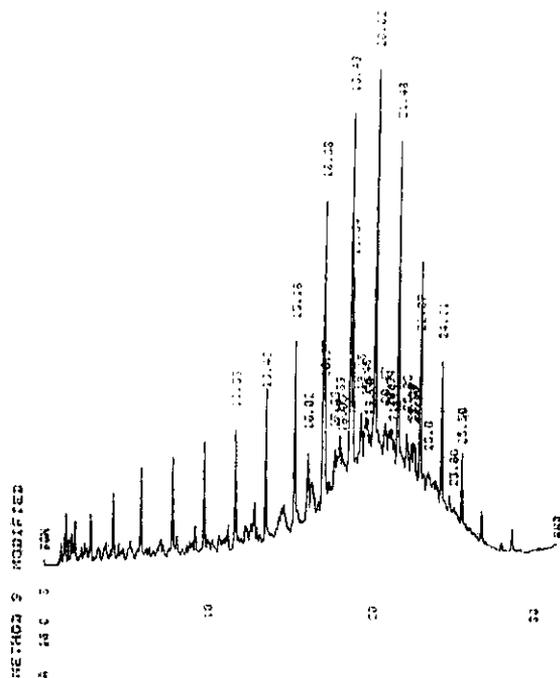
Con el propósito de analizar esta fracción de la interfase se mezclaron las muestras de diesel emulsionadas -y en algún caso de queroseno- que fueron procesadas en el reactor con la finalidad de obtener una cantidad mayor de la fase blanca lechosa. Para separar esta fase, se adicionó en un embudo de separación toda la mezcla, posteriormente se recupera la fracción lechosa para observarla en el microscopio (FOTOGRAFÍA 4.1.3) y analizarla por Cromatografía de Gases (CROMATOGRAMAS 4.1.3 y 4.1.4).

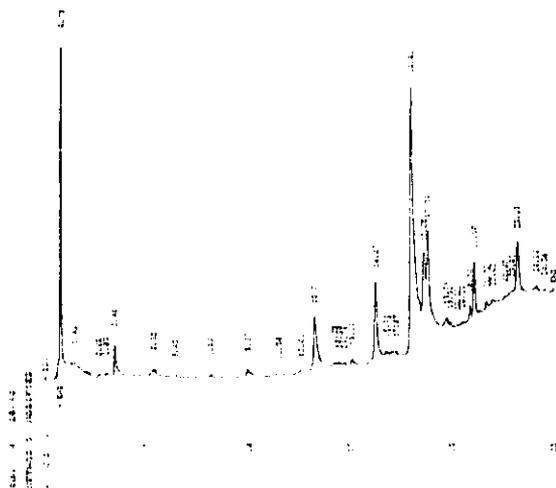


FOTOGRAFÍA 4.1.3. Fracción lechosa adherida al cubreobjeto. Objetivo 40X.

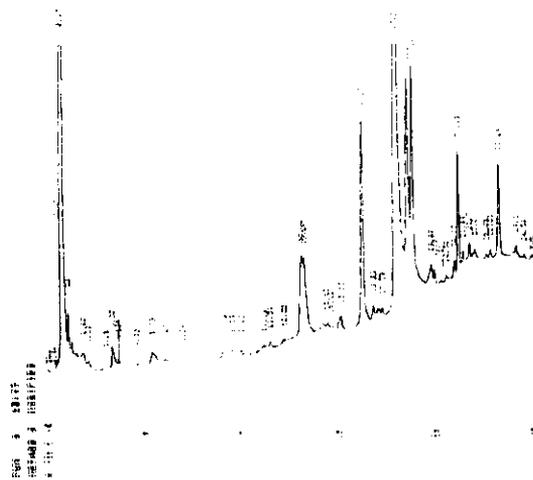
Lo que se aprecia en esta fotografía es la fracción blanca lechosa que esta compuesta por una microemulsión misma que se adhiere a las paredes de vidrio del cubre objetos. Las microgotas menores a 1 micra forman una especie de membrana que rodea la fase acuosa, es decir se encuentran en la interfase Buffer/diesel (queroseno).

Se le dio un tratamiento a esta fracción antes de ser analizado por CG. Este consistió en centrifugar la muestra a 5000 rpm por 20 min a 5°C para romper la emulsión que se observó en el microscopio, lo cual no sucedió así por completo, posteriormente se le realizó una extracción con tolueno para finalmente inyectar, dando como resultados los CROMATOGRAMAS 4.1.3. y 4.1.4.





CROMATOGRAMA 4.1.5 Buffer Blanco



CROMATOGRAMA 4.1.6. Interfase lechosa en Diesel y Queroseno emulsionados.

En esta etapa del proyecto ya se finalizó la construcción de las fuentes pulsantes de Alto Voltaje de Corriente Directa, por lo que se realiza un último experimento aplicando corriente alterna en los electrodos superiores que es en donde se lleva a cabo la dispersión cuando se aplica el arreglo de electrodos de la FIG. 4.1.3 (b) y en los electrodos inferiores se emplea corriente directa para inducir la coalescencia, misma que no sucede con esta combinación de corrientes alterna-directa en los electrodos. Por el contrario, existe la formación de una microemulsión en el fondo del reactor que incrementa en cantidad con el tiempo de operación del reactor, ésta tiene el mismo aspecto de la fase lechosa blanca obtenida en el proceso anterior.

Sistema 8 kV / 1:17.5 / 23 min

Al primer arreglo de electrodos (superiores) se les aplicó Corriente Alterna (60 V, 8 kV) de acuerdo con la FIG. 4.1.3 (b) y al segundo arreglo de electrodos (inferiores) se les aplicó Corriente Directa suministrándoles cargas uno positivo y el otro por consiguiente, negativo (se hizo uso de la *Primera fuente de Corriente Directa Generadora de Pulsos de alto voltaje*, 10 V, Frec. 100 Hz, C.T. 50%). El esquema simplificado de lo mencionado se representa en la FIG. 4.1.3 (a).

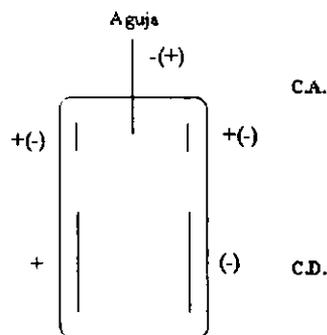
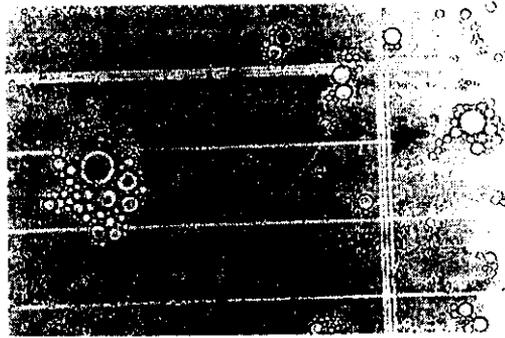


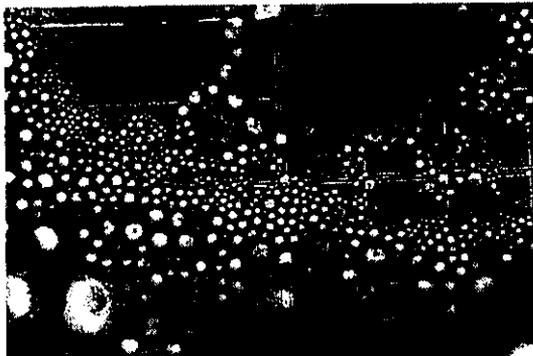
FIG. 4.1.3. Arreglo de electrodos simplificado aplicando C.A. y C.D.

Como ya se mencionó, en esta prueba hubo la formación de un líquido blanco lechoso en la interfase, misma que se centrifugó a 5000 rpm durante 20 minutos a 5°C con la finalidad de romper la emulsión, pero este objetivo no se logra por completo. A la fase lechosa remanente se le observó en microscopio, observándose conglomerados de microgotas unidas por alguna fuerza que habría que analizar en un futuro la causa de la misma. (FOTOGRAFÍAS 4.1.4, 4.1.5, y 4.1.6)

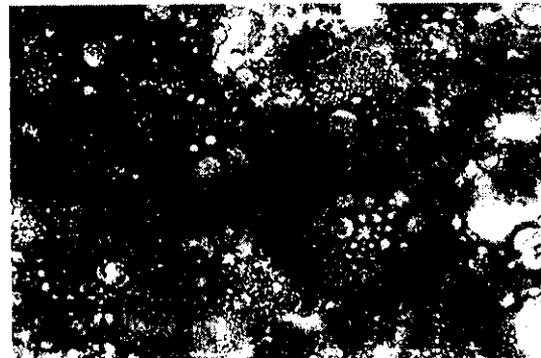


FOTOGRAFÍA 4.1.4. Sistema 8 kV/ 1:17.5/ 23 min.
Aplicando c.a y c.d. Objetivo 40X.

La dispersión obviamente sí se lleva a cabo, no obstante no se elaboró impresión fotográfica alguna para realizar el análisis estadístico de la dispersión lograda correspondiente a estas condiciones de trabajo.



FOTOGRAFÍA 4.1.5. Periferia de la fracción
lechosa. Sistema 8 kV/ 1:17.5/23 min.
Objetivo 40X.



FOTOGRAFÍA 4.1.6. Seno de la fracción
lechosa. Objetivo 40X.

En estas tomas fotográficas se ve claramente la fuerza de unión de las microgotas. En la FOTOGRAFÍA 4.1.5. se muestra la parte externa del conglomerado formado de apariencia lechosa, donde se visualiza en barrido debido a que la celda de Neubauer (donde se colocan las muestras para examinarlas en el microscopio) tiene volumen y permite apreciar el conglomerado desde esta perspectiva. El interior del conglomerado se encuentra saturado de microgotas de diversos diámetros unidas entre sí (FOTOGRAFÍA 4.1.6.). Se puede observar que en esta zona se encuentran

las gotas de mayores diámetros, mismas que soportan en su superficie (interfase) a microgotas de diámetros mucho menores que ellas.

Esta etapa de corriente alterna se finalizó con este experimento para continuar la investigación ahora con el comportamiento del sistema al aplicar únicamente corriente directa en ambos electrodos (en los electrodos de la zona de dispersión y en los de la zona de coalescencia), ya que hasta el momento no se ha logrado una dispersión que posteriormente pueda ser coalescida, en otras palabras, que la emulsión formada sea muy poco estable y al mismo tiempo poder romper la emulsión formada para lograr otro de los objetivos planteados, la coalescencia. Se desea que este fenómeno acontezca para recuperar la fase acuosa y así poder ser propuesto para el proceso de Electrobiodesulfuración (EBDS).

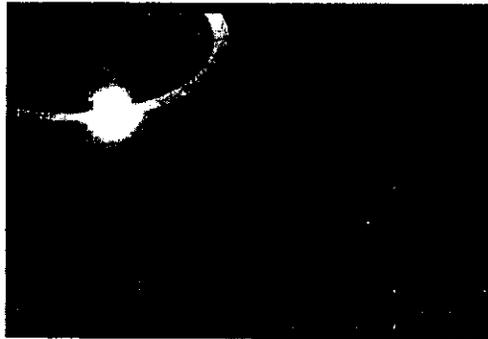
Para analizar la información resultante se presenta el área superficial lograda en cada experimento. Para exponer estos resultados se empleó el diámetro promedio obtenida de la Media de Tendencia Central (MTC). De manera equivalente se usó los valores de volumen de la fase acuosa que serán dispersados por unidad de tiempo, de manera consecuente que los valores promedio de área superficial son proporcionados en cm^2 por minuto.

TABLA 4.1.4: Área superficial por minuto obtenida en cada experimento.

Kolita (RV)	Relación de Vol. W/O	TR (min)	Buffer (ml/min)	Diámetro promedio de la gota (MTC) (cm)	Volumen por gota promedio (ml)/min	Superficie de gota promedio (cm^2)	Número de gotas disp. totales por minuto	Área superficial total por minuto (cm^2)
10	1:1	40	2.1	3.87×10^{-6}	3.03×10^{-17}	4.68×10^{-11}	6.9×10^{16}	3.22×10^6
6.7	2:3	30	2.2	2.98×10^{-6}	1.38×10^{-17}	2.7×10^{-11}	1.6×10^{17}	4.32×10^6
10	2:3	30	2.2	3.61×10^{-6}	2.44×10^{-17}	4.07×10^{-11}	9.01×10^{16}	3.66×10^6
10	1:3	15	2.8	5.0×10^{-6}	6.54×10^{-17}	7.85×10^{-11}	4.29×10^{16}	3.35×10^6
15	1:3	25	1.7	3.99×10^{-6}	3.30×10^{-17}	4.97×10^{-11}	5.15×10^{16}	2.55×10^6
10	1:3	30	1.4	3.36×10^{-6}	1.98×10^{-17}	3.54×10^{-11}	7.07×10^{16}	2.5×10^6
10	1:4	30	1.1	1.93×10^{-6}	3.7×10^{-18}	1.15×10^{-11}	2.9×10^{17}	3.33×10^6
10*	1:4	30	1.1	2.87×10^{-6}	1.22×10^{-17}	2.57×10^{-11}	9.0×10^{16}	2.3×10^4
16	1:39	12	0.4	1.77×10^{-6}	2.8×10^{-18}	9.7×10^{-12}	1.42×10^{17}	1.37×10^6
5.4	1:39	12	0.4	2.09×10^{-6}	4.7×10^{-18}	1.36×10^{-11}	8.5×10^{16}	1.15×10^6
8	1:39	12	0.4	2.51×10^{-6}	8.18×10^{-18}	1.96×10^{-11}	4.8×10^{16}	9.40×10^5
12	1:39	12	0.4	3.0×10^{-6}	1.41×10^{-17}	2.8×10^{-11}	2.8×10^{16}	7.89×10^5
8	1:17.5	23	0.4	----	----	----	----	----

* 3 días después.

Los resultados de la TABLA 4.1.4, como ya se mencionó son resultados basados en un diámetro promedio, un caso ideal. Sin embargo nos permiten percibir una idea general del grado de área superficial lograda mediante el método propuesto de dispersión electroquímica.



Electroporación celular.

RESULTADOS DE CORRIENTE DIRECTA (C.D.)

Resultados Empleando una Fuente Pulsante de Alto Voltaje de Corriente Directa

Se presentan los resultados de tres fuentes pulsantes de alto voltaje de corriente directa mismas que difieren en los componentes de sus circuitos. El hecho de haber elaborado tres fuentes se debió a que se iban optimizando de tal forma que las modificaciones se realizaron con la finalidad de obtener gradualmente una mejor respuesta del sistema que emita un voltaje de salida mayor (esto es con el objetivo de desarrollar una dispersión-coalescencia favorable), así como también perfeccionar la forma de onda.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior aplicando corriente alterna, es seleccionado para esta sección el arreglo de electrodos superiores representado en la FIG. 4.1.2. (b) pero ahora aplicando corriente directa, adicionando una fuente para los electrodos inferiores. La representación esquemática general es como se observa en la FIG. 4.2.1. En esta sección únicamente se utilizó la boquilla de entrada de la fase acuosa de acero inoxidable, como se ha mencionado, ésta será empleada como electrodo. Por lo general el promedio del diámetro de la gota obtenida a la salida de la aguja sin aplicar voltaje es del orden de 4.3 mm aproximadamente.

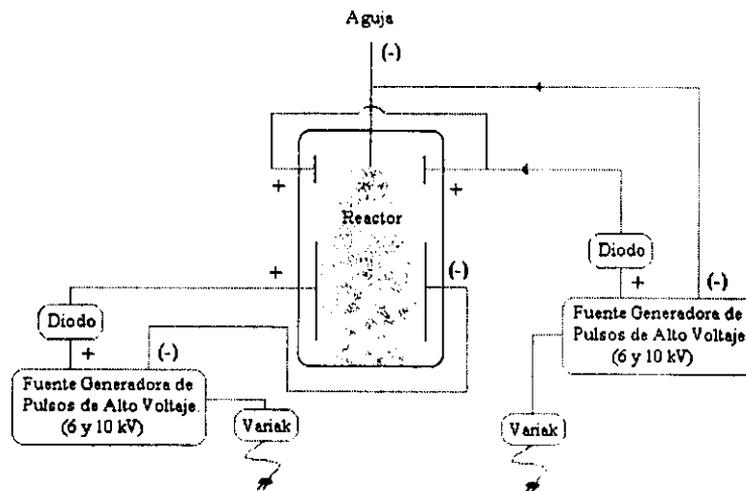


FIG. 4.2.1 Esquema del sistema utilizando C.D.

Como se advierte en la FIG. 4.2.1., ahora se emplean dos fuentes de poder independientes, la primera suministra únicamente a los electrodos superiores y la segunda a los inferiores. Ambas son elaboradas de manera igualitaria, realizándose las respectivas modificaciones en las dos.

Si bien en la sección anterior se logró cuantificar por métodos microscópicos el diámetro promedio de las gotas dispersas, en este caso no es posible debido a la inestabilidad de las mismas. Podrían ser cuantificadas mediante cámaras especiales de video filmación que cuenten con una alta precisión y velocidad, al no contar con equipo de estas características, se omiten los resultados del diámetro de las gotas obtenidas basándose únicamente con la observación visual y de criterio. A continuación se presentarán los resultados al emplear cada fuente.

Primera Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje

Las condiciones de trabajo con que se probó la primera fuente fue el sistema (w/o) 1:39 y T.R. 12 min. En esta parte solamente se utilizó una de las dos fuentes, la perteneciente a los electrodos superiores donde se llevaría a cabo la dispersión puesto que habría que desarrollar primeramente el rompimiento de las gotas para posteriormente coalescerlas. Por esto mismo se da un mayor énfasis a esta zona del reactor (por ahora) , en la que se observó que esta realizaba una mínima dispersión generando diámetros de la gota muy grandes del orden de 50-100 micras aproximadamente.

Por otra parte, fue notorio que algunos de los componentes que conforman el circuito son complicados de controlar como es el caso del oscilador que modifica la frecuencia y el ciclo de trabajo. Sin embargo, se deseaba obtener un punto óptimo de trabajo con respecto a una mayor dispersión de la fase acuosa y esto se lograba modificando dichos parámetros de la fuente; pero como ya se mencionó, no era sencillo. Así también existía un poca durabilidad de los circuitos implementados en la parte del Switching y del oscilador. En lo que respecta a las cargas que manifiestan el arreglo de los electrodos empleados en toda la sección de Corriente Directa, es la que a continuación se indica:



FIG. 4.2.2. Celda Electroquímica con C.D.

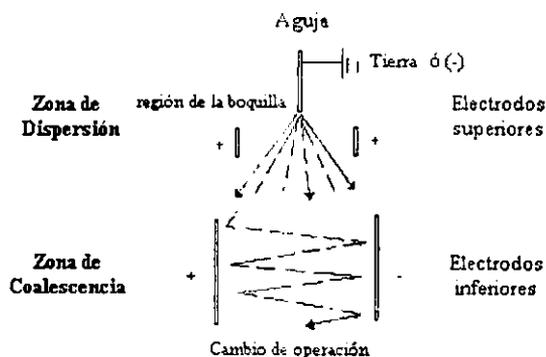


FIG. 4.2.3; Esquema del movimiento de las microgotas en la celda electroquímica.

Al realizar este experimento, aún no se contaba con los aparatos electrónicos adecuados para medir los valores de la Intensidad de corriente y el voltaje emitidos por la fuente elaborada. Por consiguiente, en esta parte se desconocen los valores de potencia suministrada al sistema.

Debido a los problemas técnicos a los que se enfrentó al manipular esta fuente de poder, se diseñó y modificó esta misma generándose una Segunda Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje, que es expuesta en la parte que a continuación se hace mención.

Segunda Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje

La modificación efectuada a esta segunda fuente fue únicamente el reemplazar una resistencia que formaba parte del circuito oscilador por otra que fuese una resistencia variable de alta precisión. De esta forma se obtuvo un mayor control, estabilidad y precisión al variar la frecuencia (f) y ciclo de trabajo (CT) dentro de las señales de pulsos cuadrados que emitía como respuesta la fuente hacia la bobina.

El esquema que representa las partes que conforman la fuente pulsante a grosso modo son las siguientes:

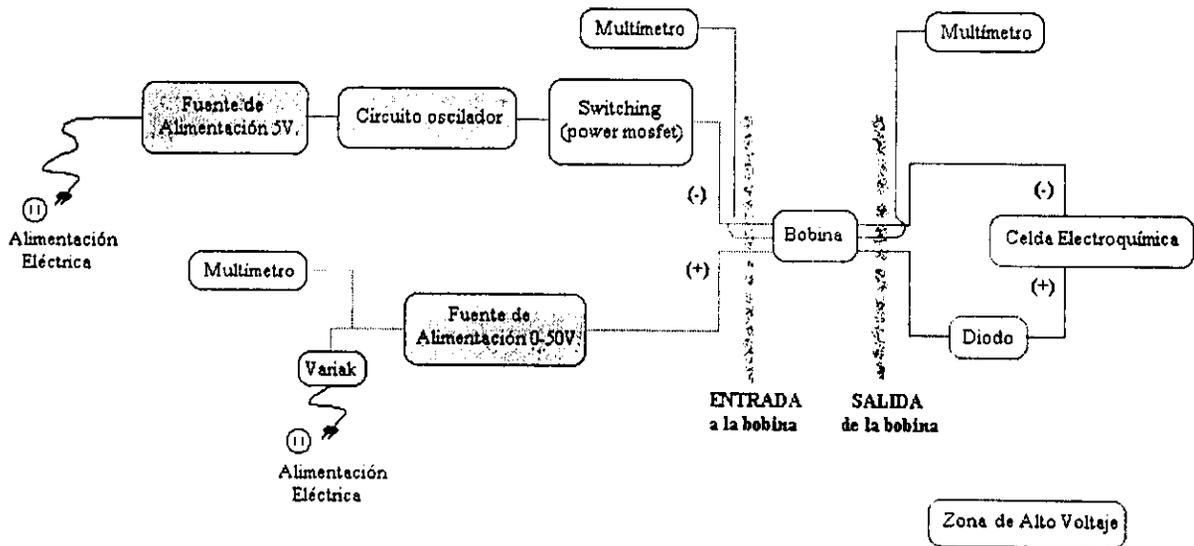


FIG. 4.2.4: Esquema del circuito de la Segunda Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje.

El hecho que únicamente se presenta en la Fig. 4.2.4 una sola fuente para un solo par de electrodos es simplemente por facilitar el esquema debido a que la otra fuente es igual a la ya representada, lo cual no significa que no se aplicara la segunda fuente al otro arreglo de electrodos. En esta misma figura se observa en la zona de alto voltaje entre la bobina y los electrodos un diodo,

el cual tiene como función prevenir la descarga de los electrodos a través del circuito [1] y eliminar o más bien permitir el paso únicamente a la parte negativa (o positiva) de la forma de onda (ver por ejemplo FOTOGRAFIA 4.2.3.).

Cabe decir que se deseaba que los componentes del circuito diseñado ahora tuviesen un tiempo de vida media adecuado, efecto que si se logró con la modificación. Por otra parte, también se deseaba encontrar un punto en cierta forma óptimo de trabajo que estuviera relacionado el efecto de la fuente generadora de pulsos cuadrados con el efecto de dispersión en la celda electroquímica (EPC). Para ello, se realizó un amplio barrido de valores con una variación simultánea entre la frecuencia y el ciclo de trabajo provenientes de los pulsos cuadrados emitidos del circuito oscilador y al mismo tiempo se observaba el efecto que producían estos cambios en la dispersión de las gotas para finalmente obtener un rango de valores de frecuencia y ciclo de trabajo en los que se observe visualmente una mejor dispersión.

Los valores medidos se obtenían realizando las mediciones directamente en la pantalla del osciloscopio. Los valores límites inferiores y superiores que se lograban de acuerdo a las características específicas del circuito oscilador en el diseño de esta fuente fueron,

	Frecuencia [Hz]	Ciclo de Trabajo [%]
Máxima	500	70
Mínima	7	70

No es sencillo manipular las variables de frecuencia y ciclo de trabajo al mismo tiempo, debido a que son dependientes una con respecto a la otra, sin embargo, se encontró de manera visual un punto máximo de trabajo. Al elaborar el amplio espectro de n posibilidades modificando las dos variables antes mencionadas, se infirió que los valores en los que se apreciaba una mejor dispersión de las gotas de la solución amortiguadora dentro del diesel -en otras palabras, existe una mayor cantidad de microgotas con un diámetro cada vez menor y con una cinética mayor- son cuando el valor de la frecuencia es de 50 Hz y el Ciclo de Trabajo es de aproximadamente el 50%.

Es de mencionar que las pruebas anteriores se realizaron primeramente en los electrodos superiores ya que en estos se apreciaba evidentemente los cambios o las consecuencias al variar la frecuencia y el CT. Sin embargo, también se trabajó lo mismo en los electrodos inferiores donde se llevaba a cabo la coalescencia, no obstante, los cambios en esta zona no fueron muy apreciables por lo que se decidió también utilizar los mismos valores que en los superiores, es decir, 50 Hz y 50%.

Las condiciones del sistema para realizar las pruebas e impresiones fotográficas fueron: Relación de volumen (w/o) 1:24 y Tiempo de Residencia (T.R.) de 60 min, empleando el reactor de 170 mL de capacidad.

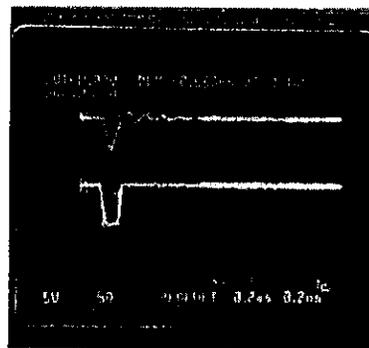
¹ Scott T.C. *et.al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1237-1244, 1994.

Es muy importante decir que los resultados que se presentan pertenecientes a la zona de alto voltaje se realizaron entre la bobina y los diodos y no directamente en la celda. Para hacer más clara esta situación, los valores *no* son los pertenecientes a la forma de onda y energía que recibe directamente la celda electroquímica (datos que serían de mucho mayor interés), sino que son los pertenecientes a los de antes de pasar por los diodos. Estas mediciones no se lograron realizar específicamente en la celda por una simple razón, la impedancia de la celda es mucho más grande que la del osciloscopio ($Z_{osc} \lll Z_{celda}$).

Más adelante se muestran las fotografías obtenidas respecto a las formas de onda características del voltaje que corresponde a la *entrada* y a la *salida* (ver FIG. 4.2.4.) de la bobina dentro de la fuente generadora de pulsos, estableciéndolas únicamente para los electrodos superiores. Las mismas se encuentran ordenadas de acuerdo a los valores ascendentes de los voltajes medidos entre el variak (1v, 2v, etc.) y la fuente.

Excepto en la primera fotografía, se muestra una sola señal correspondiente al voltaje del trayecto de la fuente de alimentación hacia la bobina, a la que se le llamará *Entrada*. La señal que se encuentra junto a ella es la que se obtiene del voltaje de salida de la bobina hacia la celda electroquímica a la que se le denominará de *salida* (ver FIG. 4.2.4). Es importante hacer mención de la escala [volts/cuadrante] en la que se observan las formas de onda, ya que fue modificada en algunos casos para una mejor apreciación.

Para 1V.

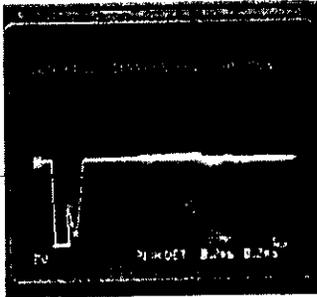


FOTOGRAFÍA 4.2.1. Entrada 60V, Salida 5.8 kV, Escala 5V

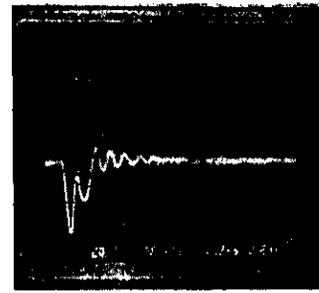
En esta imagen se muestran las formas de onda correspondientes a la entrada (señal inferior) y a la salida de la bobina (señal superior) ver FIG. 4.2.4. La señal a la entrada de la bobina tiende a formar un pulso cuadrado negativo de 60 V, mientras que a la salida se observa una sola señal semisinusoidal de aproximadamente 5.8 kV con amortiguamiento.

Estas señales se emiten 50 veces cada segundo. Las escalas que se muestran en las fotografías del osciloscopio le corresponde para el eje *x* el tiempo en ms y para el eje *y* es el voltaje.

Para 2V



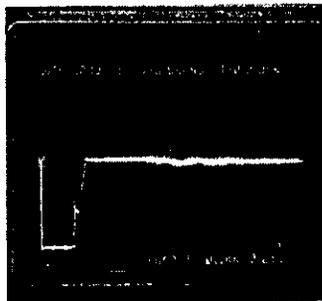
FOTOGRAFÍA 4.2.2. Entrada 64V, Escala 2V



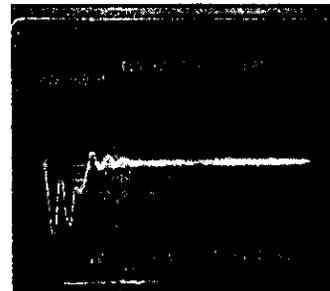
FOTOGRAFÍA 4.2.3. Salida 6 kV, Escala 2V

La señal a la entrada de la bobina se ve que tiende a ser un pulso cuadrado pero aparece una señal adjunta en forma de pico, misma que provoca que la señal sea más ancha. La forma de onda a la salida de la bobina presenta dos señales con aspecto de picos con amortiguamiento.

Para 3V



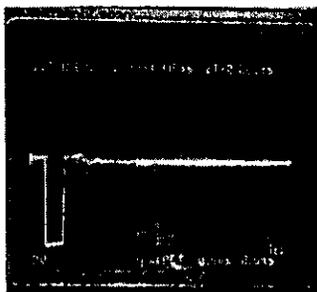
FOTOGRAFÍA 4.2.4. Entrada 64V, Escala 2V



FOTOGRAFÍA 4.2.5. Salida 6 kV, Escala 2V

En lo que respecta al incrementar en voltaje, se observa que a la entrada de la bobina la forma de onda tiende a ensancharse con la aparición de nuevas señales adjuntas al pulso cuadrado. Esta no presenta amortiguamiento. Por otra parte, a la salida la señal también va ensanchándose al aparecer la formación de una tercera señal con amortiguamiento.

Para 4V



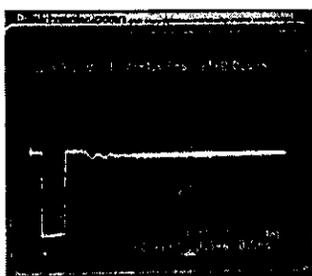
FOTOGRAFÍA 4.2.6. Entrada 64V, Escala 2V



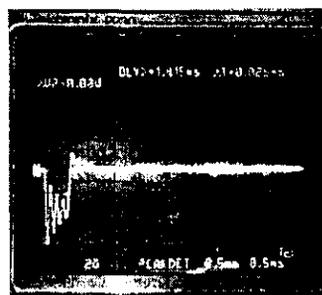
FOTOGRAFÍA 4.2.7. Salida 6 kV, Escala 2V

A partir de estas fotografías se modificó la escala del tiempo (eje x) para una mejor apreciación, anteriormente era de 0.2 ms cada cuadrante, ahora es de 0.5 ms (a menos que se indique lo contrario).

Para 5V



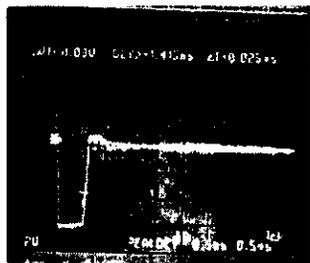
FOTOGRAFÍA 4.2.8. Entrada 64V, Escala 2V



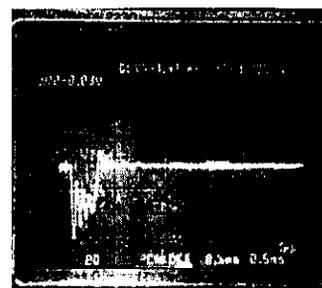
FOTOGRAFÍA 4.2.9. Salida 6 kV, Escala 2V

Se presenta ahora una forma de onda de pulso cuadrado casi perfecto a la entrada de la bobina con un ligero amortiguamiento. A la salida se aprecia una forma de onda que tiende a formar un pulso cuadrado, sin embargo se denota que existen cuatro señales en forma de picos que ensanchan la señal total con un posterior amortiguamiento.

Para 6V



FOTOGRAFÍA 4.2.10. Entrada 64 kV, Escala 2V



FOTOGRAFÍA 4.2.11. Salida 6 kV, Escala 2V

En esta parte se concluye que el voltaje máximo obtenido a la entrada de la bobina es de 64 Volts presentándose una forma de onda de un pulso cuadrado que se ensancha conforme se aumenta el voltaje en el variak. En lo que respecta a la señal obtenida después de la bobina, también se observó que existe un máximo voltaje de entrega a la celda, el cual fue de 6 kVolts. Así también se ve que el incremento de las señales en forma de pico que también ensanchan la respuesta es proporcional al incremento de voltaje suministrado desde el variak.

Fue interesante observar que el voltaje aplicado a la fuente de alimentación tuvo como máximo 6V, puesto que el voltaje pico que se obtenía a la salida de la bobina tuvo un valor o punto límite máximo de 6 kV siendo inútil incrementar el voltaje de entrada ya que tampoco existía una mayor dispersión. Como se puede deducir, las características de la fuente no fueron aptas para entregar mayor voltaje, mas en cambio, se apreció en las señales de salida de la bobina (FOTOGRAFÍAS 4.2.3-4.2.11 impares) que van incrementando gradualmente con la aparición de nuevas señales adjuntas a la inicial al aumentar el voltaje.

En esta prueba se vislumbró que desde la aplicación de 1V a la fuente de alimentación (5.8 kV al reactor) nos encontramos en el umbral de la dispersión.

Ahora bien, para conocer el efecto que tiene la relación de volúmenes de la solución amortiguadora en el diesel (w/o) y los tiempos de residencia en la cantidad de voltaje requerido por el sistema para producir la dispersión, se elaboraron ensayos en los que pudiéramos analizar la relación existente con respecto al cambio de dichas variables. Se muestran las tablas y gráficas respectivas para cada proporción de buffer/diesel (w/o).

TABLA 4.2.4: Relación de volúmenes w/o 1:1 y T.R. 15, 30 y 60 min.

(w/o)	Tiempo de Residencia (T.R.) [min]	Voltaje de alimentación [V]	Voltaje de salida de la bobina [kV]
1:1 (50:50)	15	1	5.2
		1.5	6
		2	6
		3	6
	30	4	6
		1	4.6
		1.5	4.6
		2	4.6
	60	3	4.6
		4	4.6
		1	4.6
		1.5	4.6

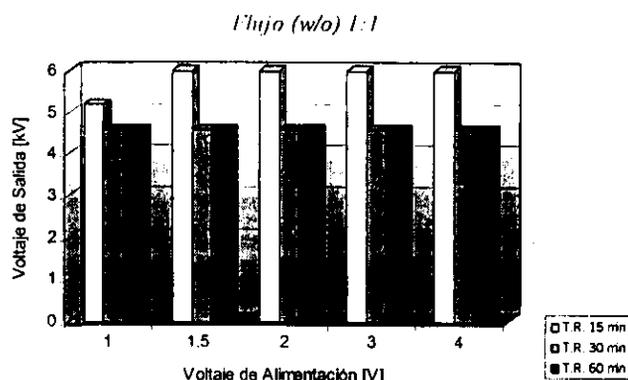


FIG. 4.2.5: Relación de volúmenes w/o 1:1 y T.R. 15, 30 y 60 min.

TABLA 4.2.2: Relación de volúmenes w/o 1:3 y T.R. 15, 30 y 60 min.

(w/o)	Tiempo de Residencia (T.R.) [min]	Voltaje de alimentación [V]	Voltaje de salida de la bobina [kV]
1:3 (25:75)	15	1	5
		1.5	5
		2	5
		3	5
	30	4	5
		1	5.2
		1.5	5.2
		2	5.2
	60	3	5.2
		4	5.2
		1	4.6
		1.5	4.6

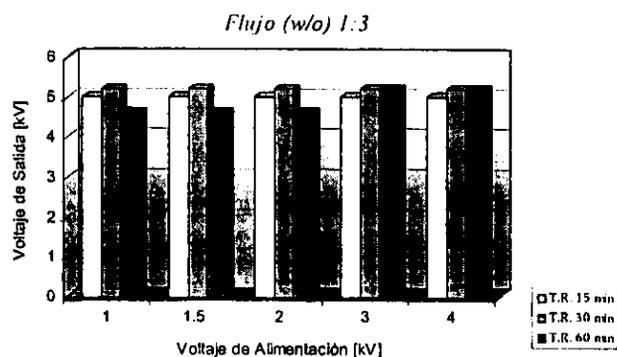


FIG. 4.2.6: Relación de volúmenes w/o 1:3 y T.R. 15, 30 y 60 min.

TABLA 4.2.3. Relación de volúmenes w/o 1:24 y T.R. 15, 30 y 60 min.

(w/o)	Tiempo de Residencia (T.R) [min]	Voltaje de alimentación [V]	Voltaje de salida de la bobina [kV]
1:24 (4:96)	15	1	4.6
		1.5	4.6
		2	4.6
		3	4.6
	30	4	4.6
		1	5.2
		1.5	5.2
		2	5.2
	60	3	5.2
		4	5.2
		1	3
		1.5	4.4
	2	5.6	
	3	6	
	4	6	

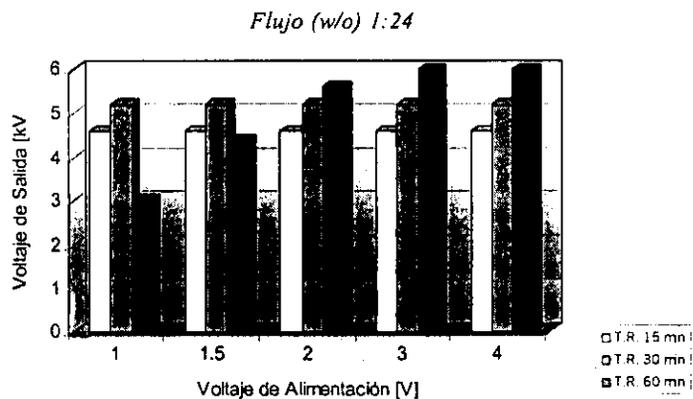


FIG. 4.2.7. Relación de volúmenes w/o 1:24 y T.R. 15, 30 y 60 min.

Lo que podríamos concluir después de estos resultados es que el voltaje que demanda el sistema es relativamente constante independientemente del volumen de fase acuosa que entre en determinado tiempo, por consiguiente, podríamos decir que no existe una relación directa de proporcionalidad, sino que el factor voltaje requerido esta en función de otros parámetros y no de la velocidad del flujo con que este trabajando el sistema y/o de la cantidad introducida de la fase líquida que presenta una alta conductividad (en nuestro caso el buffer). No hay que ignorar que al disminuir el porcentaje de fase acuosa se presenta una ligera variación con respecto a los casos anteriores, disminuye el promedio del voltaje requerido, no obstante, existe la misma tendencia.

El diseño de esta fuente fue adecuado en el sentido que el tiempo de vida de los circuitos es mayor que en la elaborada anteriormente, pero, la forma de onda que presenta no lo es. Además, esta fuente no es capaz de proporcionarle la energía necesaria al reactor de 330 mL de capacidad para

desarrollar la dispersión, en donde de hecho no se apreciaba efecto alguno como en efecto si acontecía en el caso del reactor de 170 mL - el cual se empleó durante toda esta experimentación - , siendo esto la causa al hecho de cuestionarnos los motivos por los que sucede este fenómeno, es decir, porque no se realiza la dispersión en un reactor de mayor capacidad? Adicionalmente considerando que este comportamiento no se presentó al aplicar Corriente Alterna. Por consiguiente, se diseña y elabora una tercera fuente generadora de pulsos de alto voltaje para eliminar algunas probables causas, mejorar la señal y sobre todo para lograr voltajes de salida hacia el reactor mayores que los logrados hasta el momento (6 kV).

Tercera Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje

Las modificaciones realizadas en esta tercera fuente fueron sustituir el mosfet del Switching por un transistor Darlington así como también el adicionar algunos transistores en el circuito oscilador.

El esquema representativo de la fuente generadora de pulsos se presenta a continuación teniendo presente que se esquematiza solo una de dos fuentes correspondientes a un solo arreglo de electrodos:

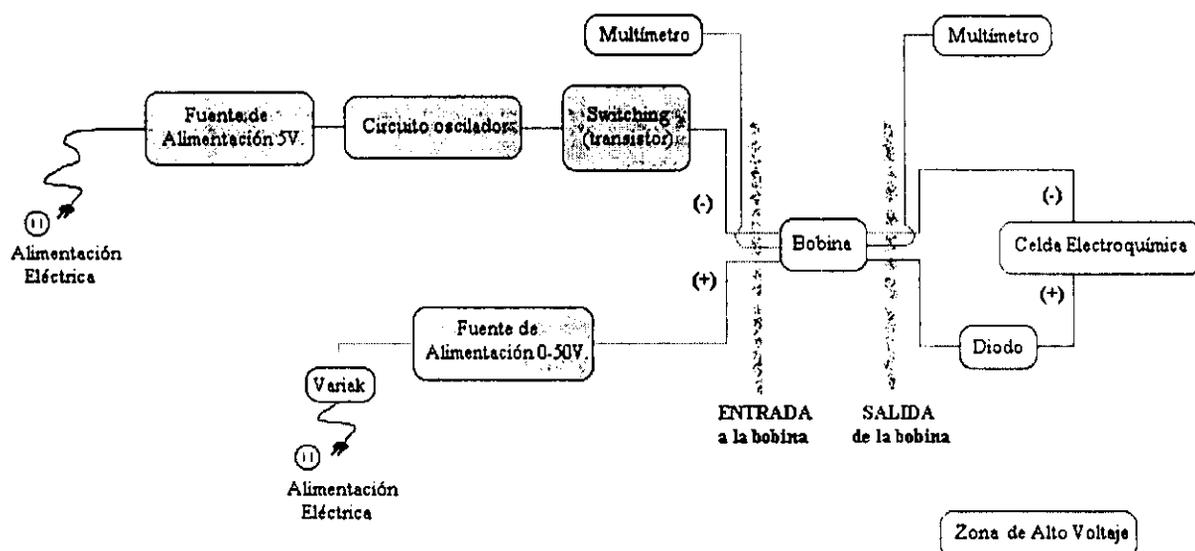


FIG. 4:2:8. Esquema del circuito de la Tercera Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje.

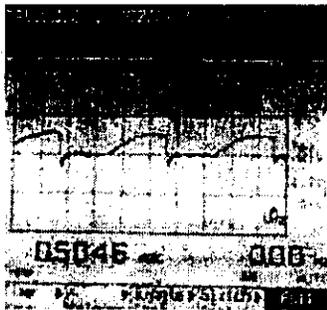
Una vez terminada la tercera fuente de poder, se procede a verificar si el tiempo de vida de los circuitos es mayor. El resultado es favorable. Aún permanecen los parámetros constantes de frecuencia (50 Hz) y ciclo de trabajo útil (50%). Por ahora se trabajará las condiciones de la relación de volúmenes agua/diesel (w/o) 1:1 con un tiempo de residencia de 60 minutos.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo, se procede a implementar el experimento. Afortunadamente en esta etapa ya se cuenta con el multímetro gráfico para realizar las lecturas de intensidad de corriente rms (del inglés "root-mean-square") en alto voltaje. Hay que recordar que la ecuación para obtener la potencia o energía suministrada al sistema se calcula mediante la ecuación

$$P = V I \quad [1]$$

Donde V es el voltaje e I es la intensidad de corriente. Los valores de voltaje se obtienen de las gráficas vistas en el osciloscopio, mismas que son fotografiadas y se presentan mas adelante. Los valores de voltaje pico son pertenecientes a la primera señal observada.

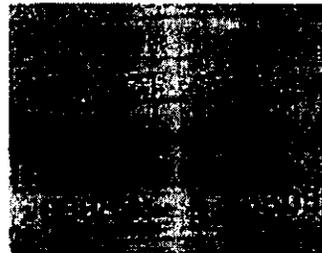
Primeramente se presentarán las formas de onda correspondientes a la intensidad de corriente a la entrada y salida de la bobina, mismas que son mostradas en las siguientes tomas fotográficas,



FOTOGRAFÍA 4:2.12: Intensidad a la entrada de la bobina. Electrodo superiores.

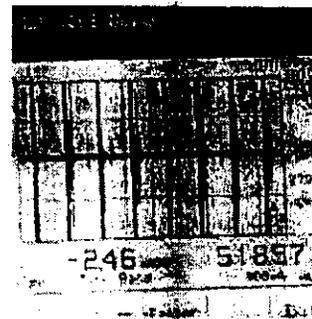
Forma de onda de la Intensidad de corriente a la entrada de la bobina de los *electrodos superiores* con un voltaje de 10 kV. Esta es característica de una bobina. Cada división equivale a 5 ms. El ciclo se repite cada 20 ms.

Forma de onda de la Intensidad de corriente a la entrada de la bobina de los *electrodos inferiores* aplicando un voltaje de 10 kV.



FOTOGRAFÍA 4:2.13: Intensidad a la entrada de la bobina

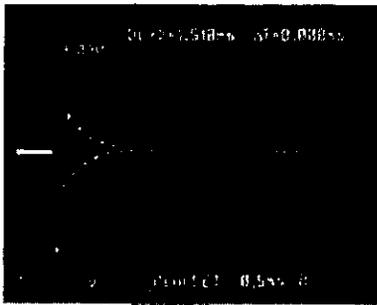
Forma de onda de la intensidad a la salida de la bobina de los *electrodos inferiores* con respecto al tiempo, esta es la corriente que es proporcionada al reactor. El voltaje aplicado es de 10 kV. Cada cuadrante equivale a 10 ms, y observamos que cada ciclo se compone de dos señales adjuntas, por lo tanto, el ciclo se repite cada 20 ms.



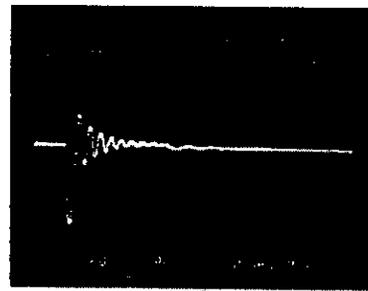
FOTOGRAFÍA 4:2.14: Forma de onda de Intensidad a la salida de la bobina.

Como se pueden apreciar son muy similares las formas de onda en ambos electrodos, por lo mismo no se presenta la correspondiente a los electrodos superiores a la salida de la bobina. Todas son señales características a las de una bobina [2].

Las tomas fotográficas correspondientes a las formas de onda de alto voltaje en los *electrodos superiores* medidos a la *salida* de la bobina son las siguientes:

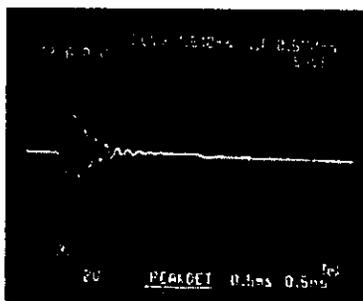


FOTOGRAFÍA 4.2.15 3 kV. Escala 1V

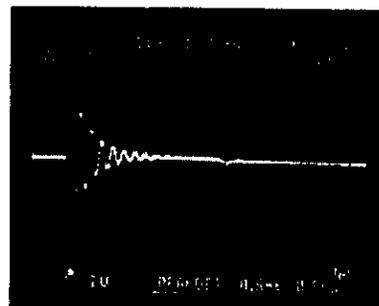


FOTOGRAFÍA 4.2.16 5 kV. Escala 2V

Se analiza que la forma de onda ahora da una sola señal en forma de pico y después es amortiguada. Midiendo el voltaje del pico mencionado, es como se determinó el valor de alto voltaje emitido.



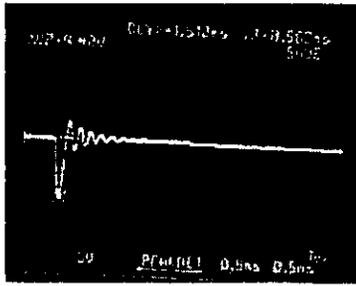
FOTOGRAFÍA 4.2.17 6 kV. Escala 2V



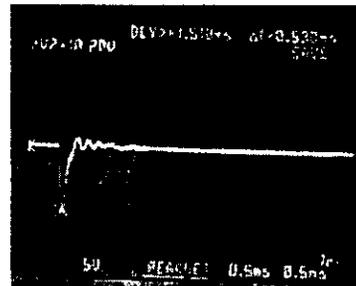
FOTOGRAFÍA 4.2.18 7 kV Escala 2V

El tiempo de relajación que tarda cada señal es de aproximadamente 1 ms, misma que se repite 50 veces cada segundo (50 Hz), es decir que cada 20 ms se repite una señal como la que vemos en estas fotografías. Por consiguiente estamos observando únicamente una cuarta parte de lo que tardaría en presentarse otra señal dado que la escala del osciloscopio se encuentra en 0.5 ms por cuadrante (5 ms pantalla total).

² William H. Hayt, et. al., *Análisis de Circuitos en Ingeniería*, 2^a, McGraw-Hill, México, 1975.



FOTOGRAFÍA 4.2.19. 9 kV. Escala 5V



FOTOGRAFÍA 4.2.20. 10 kV. Escala 5V

En estas últimas impresiones fotográficas se modificó la escala de voltaje de 2 a 5 V por cuadrante (eje y). El valor límite máximo de alto voltaje obtenido con esta fuente fue al llegar a 10 kV, donde el valor pico ya no incrementaba, mas en cambio, iniciaba la aparición de una señal adjunta haciendo que la señal se ensanche (como en la fuente anterior). Hay que considerar que las señales fueron "abiertas" para una mejor apreciación.

No se adicionaron las impresiones fotográficas correspondientes a la de los electrodos inferiores, ya que son similares a las presentadas anteriormente pertenecientes a los electrodos superiores.

Una vez establecidas las formas de onda y de acuerdo a la ecuación de potencia o energía necesaria que requiere el sistema, los valores de corriente y voltaje deben de corresponder a valores promedio o valores pico. En este caso, la intensidad de corriente ya es dada por el multímetro como valores rms, pero faltaría convertir los valores de voltaje a rms ya que los obtenidos son valores pico.

Si bien los valores del voltaje pico se obtuvieron del osciloscopio apreciado en las fotografías, hay que reconocer que para obtener los valores promedio no es adecuado dividir los valores pico entre $\sqrt{2}$ puesto que nuestras señales presentan un efecto de amortiguamiento, el cual podría corresponder o aproximarse mas al comportamiento de un sistema de *circuito RLC en paralelo subamortiguado* [3]. La analogía está claramente demostrada por la forma de onda del voltaje suministrado a los electrodos del reactor cuando el sistema esta en operación. La FIG. 4.2.9. contiene un diagrama de una forma de onda típica de la respuesta de un circuito RLC subamortiguado.

Así, $v(t)$ es una función *oscilatoria* del tiempo y cruza un número infinito de veces el eje de tiempos en $t = n\pi/2$, siendo n cualquier entero positivo.

Sin embargo, en este ejemplo, la respuesta solo está ligeramente subamortiguada y el término exponencial hace que la función se desvanezca tan rápidamente que la mayoría de dichos cruces serán inapreciables en un dibujo.

³ William H. Hayt, et. al., *Análisis de Circuitos en Ingeniería*, 2^a, McGraw-Hill, México, 1975.

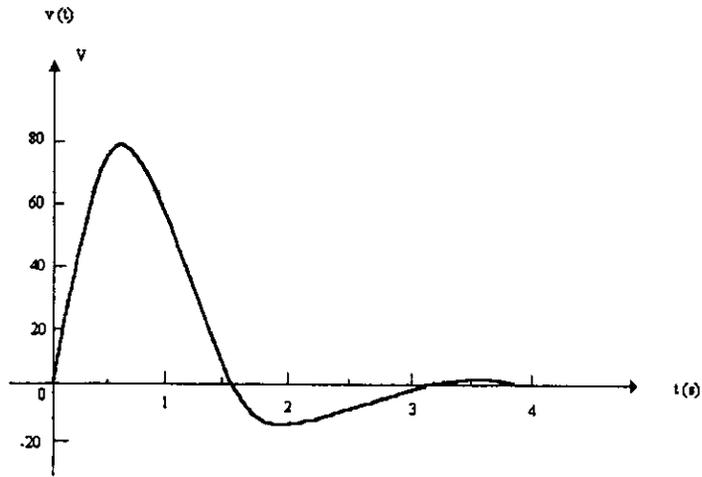


FIG. 4.2.9 Respuesta de un sistema RLC subamortiguado

La ecuación para el voltaje de un circuito de esta naturaleza es dada por la siguiente ecuación:

$$v(t) = e^{-\alpha t} (B_1 \cos \omega_d t + B_2 \text{sen } \omega_d t)$$

donde $v(t)$ es el voltaje dependiente del tiempo, α es el coeficiente de amortiguamiento exponencial, ω_d es la frecuencia resonante natural, B_1 y B_2 son cantidades reales.

Debido a la complejidad de obtener la ecuación correspondiente a la potencia en un sistema de naturaleza oscilatorio amortiguado, se sugiere hacer una aproximación no real considerando una forma de onda sinusoidal para obtener el valor eficaz (o valor rms) del voltaje y aplicarlo directamente a la ecuación de potencia (ec. [1]) ya establecida para un circuito de Corriente Alterna.

Las mediciones de voltaje e intensidad así como los cálculos de la potencia en los electrodos superiores e inferiores se dan en las siguientes tablas:

TABLA. 4.2.4: Valores para electrodos superiores.

Corriente (mA)	Alto (cm)	V (rms)	Potencia (W)	P (W/cm²)
I_{rms}	d	$V_{p/\sqrt{2}}$	P_{rms}	P/d
(mA)	(cm)	(V)	(Watts)	(W/cm²)
160	3	2121	0.339	2.00
190	5	3535	0.672	3.95
211	6	4242	0.895	5.26
234	7	4949	1.158	6.81
282	9	6363	1.794	10.55
296	11	7778	2.302	13.54

V vs. I 1er. arreglo de electrodos
I: 1 T.R. 60 min

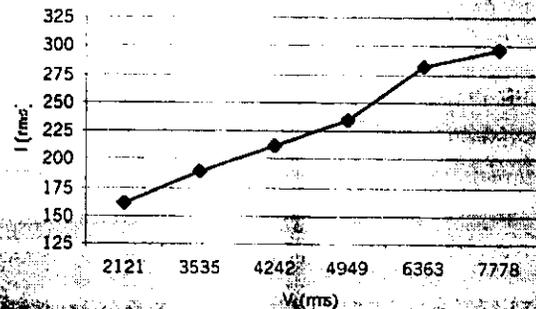


FIG. 4.2.10. Gráfica de Intensidad vs. Voltaje.

TABLA. 4.2.5: Valores para electrodos inferiores

Corriente I_{rms} [mA]	Voltaje V_{pico} [V]	V_{rms} $\sqrt{2}$ [V]	Potencia P_{rms} [Watts]	Potencia/litro P [W/L]
25	3	2121	0.05303	0.312
83	5	3535	0.2934	1.726
89	7	4949	0.4404	2.591
108	9	6363	0.6872	4.042
99	10	7071	0.7	4.118

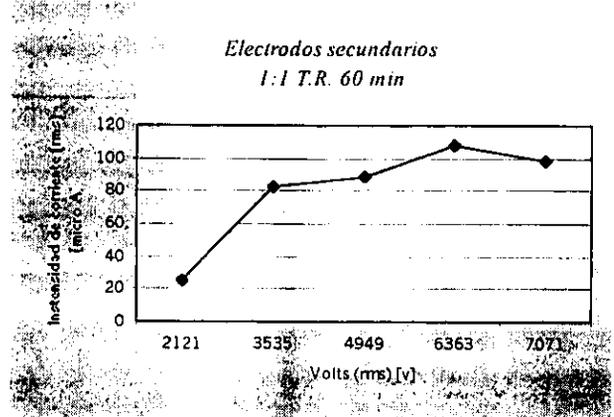


FIG. 4.2.11. Gráfica de Intensidad vs. Voltaje

Comparando los resultados de potencia por litro de ambos electrodos, se denota que se necesita mayor energía por litro en los electrodos superiores donde se lleva a cabo la dispersión que en donde se realiza la dispersión.

Los datos anteriores se obtuvieron haciendo uso del reactor con capacidad de 170 mL. Ahora bien, dado que los valores de voltaje alcanzados fueron hasta los 10 kV, se probó la efectividad de la fuente incrementando la dimensión del reactor a 330 mL de capacidad. Los resultados fueron favorables, puesto que si se llevó a cabo la dispersión, lo que nos indica que al perfeccionar la fuente podemos obtener mejores resultados. Se sugiere diseñar y elaborar una fuente de mayor potencia, lo que implica implementarle componentes de un mayor costo. Por esta razón aunado a la carencia de presupuesto para este proyecto, es que se decide declinar por el momento en la elaboración de la misma.



Electroporación Celular.

COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE CORRIENTE ALTERNA Y CORRIENTE DIRECTA

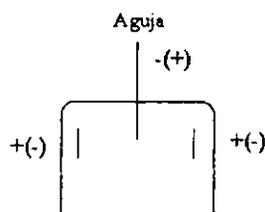
Comparación de Resultados Entre Corriente Alterna y Corriente Directa

La finalidad de comparar los resultados obtenidos aplicando ambos tipos de corriente, es porque se analizó que cada una tiene un comportamiento y aplicación diferente; pero finalmente, ambas realizan el fenómeno de dispersión

Iniciaremos comparando los valores energéticos de la potencia requerida en cada caso. Los valores de voltaje mencionados en la tabla correspondiente (TABLA 3.5) a corriente alterna se obtuvieron midiendo directamente en el multímetro el voltaje nominal siendo estos multiplicados por el factor de conversión del transformador empleado, que en este caso se obtuvo experimentalmente el valor de 135.

Corriente Alterna

Sistema (w/o)1:3, T.R. 15 min.



Las condiciones del sistema así como el arreglo de los electrodos superiores es mostrado en la figura de la izquierda. Los electrodos inferiores no se emplearon.

TABLA 3.5. Valores

Voltaje [V]	Potencia [W/L]
0	0
1890	1.1
2700	2.1
4050	4.5
5400	8.3
6750	13.5
8100	21.9
9450	34.5
10125	44.1

Potencia por litro en C.A.

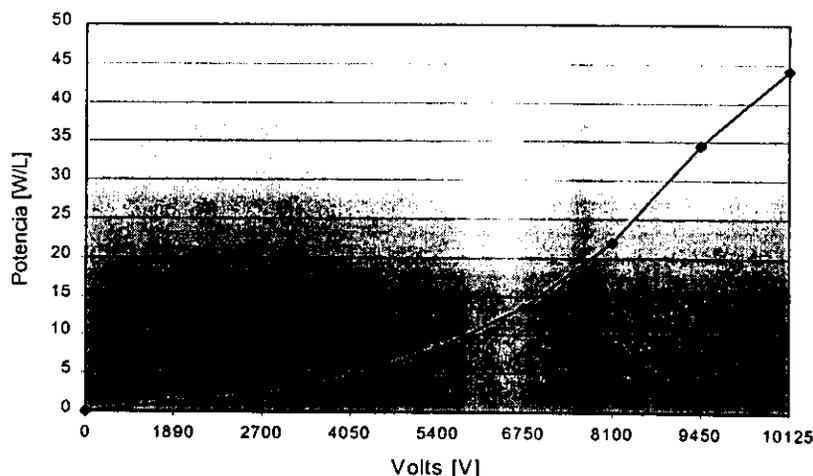


FIG. 3.1 Gráfica de Potencia vs voltaje.

Para obtener los valores de intensidad de corriente que es suministrada a la celda electroquímica es decir, después del transformador, se hizo uso de la siguiente ecuación

$$V_p I_p = V_s I_s$$

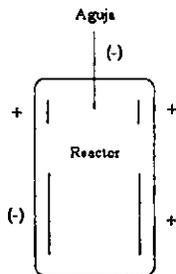
donde V_p e I_p son el voltaje e intensidad respectivamente en el primario o en otras palabras, la zona entre el variak (alimentación de energía) y el transformador y V_s e I_s son el voltaje e intensidad en el secundario o en la zona entre el transformador y la celda electroquímica. De esta ecuación, se obtiene la intensidad de corriente que le es suministrada a la celda para realizar la dispersión.

El comportamiento de la función matemática que presenta este sistema es exponencial, donde en el caso extremo se alcanzan valores de potencia de casi 6000 watts/litro al aplicarle aproximadamente 10 kV. El fenómeno de dispersión se presenta desde que se aplica aproximadamente 1350 volts, incrementándose en forma directamente proporcional al voltaje aplicado el movimiento cinético de las microgotas dentro del medio.

Los valores de voltaje que a continuación se mencionan para el caso de corriente directa fueron obtenidos directamente del osciloscopio en la zona de salida de la bobina. Por consiguiente los valores de potencia presentados no es la energía del total proporcionada tanto a la fuente generadora de pulsos de alto voltaje como a la celda electroquímica, sino más bien es la energía que únicamente le es suministrada a la celda.

Corriente Directa

Sistema (w/o) 1:1, T.R. 60 min.



Las polaridades que tiene cada electrodo se representan en el dibujo de la izquierda, así como también los valores de voltaje y potencia y las condiciones aplicadas de flujo y tiempo de residencia al realizar la cuantificación.

De acuerdo a la gráfica correspondiente a la potencia por litro en Corriente Directa (FIG. 3:2), vemos que también tiene una tendencia exponencial pero con la diferencia que se requiere de una potencia menor en comparación al caso de corriente alterna, como por ejemplo, al suministrar en C.A. aproximadamente 8100 Volts, nos da una potencia de 21.9 watts/litro y en C.D. al suministrar 7778 Volts, obtenemos una potencia de 13.5 watts/litro. Esto efecto simplemente es por la intensidad de corriente que circula por las fuentes de poder lo que hace que exista una diferencia con respecto a la energía.

FIG. 3.1 Valores de voltaje y potencia

Voltaje rms $V_{pico}/\sqrt{2}$ [V]	Potencia P por litro [W/L]
2121	2.00
3535	3.95
4242	5.26
4949	6.81
6363	10.55
7778	13.54

Potencia por litro para C.D.

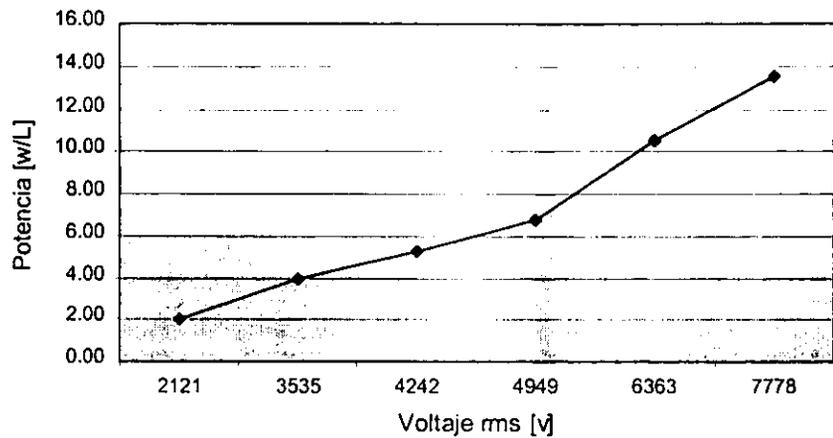


FIG. 3.2 Gráfica de potencia vs voltaje.

Así mismo, otros aspectos en el que existen diferencias se resumen en la TABLA 3.3.

TABLA. 3.3. Comparación entre C.A y C.D.

	Corriente Alterna	Corriente Directa
Estabilidad de las emulsiones	Estable	Inestable
Formación de microemulsión con aspecto blanco lechoso.	+++	---
Promedio de Energía necesaria para iniciar la dispersión	1.1 watts/litro	2.0 watts/litro
Formas de onda emitida por la fuente	Sinusoidal	Sinusoidal subamortiguada
Costo aprox. para la elaboración de la fuente de poder.	\$ 900.00	\$ 1,700.00 C/U

Si bien existen ventajas y desventajas al hacer uso de una fuente o de otra, es claro que se pueden aplicar ambas dependiendo de nuestras necesidades. Si bien la corriente Alterna nos podría ser muy útil en la técnica de inmovilización celular, la corriente directa lo sería en la aplicación del proceso de biodesulfuración de hidrocarburos. Habría que pensar en el objetivo principal para seleccionar el tipo de corriente más conveniente.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Conclusiones

Fuente de Corriente Alterna

En primera instancia se observó que las emulsiones formadas con la aplicación de este tipo de corriente son sumamente estables, en algunos casos tienen un tiempo de vida media de 30 días aproximadamente, todo depende de cómo se acomoden las cargas del arreglo de electrodos que se utilice, en consecuencia este es un factor importante. Por ejemplo, el arreglo que se emplea en los sistemas 15 kV/1:3/25 min y 16 kV/1:39/12min, es el que proporciona una mayor estabilidad en la emulsión que en los otros casos.

Los diámetros de gotas promedio en los sistemas empleados fueron entre 1 a 5 micras, observándose que el sistema nos puede proporcionar áreas superficiales del orden de 2.4×10^4 a 4.3×10^6 cm² por minuto de operación. Este efecto obviamente actúa directamente en la transferencia de masa.

Fue sorprendente encontrar microorganismos en la fase acuosa dispersada en el diesel después de haber estado tapado y en reposo. Aquí habría que identificar la clase de microorganismo que es capaz de desarrollarse en un medio tan drástico, puesto que no hay aireación, ni suministro de nutrientes adicionales. Asimismo, ambas fases (orgánica y acuosa) se filtraron usando un poro de 0.22 micrómetros, siendo esto una forma de esterilización antes de ser procesados en el reactor, aunque si bien es cierto que el reactor y las mangueras empleadas no se esterilizaron y probablemente estos sean la fuente de contaminación.

El gasto de energía que se suministra específicamente a la celda electroquímica, va desde 1 a 44 watts por litro. A partir de 1 watt por litro ya se aprecia el efecto de dispersión.

El proceso electroquímico no causó efectos adversos a la fase orgánica, resultando excelente puesto que no hubo cambios en su composición química después de haberse sometido a campos eléctricos.

El diseño del reactor es un factor muy importante, resultando ser la aplicación de este sistema *exclusivo* para fases continuas de baja conductividad (fluido no conductor) y fases dispersas acuosas (fluido conductor).

Conclusiones

Fuente Generadora de Pulsos de Alto Voltaje de Corriente Directa

La estabilidad de la emulsión al aplicar este tipo de corriente, resultó ser inestable. Por lo que puede tener una gran aplicación en el proceso de electrobiodesulfuración. De la misma forma se obtiene la coalescencia total de las gotas dispersas, cosa que no se logra al aplicar Corriente Alterna. Estos resultados permiten continuar con el desarrollo y optimización del proceso propuesto.

Pese a que el tipo de fuente que se desarrolló es diferente al que se propone por otro grupo de investigación los resultados del fenómeno de dispersión-coalescencia son los mismos o muy similares.

Dentro del perfeccionamiento de la fuente de alto voltaje de C.D., se observó que ésta emite una forma de onda pseudo pulsante, ya que la señal resultante presenta un comportamiento de una señal semisinusoidal subamortiguada.

Se encontró que en la fuente de poder los parámetros de frecuencia y ciclo de trabajo son determinantes en cierto grado para una buena dispersión-coalescencia. De manera equivalente lo son la relación de volúmenes buffer/diesel y el tiempo de residencia.

La energía requerida para realizar dichos fenómenos oscila entre los 2 y 13 watts por litro, energía mucho menor a la requerida en el caso de Corriente Alterna. Hay que recordar que estos valores son los que requiere la celda electroquímica y no el total del sistema.

Recomendación:

El hecho de haber elaborado y desarrollado dentro del Instituto Mexicano del Petróleo todo el equipo necesario para la realización de este proyecto como lo son las fuentes de poder y los reactores a un costo mínimo, y sobre todo obtener resultados favorables -mismos que pueden dar pie a la continuación del desarrollo de esta nueva tecnología propuesta como una vía alterna en el proceso de desulfuración de algunos derivados del petróleo-. Sin embargo, esto implica un gran esfuerzo y capacidad que bien vale la pena continuar.

Conclusiones Generales

La estabilidad de la emulsión formada (*w/o*) al aplicar corriente directa, resultó ser inestable y en consecuencia también se logró la coalescencia por campos eléctricos. Esto es un gran beneficio para la aplicación que se desea dar dentro del proceso de electrobiodesulfuración ya que es de gran importancia para este proceso el formar emulsiones (*w/o*) y al mismo tiempo romperla. En este proceso el microorganismo desulfurador se introduciría dentro de la fase acuosa, entraría en contacto con la fase orgánica al desarrollarse la emulsión, realizaría la reacción de eliminación de azufre o desulfuración y finalmente posterior a la coalescencia de la fase acuosa sería evacuado dentro de la misma para ser regenerado y controlado. De aquí la importancia de haber obtenido una emulsión (*w/o*) con estas características.

Por otra parte, el reactor en flujo continuo fue diseñado para que en el mismo aconteciera el fenómeno de dispersión y coalescencia, lo que reduce la aplicación de un tren de separación adicional como sucede en el caso de los reactores de tanque agitado. Esto en otras palabras se traduciría en reducción de costo de operación.

En lo general podemos inferir que éste trabajo cumplió con los objetivos propuestos en un principio, se diseñó y elaboró un reactor electroquímico, dos clases de fuente de poder, una de C.A y otra de C.D, se estudiaron las condiciones de optimización para desarrollar una emulsión por métodos electroquímicos utilizando un reactor o celda electroquímica misma que se fue adaptando a las condiciones requeridas por el proceso. Se obtuvieron resultados de dispersión-coalescencia favorables utilizando dos escalas diferentes de volúmenes del reactor y por último se provee un método para extraer o convertir y eliminar compuestos no deseables en líquidos orgánicos de baja conductividad eléctrica.

La elaboración de la fuente de Alto voltaje de Corriente Directa pudo ser finalizada y hasta cierto punto optimizada teniendo como limitante las condiciones de presupuesto y tiempo. No obstante, los resultados para el fenómeno de emulsificación fueron favorables.

En el caso de Corriente Directa se observó que para realizar la emulsión se requiere una energía (potencia) de 2-10 watts por litro y en Corriente Alterna se observa que se requiere de 1-40 watts por litro y si éstos se comparan con un reactor de agitación mecánica se observa que este último gasta 100 ó 1000 veces más energía para crear la misma emulsión, haciendo referencia al diámetro de gota de 2-5 micras [1]

¹ Kaufman E.N. et.al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 73, 127-144, 1998.

Bien es cierto que para continuar con el desarrollo de esta nueva propuesta tecnológica y sobre todo si se desea aplicar este sistema en un futuro a la biodesulfuración, es necesario estar conscientes que se trata de un campo multidisciplinario que requiere trabajar en conjunto y armonía entre la Electrónica, Electroquímica, Microbiología, Genética, Fisicoquímica, Termodinámica, etc., ya que su asociación es indispensable para un buen desarrollo.

Esto es sólo el principio de una nueva tecnología....

Anexo

Anexo I

Petróleo

A1.1 Características del Petróleo

A1.1.1 Clasificación

En 1930 se estableció una clasificación general de los componentes de alto peso molecular de los hidrocarburos presentes en el petróleo, los cuales se encuentran divididos en familias como a continuación se mencionan^[1]:

- ✓ Parafinas
- ✓ Naftas
- ✓ Aromáticos
- ✓ Olefinas y acetilenos

Estos pueden clasificarse también de la siguiente forma:

TABLA A1.1.1

Hidrocarburos saturados	Alcanos lineales y ramificados(parafinas) y cicloalcanos(naftenos)
Hidrocarburos aromáticos	Aromáticos puros
Resinas y asfaltenos	Formados por la fracción policíclica de alto peso molecular, contienen átomos de N, S y O.
Hidrocarburos insaturados	Alquenos(olefinas) y alquinos(acetilenos), son muy escasos.

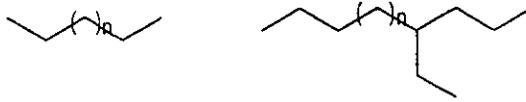
A1.1.2 Componentes del Petróleo

De acuerdo con la clasificación anteriormente dada a conocer, se hace mención de la mayoría de las moléculas que conforman el petróleo. Cabe mencionar que la proporción de éstas varía dependiendo de la procedencia del crudo.

¹ Flores E.A., (1998) *Estudio de la bacteria Rhodococcus rhodochrous/IGTS8 para el proceso de biodesulfuración del DBT aplicado a diesel primario mexicano*, Tesis de Licenciatura, U.N.A.M. Facultad de Ciencias.

Parafinas

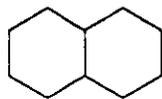
Esta familia presenta hidrocarburos saturados no cíclicos con cadenas lineales y ramificadas. Puede ser representada por las siguientes fórmulas moleculares:



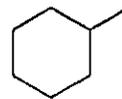
Regularmente su proporción decrece con el incremento del peso molecular promedio del petróleo. En las gasolinas el contenido de éstas es alto, alrededor del 80%, y en los aceites y lubricantes presenta el 30%.

Naftenos (cicloalcanos)

La familia nafténica, misma que constituye una cantidad sustancial del petróleo presenta hidrocarburos saturados cíclicos conteniendo uno o más anillos, los cuales pueden contener ramificaciones con una o más cadenas parafínicas, por ejemplo:



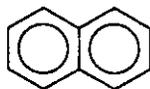
Decahidronaftaleno



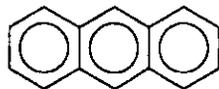
Alquilciclohexano

Aromáticos

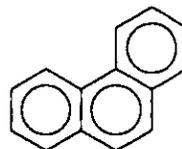
La familia de los aromáticos es de los más importantes que se encuentran en el petróleo. Contienen uno o más núcleos de benceno fusionados o no entre sí y/o con sustituyentes parafínicos, anillos aromáticos, etc.



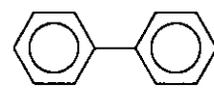
Naftaleno



Antraceno



Fenantreno



Bifenilo

Todos los crudos presentan compuestos aromáticos en proporciones variadas desde 10 hasta 50% o más alto.

Olefinas

Regularmente las olefinas se encuentran en las fracciones destiladas del petróleo. Estas son hidrocarburos insaturados o alquenos y tienen la fórmula general C_nH_{2n} .

La distribución del contenido de hidrocarburos saturados es de 60% y está relacionado con los aceites "parafínico nafténico"; los hidrocarburos aromáticos se encuentran entre un 40-45%. Normalmente éstos y los naftenoaromáticos son el segundo grupo más importante de los constituyentes de la fracción que ebulle por arriba de 210°C su contenido varía entre 20-45% en peso.

Durante la refinación del petróleo se obtienen fracciones cuya complejidad se incrementa con la temperatura final de destilación, esto es, la variedad y cantidad de isómeros se incrementa exponencialmente. El tipo de sulfuros orgánicos encontrados en los cortes de petróleo es diverso; en las fracciones ligeras con temperatura de destilación menor a 200°C se detectan mercaptanos, alquil sulfuros y alquil tiofenos de 4 a 10 átomos de carbono. La fracción de 200 a 540°C contiene disulfuros, tiofenos de dos a cuatro anillos aromáticos condensados, predominando los alquil benzenos y naftotiofenos de 13 a 22 átomos de carbono.

A1.1.3 Composición Química del Petróleo

La composición elemental del petróleo es variable, debido a que crudos provenientes de distintos yacimientos e incluso los pozos mismos muestran diferente contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre.

TABLA A1.2
Análisis del petróleo crudo

Origen	Composición (% peso)				
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Oxígeno	Azufre
<i>URSS</i>	83.6-87.1	11.6-16.1	0.1-1.5	0.1-1.5	0.2-3.5
<i>Canadá</i>	82.8-86.9	10.3-12.9	0.3-1.7	0.3-1.7	3.4-5.1
<i>México</i>	83.0-83.8	11.0-11.3	1.1-1.7	1.1-1.7	3.8-4.3
<i>USA</i>	83.5-87.9	11.0-14.2	1.1-3.6	1.1-3.6	0.4-0.8
<i>Venezuela</i>	82.5	10.4	0.6	0.8	5.7

Dependiendo de las diversas proporciones de los compuestos orgánicos con azufre, nitrógeno y oxígeno y de algunos constituyentes metálicos que se encuentran en el petróleo, es como se determina la naturaleza y el procedimiento que se requiere para la destilación del combustible crudo.

Los compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el crudo provocan mezclas más complejas causando problemas a la industria de refinación cuando se presentan en altas cantidades.

A1.2 Propiedades Eléctricas

A1.2.1 Conductividad

La conductividad eléctrica de los hidrocarburos es muy pequeña. Por ejemplo, los hidrocarburos normales (del hexano en adelante) tienen conductividades eléctricas menores a $10^{-16} \Omega/\text{cm}$; el mismo benceno tiene una conductividad de $4.4 \times 10^{-17} \Omega/\text{cm}$ y el ciclohexano de $7 \times 10^{-18} \Omega/\text{cm}$. No es de sorprender que la conductividad de hidrocarburos oleosos es extremadamente pequeña (ASTM D-3114), del orden de 10^{-19} - $10^{-12} \Omega/\text{cm}$. Los datos disponibles indican que la conductividad observada frecuentemente depende más del método de medición y de la presencia de trazas de impurezas que del tipo químico del petróleo.

La conducción a través del petróleo es no Ohmica; esto es, la corriente es no proporcional a la fuerza del campo. En algunas regiones se observa que ésta incrementa exponencialmente. También se observa el efecto del tiempo; la corriente en un principio es relativamente grande y disminuye a un valor constante mucho más pequeño. Esto es en parte por la polarización de los electrodos y parte por la eliminación de iones de la solución. La mayoría de los hidrocarburos incrementan su conductividad con el aumento de la temperatura. [2]

A1.2.2. Constante Dieléctrica

La constante dieléctrica ϵ de una sustancia puede ser definida como la razón de la capacidad de un condensador con el material a prueba colocado entre los platos del mismo C , con relación a la capacidad del condensador a vacío C_0 :

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}$$

Las constantes dieléctricas del petróleo y sus derivados pueden ser utilizadas para indicar la presencia de varios constituyentes, con características conductoras tales como asfaltos, resinas, o materiales oxidados.

La constante dieléctrica del petróleo crudo y sus derivados usualmente es baja y disminuye con el incremento de la temperatura. También es digno de mención que para materiales hidrocarbonados su constante es aproximadamente igual al cuadrado del índice de refracción.

² Speight James G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2^a, Marcel Dekker Inc., USA, 1991.

TABLA A1.3.
Constantes dieléctricas de algunos materiales

Material	Temperatura [°C]	Cte. Dieléctrica
<i>n</i> -Heptano	0	1.958
	20	1.930
	60	1.873
Benceno	10	2.296
	20	2.283
	60	2.204
Productos del petróleo		
Gasolina	20	1.8-2.0
Keroseno	20	2.0-2.2
Aceite lubricante	20	2.1-2.6

A1.2.3 Fuerza Dieléctrica

La fuerza dieléctrica o el análisis de voltaje (ASTM D-877), es el gradiente de potencial más grande o potencial que un aislante pueda resistir sin permitir una descarga eléctrica. Esta propiedad es, en el caso del petróleo así como también otros dieléctricos, dependiente del método de medición, de la duración de la trayectoria en la cual se realiza el análisis, de la forma y condición de la superficie de los electrodos y la duración de la diferencia de potencial aplicado.

En alcanos, se ha observado que la fuerza dieléctrica incrementa linealmente con la densidad del líquido. Existen muchas razones por las que los datos varían, entre ellos el más importante parece ser la presencia de algunos tipos de impurezas producidas por la corrosión, oxidación, cracking térmico o eléctrico, decarga gaseosa, temperatura, presencia de agua (la cual es la más común), entre otros.

Anexo II

Emulsiones

A2.1 Definiciones

Las emulsiones son sistemas dispersos con dos (o más) líquidos mutuamente insolubles o poco solubles, uno de los cuales se dispersa como gotas en el otro, y en algunos casos es estabilizado por un agente emulsificante. Usualmente se denomina al líquido en exceso como *fase cerrada, continua o externa* y al líquido dispersado como *fase interna o dispersada*.

Si la fase continua consiste de agua y la fase dispersada de un líquido orgánico (e.g., aceite mineral, diesel, etc.) se emplea el término emulsión "*oil-in-water*" (o/w). Por otro lado, si el agua es dispersada en un líquido no acuoso, se dice que se ha producido una emulsión "*water-in-oil*" (w/o) (ver FIG. A2.1). Dichas abreviaciones se han introducido internacionalmente como L-H para una emulsión o/w y H-L para w/o, L y H provienen de las palabras en griego "lipos" e "higros" respectivamente. Así mismo cuando dos líquidos no acuosos, como por ejemplo, etilen glicol y un polieter líquido, son emulsificados, se dice que son emulsiones "*oil-in-oil*" (o/o) [3].

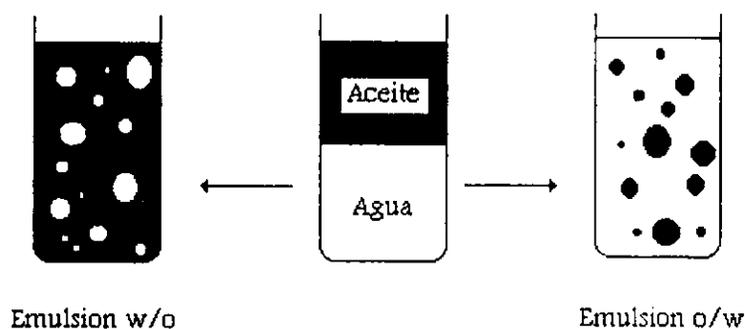


FIG. A2.1 Tipos de emulsión en sistemas acuosos.

El término *microemulsión* es empleado para describir una fase acuosa isotrópica con una microestructura específica que es formada espontáneamente y en la cual el diámetro de la partícula es menor que $10^{-2}\mu$.

³ Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. VCH, 5ª, Rep. Fed. of Germany, 1987.

El término *fase múltiple* o *emulsiones polifásicas* se emplean para describir sistemas en los cuales gotas de agua son realmente dispersadas en las gotas de aceite de una emulsión o/w (w/o/w) o sistemas en los cuales las gotas de aceite son dispersadas en las gotas de agua en una emulsión w/o (o/w/o). La secuencia de preparación puede ser marcada con subíndices. Una emulsión $w_1/o/w_2$ significa que es realizada dispersando una emulsión w/o en agua (FIG. A2:2).

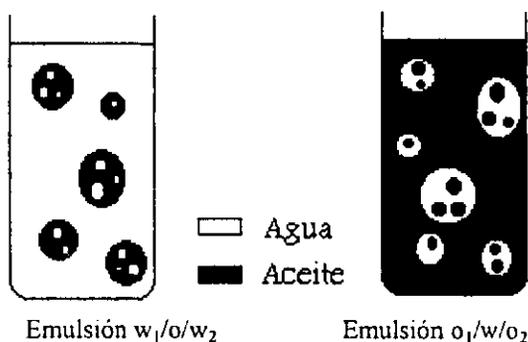


FIG. A2:2 Emulsión polifásica

El término de *emulsión atípica* se usa si el emulsificante no es libre de moverse en un sistema altamente viscoso pero es más o menos arreglado cristalográficamente. También la *emulsión espontánea* se usa para describir emulsiones que pueden ser formadas sin emplear cantidades sustanciales de energía mecánica (diámetro de la partícula $10^{-7}m$).

A2.2 Propiedades de Emulsiones

Las propiedades que son más evidentes y por lo general más importantes son: facilidad de dilución (de ordinario con agua), viscosidad, color, estabilidad y, si se forma la emulsión en el lugar donde se usa finalmente, su facilidad de formación. Para un tipo dado de emulsificación, estas propiedades dependen de lo siguiente: 1) las propiedades de la fase continua; 2) la razón de volúmenes entre la fase externa y la interna; 3) el tamaño de partícula de la emulsión; 4) la relación entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas iónicas); y 5) las propiedades de la fase dispersa.

A2.2.1 Tamaño de Partículas en la Formación de gotas

Una emulsión generalmente se piensa que es lechosa o un líquido turbio, sin embargo, esto acontece solo en el caso de una dispersión ordinaria de las partículas en la fase externa (promedio del diámetro de la partícula 10^{-4} - $10^{-6}m$). Emulsiones con un promedio del diámetro de las partículas entre 10^{-6} - $10^{-8} m$ tienen la apariencia típica de soluciones coloidales y presentan el efecto Tyndall (Partículas que son grandes en comparación con la longitud de onda λ , reflejan y refractan luz en una manera regular) [4]. Si las partículas son mucho más pequeñas de $10^{-8}m$, la emulsión es altamente dispersa y comienza la transición a una solución real o micelar [5].

⁴ *Emulsions and emulsion technology*, edited by Kenneth J.Lissant, Marcel Dekker Inc. USA, 1974.

⁵ Kirk-Othmer *Enciclopedia de tecnología química*, Vol. IV, Hispano-Americana, Méx., 1962
Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. VCH, 5ª, Rep. Fed. of Germany, 1987.

Frecuentemente el color de la emulsión da una simple indicación del tamaño de partícula obtenida. Si la diferencia en los índices de refracción de los componentes emulsificados es suficientemente grande, las emulsiones con una apariencia azulada son usualmente más finamente dispersados que aquellas con una apariencia amarilla o rojiza.

TABLA A2.1.
Efecto que produce el tamaño de partícula en el aspecto de la emulsión.

Tamaño de partícula	Aspecto
Glóbulos macroscópicos	Se distinguen dos fases
Más de 1 μ	Emulsión lechosa blanca
1 a 0.1 μ	Emulsión blanca azulada
0.1 a 0.05 μ	Gris semitransparente
Menos de 0.05 μ	Transparente

El tamaño de partícula de muchas emulsiones no es uniforme. Si el tamaño de la gota exhibe una ancha distribución estadística, se dice que la emulsión es *polidispersa*, en contraste con los sistemas *monodispersos* que tienen un tamaño de gota uniforme.

En la actualidad existen varios mecanismos para realizar emulsiones, donde dentro de algunos de los métodos mecánicos se presenta el uso de ciertos dispersantes naturales o sintéticos con la finalidad de reducir o casi reemplazar la energía que requiere el sistema para desarrollar una emulsión.

A2.2.2 Envolvimiento de la superficie de las gotas

Para prevenir que las gotas se reúnan de nuevo una vez formadas, la barrera energética debe ser elevada de tal forma que evite la coalescencia o fusión. La barrera de energía se incrementa por la adición de emulsificantes o surfactantes que pueden ser mantenidos con la adición de estabilizadores.

Las moléculas surfactantes polares se acumulan en la interface de las fases continua e interna o dispersada de tal forma que sus grupos hidrofílicos se proyectan dentro del agua y sus grupos hidrofóbicos se proyectan dentro de la fase orgánica. Esto produce una película interfacial, la cual se vuelve más extensa y adsorbe moléculas adicionales del emulsificador si las gotas se rompen mecánicamente, hasta que todas las gotas son envueltas por una película superficial. En el caso de una emulsión o/w, las cadenas de hidrocarbóno hidrofóbico quedan contenidos en la fase interna dispersada (Fig. A2.3a), mientras que en el caso w/o, estas se proyectan hacia la fase continua (Fig. A2.3b).

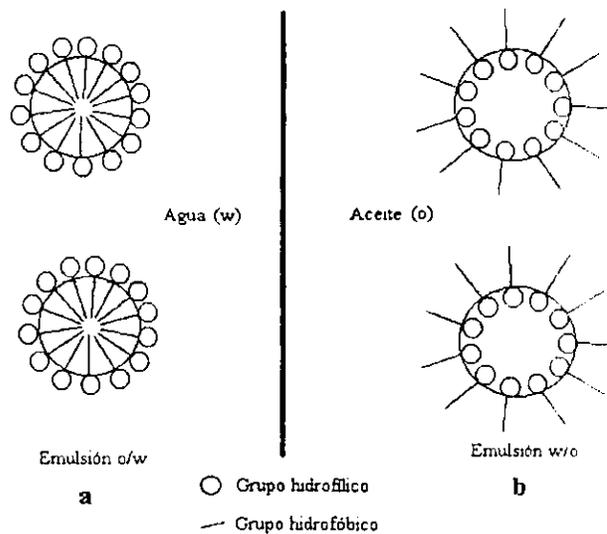


FIG. A2.3 Envoltura de gotas con una película superficial de un emulsificante en una emulsión o/w (a) y una emulsión w/o (b)

A2.2.3 Carga eléctrica de las gotas en emulsión

En adición al tamaño de las gotas, la carga eléctrica de las gotas juega un rol decisivo en el proceso de emulsión y estabilización.

A2.2.4 Tensión Superficial e Interfacial

Una superficie líquida tiende a reducir su área al mínimo debido a las fuerzas sin balancear, ocasionadas por la atracción molecular que se producen en la superficie. Las moléculas que se encuentran en la superficie son atraídas hacia el seno del líquido, a causa de la atracción que ejercen las moléculas que se encuentran abajo, que es mayor que las de las moléculas de vapor que se encuentran en el otro lado de la superficie. Esta atracción hacia el interior hace que se contraiga, de ser posible, la superficie y de lugar a que se produzca una fuerza hacia el mismo plano de la superficie. La tensión superficial es la responsable de que la forma de las gotitas sea esférica, de la elevación del agua en un tubo capilar, y del movimiento de un líquido a través de un sólido poroso.

La tensión superficial de un líquido, σ , es la fuerza por centímetro que actúa sobre la superficie y que se opone a la expansión del área de la misma. Esta definición se ilustra por medio del experimento idealizado (FIG. A2.4) donde una barra móvil es estirada con una fuerza f para poder expandir una película líquida que se extiende como una burbuja de jabón en un marco hecho con un alambre.

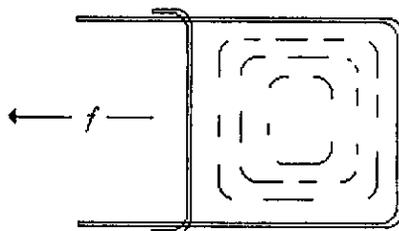


FIG. A2.4 Ilustración de la tensión superficial de un líquido.

La tensión superficial puede calcularse según,

$$\sigma = \frac{f}{2l}$$

Donde l es la longitud de la barra en centímetros, y se introduce 2 porque hay dos superficies líquidas en el experimento de medición, una en el frente y otra en la parte posterior. La tensión superficial se expresa en dinas por centímetro.[6]

La fase intermedia entre dos líquidos mutuamente saturados, tiende a contraerse y, en principio, esta *tensión interfacial*, σ_i , puede medirse utilizando los métodos que se usan para determinar la tensión superficial. Las tensiones interfaciales son aún más sensibles a las impurezas que las tensiones superficiales. Los efectos que las impurezas y las sustancias agregadas originan en la tensión interfacial, son importantes, cuando se quieren determinar las propiedades de las emulsiones.

Cuando $\sigma \gg \sigma_i$, existe una considerable orientación de moléculas polares en la intercara y viceversa. Cuando $\sigma \ll \sigma_i$ (como por ejemplo en los hidrocarburos, σ_i es aproximadamente 50 dinas/cm y σ es aproximadamente 22 y 25 dinas/cm) las diferencias de valores entre la tensión interfacial (líquido/líquido) y la tensión superficial (líquido/vapor o líquido/aire) están determinadas fundamentalmente por la segunda fase en contacto con él y es muy diferente si esta segunda fase es otro líquido.[7]

Aunque para el estudio de σ_i son útiles los métodos estáticos (ascenso en capilares, p. ej.), para conocer bien la naturaleza de la intercara son más útiles los métodos dinámicos, como el de la presión máxima de burbuja, pues σ_i cambia con el tiempo en muchos sistemas.

⁶ Farrington D. & Alberty R., *Fisicoquímica*, 2ª., Compañía Editorial Continental, México, 1964.

⁷ Toral, M., *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*, URMO, España, 1973.

A2.2.5 Estabilidad

Una emulsión es estable si se previene la coalescencia de las gotas por una barrera de energía suficientemente alta. En general la energía de barrera es construida por una película de emulsificador que se forma en la superficie de las gotas. En ausencia de un emulsificador, la carga eléctrica es probablemente el único factor emulsificante.

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, la salinidad, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada, las cargas de las partículas, la naturaleza, eficacia y cantidad del emulsivo, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las altas y bajas temperaturas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso. La estabilidad de una emulsión es modificada casi por cualesquiera factores que participen en la formulación y preparación. En fórmulas que contienen la cantidad de emulsivo, la estabilidad es predominantemente una función de la naturaleza y la concentración del mismo. Estrictamente hablando, una emulsión es estable mientras no se unan las partículas de la fase dispersa.

Las fuerzas eléctricas juegan un rol subordinado con relación a la estabilidad en medios no polares o débilmente polares. Por esta razón, otros parámetros físicos tales como la densidad y viscosidad de la fase continua y dispersa, parecen ser más importantes. De cualquier manera, los factores estéricos en particular se oponen a las fuerzas atractivas de Van der Waals. De esta forma, los factores estéricos adquieren un rol dominante en todas las emulsiones w/o, aunque también pueden ser importantes en emulsiones o/w. Para el tratamiento matemático de las fuerzas de absorción eléctrico y sus interacciones con las fuerzas de atracción de Van der Waals, se emplea la teoría DLVO (DERJAGUIN, LANDDAU, VERWEY, y OVERBEEK)[⁸].

A2.2.6 Coalescencia

La dispersión uniforme de las gotas en la fase continua puede ser destruida irreversiblemente por coalescencia, en donde las gotas individuales se fusionan unas con respecto a otras.

Primero, las pequeñas gotas son absorbidas por las más grandes, y entonces se va incrementando el tamaño de las gotas hasta formar finalmente dos fases. Dos gotas pueden coalescer solamente si la intervención de la capa del líquido es penetrada cuando se acercan uno con respecto al otro.

El proceso de coalescencia puede describirse por dos pasos[⁹]:

- 1) Existe una mutua aproximación de las gotas las cuales son controladas por las propiedades reológicas de la fase continua, y
- 2) Aparece el rompimiento de las gotas debido a la formación de una "hendidura".

⁸ Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. VCH, 5^a, Rep. Fed. of Germany, 1987.

⁹ Kriechbaumer A. & R. Marr, *Macro and Microemulsions, Theory and Applications*, Editor Dinesh O. Shah, USA, Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1985.

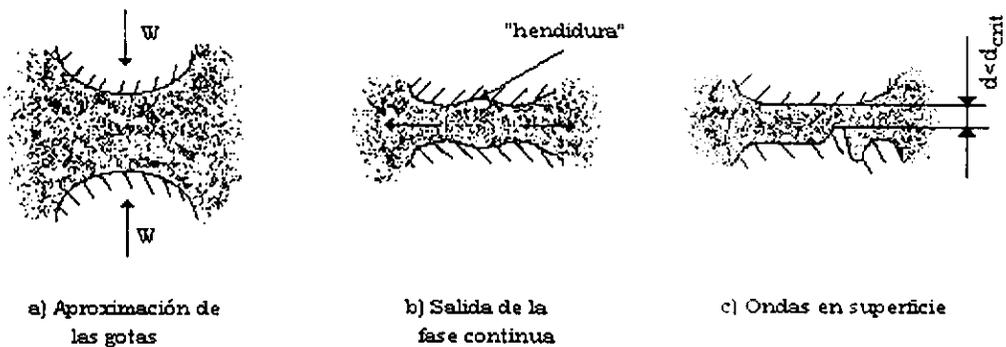


Fig. A2.5. Pasos de la coalescencia.

La disminución de la distancia d es determinada por la velocidad de salida de la fase continua de entre las gotas formándose posteriormente una delgada película que disminuye a un cierto espesor de capa crítica, d_{crit} , la cual se detiene a un punto aproximado. La coalescencia puede ocurrir solo si es posible romper la delgada película, lo cual sucede si son formadas las ondas de la superficie o si se aplican fuerzas externas.

La aplicación de campos eléctricos deforma la conformación esférica de las gotas a una elipsoide de tal manera que disminuye la distancia entre las dos gotas. Esta deformación también puede perturbar la delgada capa entre la superficie de la gota e inducir la coalescencia, donde un movimiento oscilatorio de las gotas también es inducido [10]. La coalescencia eléctrica ha sido empleada exitosamente en la industria petrolera para la eliminación de agua en el proceso de desalación del petróleo crudo, así como también en el proceso de extracción de líquidos en membrana.

A2.2.7 Cociente del volumen de fase (ϕ)

A la relación de volumen de la fase interna o dispersa V_i con respecto al volumen de la fase externa o continua V_e se le denomina *Cociente del volumen de fase* ϕ :

$$\phi = \frac{V_i}{V_e}$$

Para preparar una emulsión, uno debe de tener dos fases líquidas inmiscibles. Es incierto que alguno de los dos líquidos sea por completo mutuamente insoluble. Para propósitos generales la pequeña solubilidad de uno con respecto a otro puede ser ignorada. Esto pudiera recordarse siempre en cualquier emulsión que ambas fases eventualmente se saturan mutuamente.

¹⁰ *Macro and Microemulsions, Theory and Applications*, Editor Dinesh O. Shah, USA, Am. Chem. Society, Washington D.C., 1985.

Anexo III

Resultados complementarios de C.A.

En este anexo se presentan los resultados específicos con respecto a cada experimento al modificar las variables mencionadas anteriormente en la primera sección. Los resultados se presentan en orden descendente con respecto a la proporción de la solución amortiguadora dentro de la fase orgánica. Al inicio de los resultados de cada experimento, tendrán un título abreviado lo que representará las siguientes condiciones de trabajo:

Voltaje aplicado al reactor / proporción buffer:diesel / Tiempo de residencia

La forma simplificada de la representación esquemática de las polaridades de los electrodos de acuerdo con la FIG. 4.3.2 se representan como se observa en la FIG. A3.1.

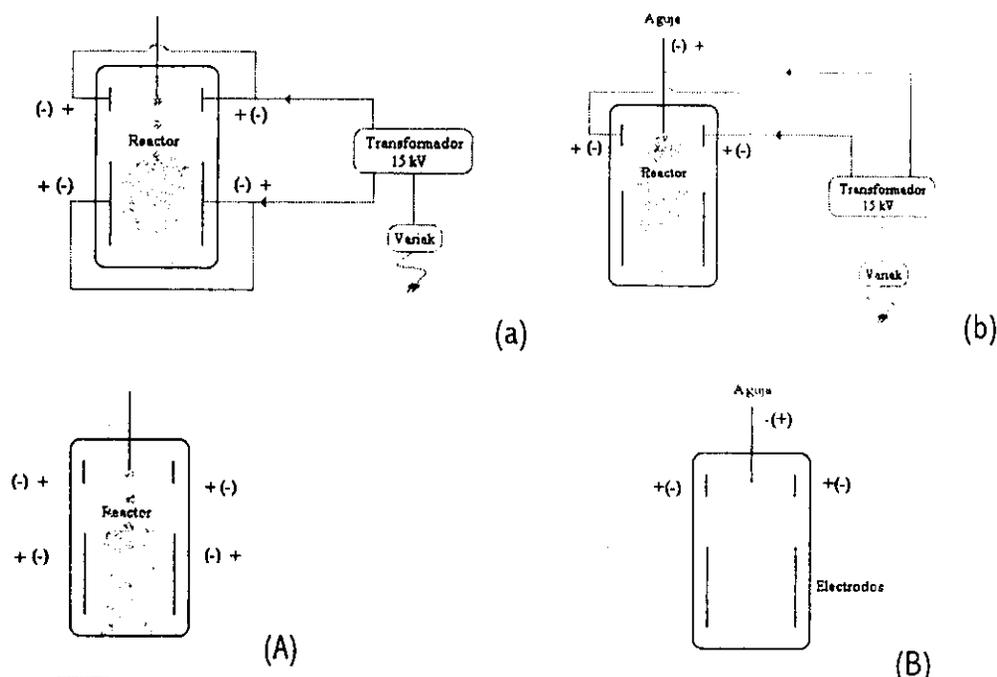


FIG. A3.1. Los dibujos de las letras (A) y (B) representan la forma condensada de las polaridades de los electrodos en reactores. El esquema (A) corresponde al reactor representado en (a) y (B) corresponde al reactor representado en el reactor (b) correspondientes a la FIG. 4.3.2.

En cada experimento se presenta primeramente el orden de las polaridades de los electrodos, después algunas tomas fotográficas de la emulsión creada y finalmente el tratamiento estadístico con sus respectivos histogramas. Dentro de los resultados estadísticos aparecen las siguientes notaciones:

n	número de datos
x	media
R	Rango
D	Dato del diámetro de la gota
S^2	Varianza

A continuación se presentan los resultados de cada experimento.

10 kV / 1:1 / 40 min

La forma en que se colocaron los cables de salida de alto voltaje del transformador a la celda electroquímica o reactor para esta prueba es la que se representa en la FIG. 4.12(b). Pero para una mayor simplicidad del esquema, se dibujan únicamente los electrodos empleados con sus respectivas cargas. En la FIG. 4.12 se muestra la forma simplificada del acomodo de los mismos para esta prueba.

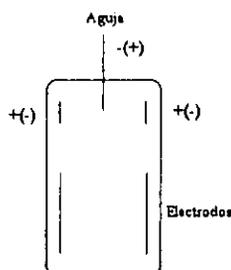


FIG. 4.12: Representación condensada de las cargas en los electrodos

En esta configuración del arreglo no se hace uso de los electrodos inferiores debido a que no se realiza la coalescencia aún aplicándole corriente directa y por otra parte, no se probó con corriente alterna (como ya se mencionó anteriormente) por falta de presupuesto para elaborar una fuente de corriente alterna adicional.

Los resultados del tratamiento estadístico sencillo para estas condiciones del sistema, nos permiten analizar cual es el diámetro promedio de las gotas obtenidas y si es conveniente, emplear estas condiciones para nuestro propósito o no. Obviamente, esto significa que entre menos variación exista y se encuentre el promedio del diámetro entre 2-5 micras, sería adecuado para aplicarlo en procesos donde se haga uso de microorganismos ya que estos tienen un tamaño promedio, como por ejemplo el *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 que mide en promedio 2 micras. Obviamente esto es

suponiendo que podría ser utilizado en el proceso de EBDS, por lo tanto, podría pensarse que sería una restricción el diámetro de las gotas obtenidas.

Voltaje nominal 75 V
 Tiempo de operación 120 min
 Relación 1:1
 TR 40 min

n = 100		
Medida de tendencia central (MTC)	$x = \sum xi / n$	$x = 387.97/100$ $x = 3.87$
Rango	$R = D_{mayor} - D_{menor}$	$R = 24.46 - 2.36$ $R = 22.1$
Varianza	$S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$	$S^2 = 11.06$
Desviación standard	Raiz cuadrada de S^2	3.32
Coefficiente de variación	$C.V. = (S/X) \times 100$	85.95

Si C.V es menor de 10% hay poca variación
 Si C.V es mayor de 10% y menor de 100% hay mediana variación
 Si C.V es mayor de 100% hay mucha variación

CONCLUSIÓN: Hay mediana variación.

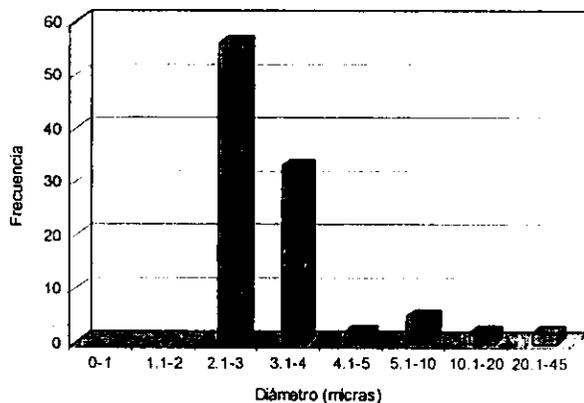
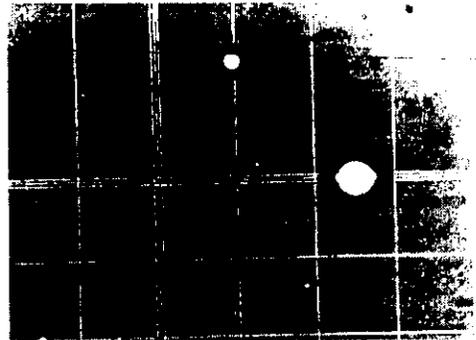


FIG. 3.36 Sistema 10kV/ 1:1/ 40 min

En la FIG. 3.36 se observa que el diámetro predominante es de 2-3 micras, sin embargo, hay una mediana variación, ya que se encuentran también gotas de 20-45 micras.

Una de las fotografías obtenidas durante el muestreo, se ve a continuación. Las gotas son los círculos blancos rodeadas por una sombra oscura. Cada cuadrante equivale a 50µm, como se observa, existe una diversidad de dimensiones en el tamaño de las mismas.



FOTOGRAFIA A3.1 Sistema 10 kV / 1:1 / 40 min. Objetivo de 40X.

Sistema 6.7, 10 kV / 2:3 / 30 min

El arreglo de los electrodos utilizado en este experimento corresponde a la FIG. 4.12(b), mismos que al simplificarse se aprecia la FIG. A3.4. En ambos casos al aplicar 6.7 y 10 kV se dispuso del mismo arreglo de electrodos.

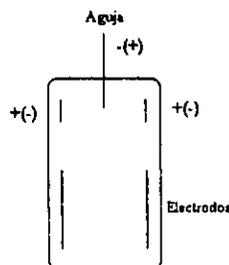


FIG. A3.4. Representación condensada del correspondiente arreglo de electrodos

El tratamiento de datos estadísticos para cada aplicación de voltaje se mencionan por separado con su respectiva gráfica. Sólo se adicionó la fotografía más representativa correspondiente a este flujo y tiempo de residencia, lo que no significa que no se cuente con las obtenidas en 6.7 kV.

Para 6.7 kV

Voltaje 50 V

Tiempo de operación 120 min

Relación 2:3

TR 30 min

n = 100

Medida de tendencia central (MTC) $X = \sum xi / n$ $x = 298.8611/100$
 $x = 2.98$

Rango	$R = D_{\text{mayor}} - D_{\text{menor}}$ $R = 16.52 - 1.11$ $R = 15.41$	
Varianza	$S^2 = \frac{\sum (X_i - X)^2}{n-1}$ $S^2 = 3.67$	
Desviación standard	Raíz cuadrada de S^2	1.91
Coefficiente de variación	$C.V. = (S/X) \times 100$	64.09

Composición de las gotas de agua:

6.7 kV

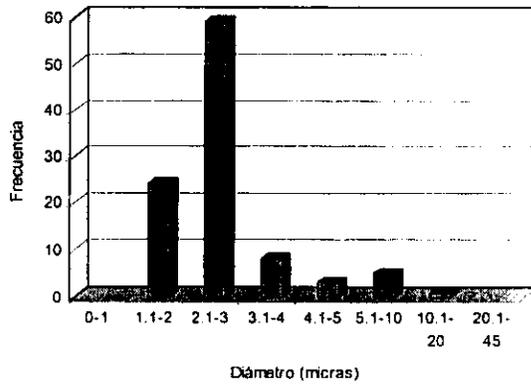


FIG. A3.5. Histograma correspondiente al Sistema 6.7 kV/ 2:3/ 30 min

Se obtiene un mayor número de gotas del diámetro del orden de 1-3 micras y el número máximo obtenido es de 20 micras con muy poca frecuencia. Pensando en la aplicación que se busca utilizando microorganismos, no sería satisfactorio contar con gotas de 1 micra. Para otros propósitos muy probablemente sean excelentes estos resultados. Ahora veremos los obtenidos con 10 kV de voltaje en el sistema secundario, es decir el aplicado al reactor.

Para 10 kV

Voltaje 75 V
Tiempo de operación 150 min
Relación 2:3
TR 30 min

$n = 100$	
Medida de tendencia central (MTC)	$X = \frac{\sum x_i}{n}$ $x = 385.46/100$ $x = 3.85$
Rango	$R = D_{\text{mayor}} - D_{\text{menor}}$ $R = 43.77 - 1.19$ $R = 42.58$

Varianza

$$S^2 = \sum (X_i - X)^2 / n-1$$
$$S^2 = 26.53$$

Desviación standard

$$\text{Raiz cuadrada de } S^2$$
$$= 5.15$$

Coefficiente de variación

$$\text{C.V.} = (S/X) \times 100$$
$$= 133.76$$

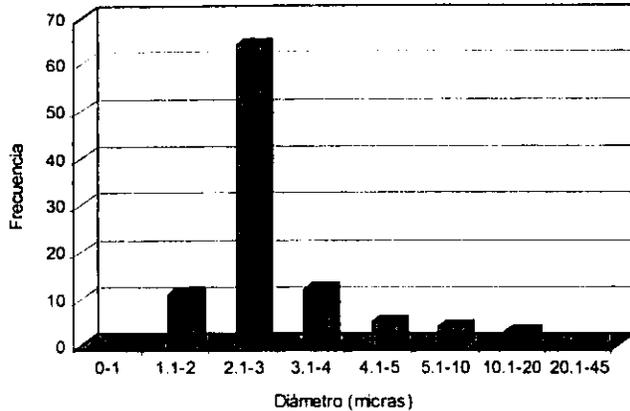


FIG. A3.6. Sistema 10 kV / 2:3 / 30 min.



FOTOGRAFÍA A3.2. Sistema 10 kV / 2:3 / 30 min. Objetivo de 40X.

La variación del diámetro de las gotas es alta, como se demostró estadísticamente y en la FIG. A3.6. se puede ver que van desde 1 hasta 45 micras, lo que implica un amplio espectro de posibilidades, no sin embargo predomina con mayor frecuencia el rango de 2-3 micras.

Sistema 10 kV / 1:3 / 15 min

Para este sistema en el que se disminuye el porcentaje de la fase acuosa, el arreglo de electrodos es el de la FIG. 4.1.2(b), representándose el mismo esquema pero simplificado en la FIG. A3.7. para una mayor apreciación.

Así también los valores estadísticos del diámetro de las gotas obtenidos por la cuantificación de las mismas mediante las tomas fotográficas, se presentan a continuación:

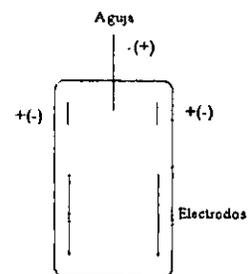


FIG. A3.7. Representación simple del arreglo de los electrodos. Sistema 10 kV/1:3/15 min.

Voltaje 75 V
 Tiempo de operación 120 min
 Relación 1:3
 TR 15 min

n = 100
 Medida de tendencia central (MTC) $x = \sum xi / n$ $x = 484.97/100$
 $x = 4.8$

Rango $R = D_{mayor} - D_{menor}$
 $R = 40.12 - 1.11$
 $R = 39.01$

Varianza $S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$
 $S^2 = 51.68$

Desviación standard Raiz cuadrada de S^2
 $= 7.189$

Coeficiente de variación $C.V. = (S/X) \times 100$
 $= 149.78$

Si C.V. es menor de 10% hay poca variación
 Si C.V. es mayor de 10% y menor de 100% hay mediana variación
 Si C.V. es mayor de 100% hay mucha variación

Conclusiones:

Al emplear la proporción 1:3, es decir, disminuyendo la cantidad de fase acuosa con respecto a las pruebas anteriores se puede decir que si bien existe una frecuencia mayoritaria de 1-4 micras, también se cuenta con un aumento en la frecuencia de las de 20-45 micras

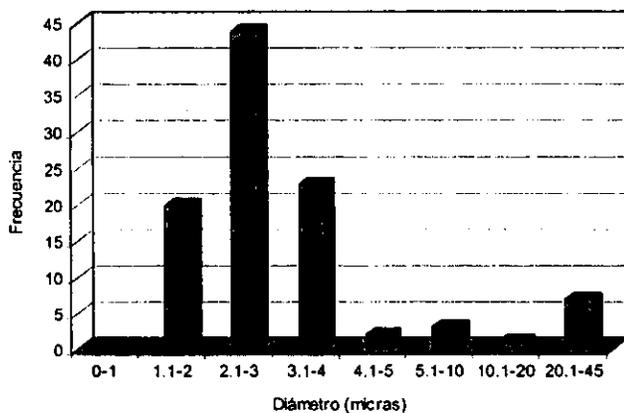
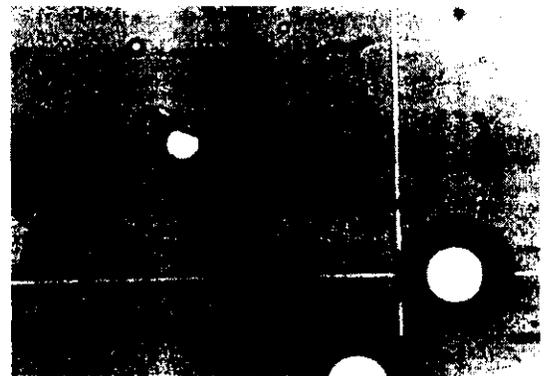


FIG. A33. Sistema 10 kV / 1:3 / 15 min.



FOTOGRAFIA A38. Sistema 10 kV/ 1:3/ 15 min. Objetivo 40X.

En la FOTOGRAFIA A3.3 se aprecian algunas gotas de dimensiones cercanas a 45 micras y otras mucho más pequeñas. La medición del diámetro se realizó comprendiendo la zona blanca de la gota fotografiada, ignorando la sombra que la rodea. Esto fue en todos los casos expuestos.

Sistema 15 kV / 1:3 / 25 min

Se mantiene la misma proporción de buffer/diesel que en el caso anterior, se incrementa el voltaje y el tiempo de residencia para observar si existen cambios drásticos con respecto a la dispersión.

En este experimento se modificaron también las posiciones de los electrodos, ahora se emplea la boquilla de entrada de la fase acuosa fabricada de plástico transparente.

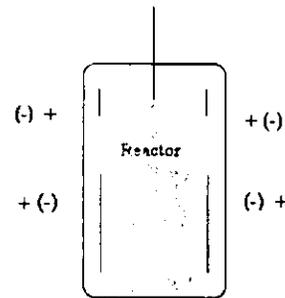


FIG. A3.9: Arreglo de electrodos simplificado

En la FIG. A3.9 se puede ver el esquema simplificado de la FIG. 4.1.2(a) que es el otro ordenamiento de los electrodos empleados en esta sección. Ahora la dispersión se realiza en el segundo arreglo de electrodos. El desarrollo estadístico simple es el siguiente:

Voltaje 120 V

Tiempo de operación 1 hr

Relación 1:3

TR 25 min

$n = 100$

Medida de tendencia central (MTC)

$$X = \sum xi / n$$

$$X = 399.5051 / 100$$

$$X = 3.99$$

Rango

$$R = D_{mayor} - D_{menor}$$

$$R = 18.88 - 2.30$$

$$R = 16.58$$

Varianza

$$S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$$

$$6.12$$

Desviación standard

Raiz cuadrada de S^2

$$2.4739$$

Coefficiente de variación

$$C.V. = (S/X) \times 100$$

$$62.003$$

Calculación de la desviación standard

Es de mencionar que al aumentar el voltaje y cambiar las posiciones de las terminales que suministran el alto voltaje a los electrodos, se obtiene una mediana variación en el promedio del diámetro de las gotas dispersas.

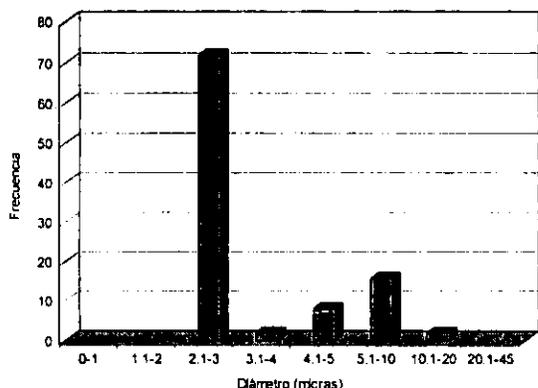
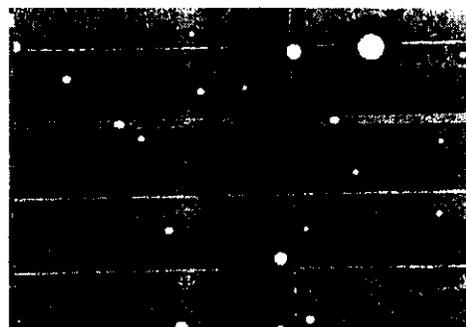


FIG. A3.10 Sistema 15 kV / 1:3 / 25 min.



FOTOGRAFÍA A3.4. Sistema 15 kV/ 1:3/ 25 min. Objetivo 40X.

La frecuencia predominante es del diámetro de 2-3 micras y en segundo término están las de 5-10 micras. Con respecto al caso anterior, actuó el sistema de una forma muy diferente al cambiar la posición de los electrodos, realizó una dispersión más homogénea. Si bien no hay que olvidar que se incrementó 5kV al sistema en operación con respecto al caso anterior.

En la FOTOGRAFÍA A3.4 se contempla efectivamente una uniformidad de las gotas que corresponden a diámetros de 2-3 micras y algunas otras de 5-10 micras.

Sistema 10 kV / 1:3 / 30 min

Se regresa al arreglo de electrodos empleando aguja, es decir al sistema representado en la FIG. 4.1.2 (b), mismo que al simplificarse lo representamos en la FIG. A3.11. Se incrementa el tiempo de residencia de 15 a 30 minutos con respecto al ensayo previo.

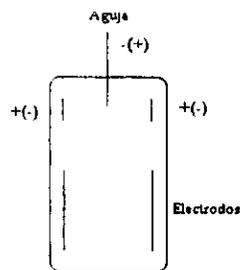


FIG. A3.11 Representación de electrodos empleados.

El análisis estadístico de los valores del diámetro de las gotas correspondiente a esta prueba es la que se da a continuación.

Voltaje 75 V
 Tiempo de operación 70 min
 Relación 1:3
 TR 30 min

n = 100
 Medida de tendencia central (MTC) $X = \sum xi / n$ $x = 336.33/100$
 $x = 3.36$
 Rango $R = D_{mayor} - D_{menor}$
 $R = 33.9 - 1.19$
 $R = 32.71$
 Varianza $S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$
 $S^2 = 13.13$
 Desviación standard Raiz cuadrada de S^2
 $S = 3.62$
 Coeficiente de variación $C.V. = (S/X) \times 100$
 107.84

conclusión: existe mucha variación

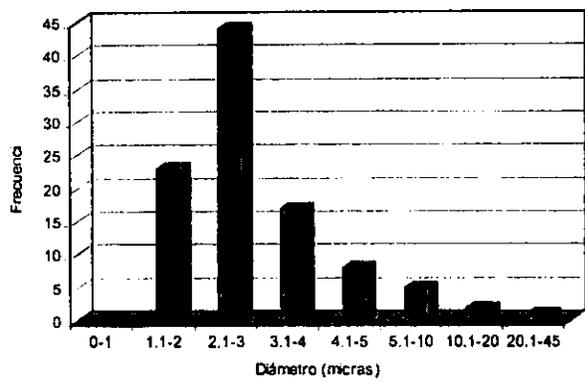


FIG. A3.12 Sistema 10 kV / 1:3 / 30 min.



FOTOGRAFÍA A3.5 Sistema 10 kV / 1:3 / 30 min. Objetivo 40X.

Como era de esperarse, el comportamiento sería similar al sistema 10 kV/ 1:3/ 15 min. También existe mucha variación en el promedio del diámetro de las gotas dispersadas, aunque es claro ver que existe una tendencia de predominio de 3 micras de diámetro.

Sistema 10 kV / 1:4 / 30 min

En este sistema se mantiene igual el tiempo de residencia y el arreglo de electrodos, no obstante se modifica las proporciones buffer:diesel (w/o) disminuyendo la cantidad de fase acuosa. El voltaje aplicado es el mismo al anterior experimento.

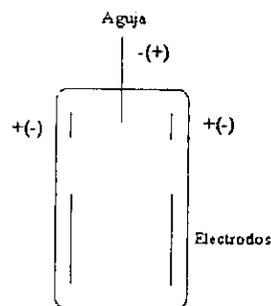


FIG. A3.13. Esquema representativo del arreglo de electrodos.

Analizando estadísticamente los valores del diámetro de las gotas obtenemos,

Voltaje 75 V

Tiempo de operación 15 min

Relación 1:4

TR 30 min

$n = 100$

Medida de tendencia central (MTC)

$$X = \sum x_i / n$$

$$x = 209.78/100$$

$$x = 2.10$$

Rango

$$R = D_{\text{mayor}} - D_{\text{menor}}$$

$$R = 14.16 - 0.68$$

$$R = 13.48$$

Varianza

$$S^2 = \sum (X_i - X)^2 / n - 1$$

$$S^2 = 5.02$$

Desviación standard

Raíz cuadrada de S^2

$$2.24$$

Coefficiente de variación

$$C.V. = (S/X) \times 100$$

$$106.6$$

Conclusión: Existe mucha variación

Al disminuir el flujo de la fase acuosa, existe una dispersión mayor lográndose microgotas de diámetros alrededor de 1-2 micras en su mayoría, pero también se obtienen de hasta 20 micras, lo que nos conlleva a inferir que existe una mucha variación.

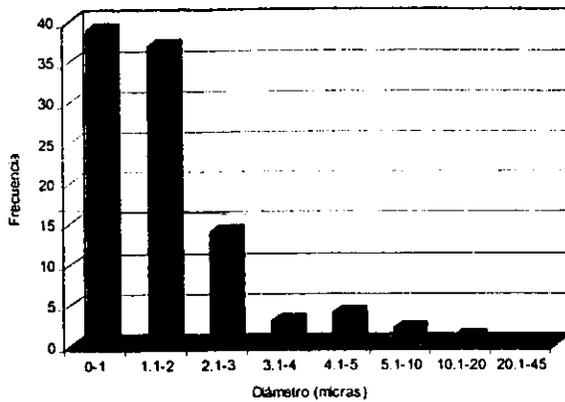
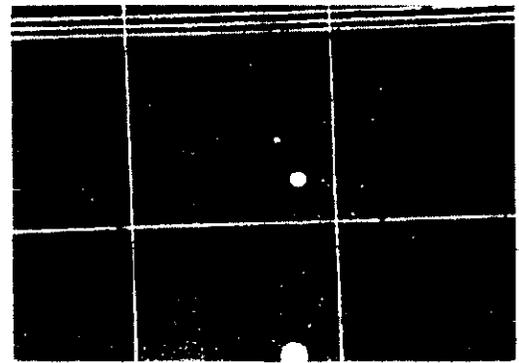


FIG. A314 Sistema 10 kV / 1:4 / 30 min



FOTOGRAFÍA A316. Sistema 10 kV / 1:4 / 30 min Objetivo 100X.

Se observa en la FOTOGRAFÍA A316 una pluralidad de microgotas que apenas se perciben en la misma. Ésta está obtenida en un objetivo de 100X por lo que cada cuadrante equivale a 50 μm, de hecho también se denotan algunas que corresponden a 10-20 micras aproximadamente.

Se procede a mantener en reposo esta muestra de diesel emulsionada en frascos tapados de DQO para analizarla posteriormente, lo cual se realizó 3 días después del experimento, se observó con el microscopio y se tomaron las respectivas impresiones fotográficas (FOTOGRAFÍAS A377) para cuantificar y obtener los siguientes datos estadísticos:

Voltaje 75 V
 Tiempo de operación 15 min
 Relación 1:4
 TR 30 min

Resultados estadísticos

n = 100

Medida de tendencia central (MTC) $X = \sum xi / n$
 $x = 287.039/100$
 $x = 2.87$

Rango $R = D_{mayor} - D_{menor}$
 $R = 8.97 - 1.36$
 $R = 7.61$

Varianza $S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$
 $= 1.9255$

Desviación standard Raíz cuadrada de S^2
 $= 1.38$

Coefficiente de variación C.V. = $(S/X) \times 100$
 48.34

Si C.V es menor de 10% hay poca variación
 Si C.V es mayor de 10% y menor de 100% hay mediana variación
 Si C.V es mayor de 100% hay mucha variación

Conclusiones

La medida de tendencia central (MTC) nos indica que el promedio de las gotas dispersas se incrementó a 2.8 micras, asimismo podemos decir que muy probablemente las gotas que se encontraban cercanas coalescieron formando gotas de mayor diámetro que las dispersadas originalmente. En este efecto obviamente tiene que ver la fuerza gravitatoria.

3 días después

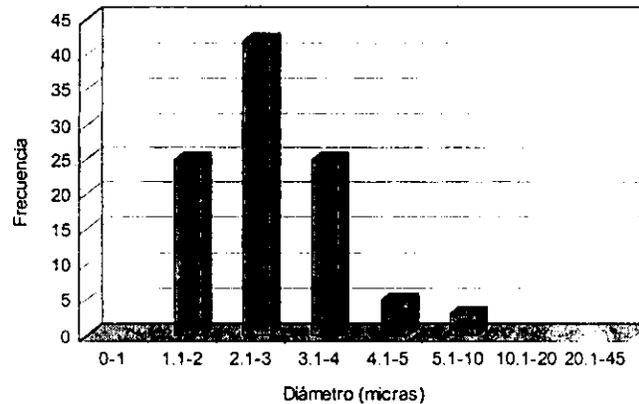
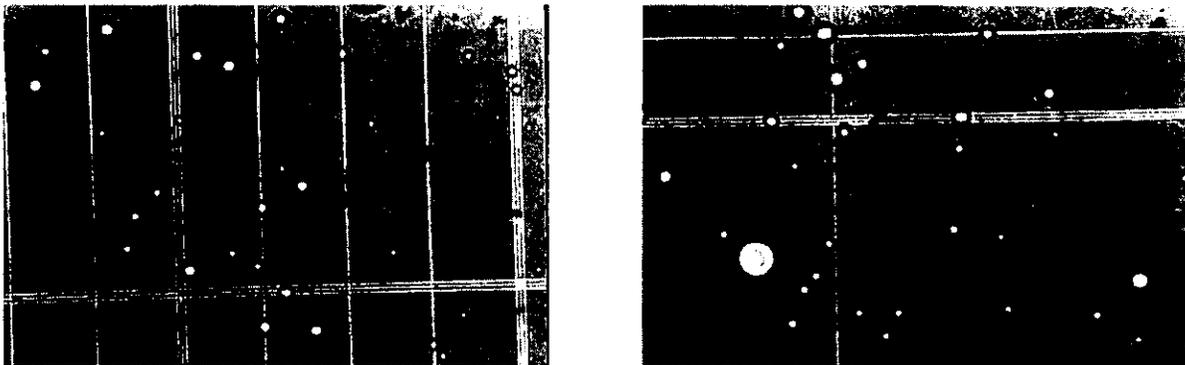


FIG. A315 Sistema 10 kV / 1:4 / 30 min

Al pasar de los días se observó que el hidrocarburo (diesel) empleado en este sistema y conservado en reposo presentaba turbidez, es decir, continuaba emulsionado aún después de haber transcurrido 27 días posteriores al experimento. Dado lo anterior, se le tomaron algunas fotografías para confirmar si la turbidez era a causa de la emulsión, lo cual quedó confirmado con las siguientes impresiones fotográficas.



FOTOGRAFÍAS A317 Sistema 10 kV / 1:4 / 30 min. Tres días después del experimento. Objetivo 40X.

No se realizaron suficientes tomas fotográficas para realizar el tratamiento estadístico correspondiente, por lo que no se presenta.

Sistema 16 kV / 1:39 / 12 min

Las posiciones de los electrodos se modificaron de nuevo en este experimento, en el que el efecto de la dispersión se lleva a cabo en el segundo arreglo de electrodos.

Se decide incrementar el voltaje y las proporciones de solución amortiguadora se reduce hasta 1:39 (w/o). También se disminuye el tiempo de residencia.

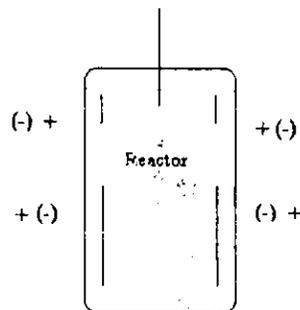


FIG. A3.15. Representación de las polaridades condensada de la FIG. 4.12(a).

Por causas ajenas, no se realizaron las tomas fotográficas correspondientes el mismo día del experimento, sino hasta el octavo día, a las cuales se les elaboró el desarrollo estadístico.

Voltaje 120 V

Tiempo de operación 70 min

Relación 1:39

TR 12 min

n = 100

Medida de tendencia central (MTC)

$$X = \sum xi / n$$

$$x = 177.46/100$$

$$x = 1.77$$

Rango

$$R = D_{\text{mayor}} - D_{\text{menor}}$$

$$R = 3.76 - 0.94$$

$$R = 2.82$$

Varianza

$$S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n-1$$

$$0.3901$$

Desviación standard

Raiz cuadrada de S^2

$$0.6245$$

Coefficiente de variación

$$C.V. = (S/X) \times 100$$

$$35.28$$

Como se puede apreciar en la siguiente tabla, se tiene una gran variación en el tamaño de las gotas.

Como se ha mencionado con anterioridad, estos datos son los correspondientes a 8 días posteriores al experimento, en ellos se denota claramente que el promedio del diámetro se da en 2-3 micras y se tiene como máximo gotas de 4 micras como se puede contemplar en la FIG. A3.17.

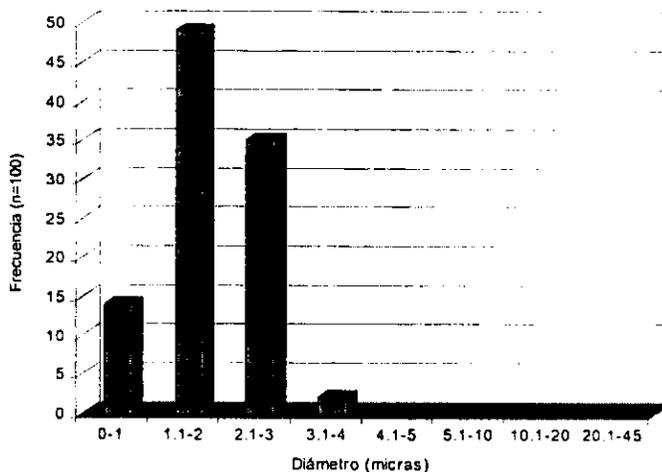
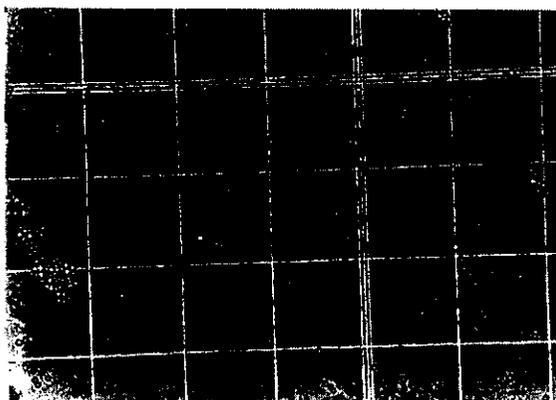
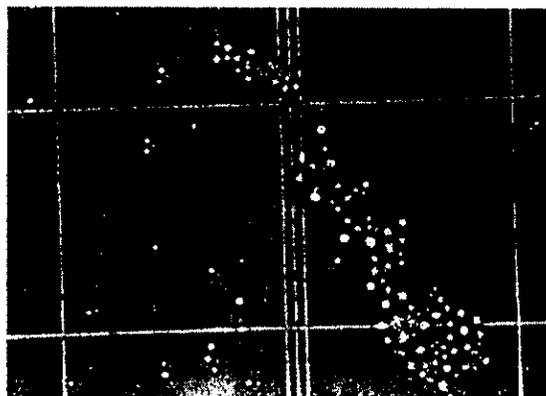


FIG. A3.17. Sistema 16 kV / 1:39 / 12 min

Es evidente elucidar que al disminuir en gran proporción la cantidad de fase acuosa en el sistema, como lo es 1:39, existe una mayor dispersión de las gotas de tal forma que esta se da con uniformidad y con una gran pluralidad de microgotas del orden de 2 μm .



FOTOGRAFÍA A3.8. Sistema 16 kV / 1:39 / 12 min
Tres días después. Objetivo 40X.



FOTOGRAFÍA A3.9. Sistema 16 kV / 1:39 / 12 min.
Tres días después. Aumento de objetivo a 100X.

En las FOTOGRAFÍAS A3.8 y A3.9 se distingue que algunas gotas forman conglomerados. Al acercar la imagen en el objetivo 100X se alcanza a distinguir la forma de unión que presentan los mismos.

No obstante, al día 38 después de la experimentación el hidrocarburo continúa apreciándose un poco turbio por lo que se observó nuevamente en el microscopio, en el que ya no se presentaron gotas de la solución amortiguadora, solamente en promedio una gota de aproximadamente 10 micras en un campo de observación de 3mm x 3mm. Cabe mencionar que dentro de las mismas se encuentran aproximadamente 3-4 microorganismos en forma de bacilos con dimensiones de 1-2

micrómetros. Estos no fueron identificados. Su comportamiento es con un movimiento acelerado y una tendencia a encontrarse en la interface buffer/diesel. Es el único caso en el que se formaron conglomerados y posteriormente la presencia de microorganismos.

Sistema 5.4, 8 y 12 kV / 1:39 / 12 min

Nuevamente se modificó el arreglo de los electrodos utilizando el sistema representado en la FIG. A3.18, de acuerdo con la FIG. 4.12(b).

Se realizaron pruebas a 40, 60, y 90 Volts de entrada en el Variak, obteniendo 5.4, 8 y 12 kVolts respectivamente en el secundario (voltaje que se le suministra a la celda electroquímica). Las condiciones de operación en los tres casos es (w/o) 1:39 y un tiempo de residencia de 12 minutos.

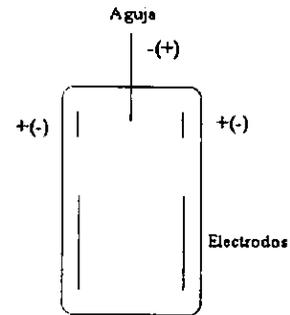


FIG. A3.18. Representación condensada de las polaridades de los electrodos empleada en este ensayo.

A cada voltaje se realizó su estudio correspondiente del análisis estadístico del diámetro de las gotas, se presentan por separado y en orden ascendente de voltaje.

Para 5.4 kV

Voltaje 40 V

Tiempo de operación 70 min

Relación 1:39

TR 12 min

n = 100

Medida de tendencia central (MTC) $X = \sum xi / n$ $x = 209.65/100$
 $x = 2.09$

Rango $R = D_{mayor} - D_{menor}$
 $R = 4.29 - 1.71$
 $R = 2.58$

Varianza $S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$
0.2159

Desviación standard Raíz cuadrada de S^2
0.4647

Coefficiente de variación C.V. = $(S/X) \times 100$
22.23

Continuar con el estudio estadístico de los datos.

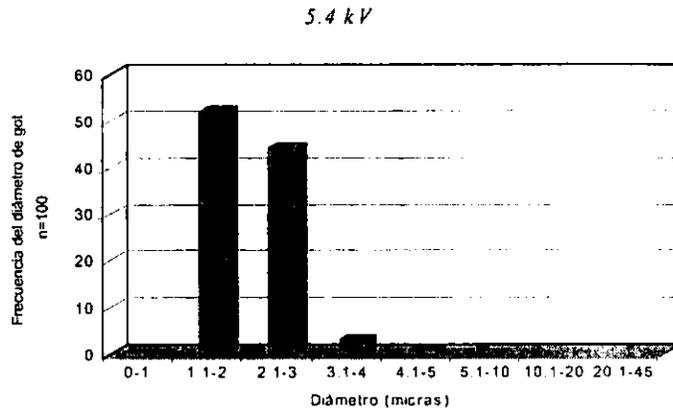


FIG. A3.19 Histograma correspondiente al Sistema 5.4 kV / 1:39 / 12 min

Al emplear solamente 5.4 kV de c.a. a la celda se presencia una buena dispersión con un intervalo de 1-3 micras en su mayoría pero hay que recordar que existe una limitante para nuestro proceso y es el microorganismo, él requeriría encontrarse inmerso en gotas de diámetros mucho mayores de 2 micras. Si bien estas condiciones no serían aplicables para el proceso de electrobiodesulfuración (EBDS), si lo pudiese ser para alguna otra aplicación.

Para 8 kV

Voltaje 60 V
 Tiempo de operación 70 min
 Relación 1:39
 TR 12 min

n = 100		
Medida de tendencia central (MTC)	$X = \sum xi / n$	$x = 251.5/100$ $x = 2.51$
Rango	$R = D_{mayor} - D_{menor}$	$R = 9.87-1.50$ $R = 8.37$
Varianza	$S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n-1$	2.13
Desviación standard	Raiz cuadrada de S^2	1.46
Coefficiente de variación	$C.V. = (S/X) \times 100$	58.12

© 2008 by Elsevier Inc. All rights reserved.

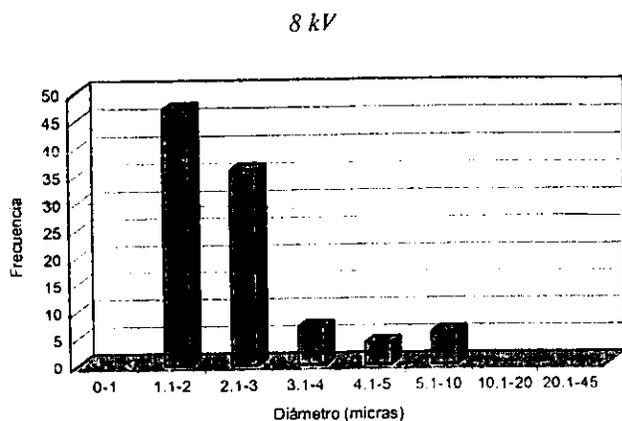
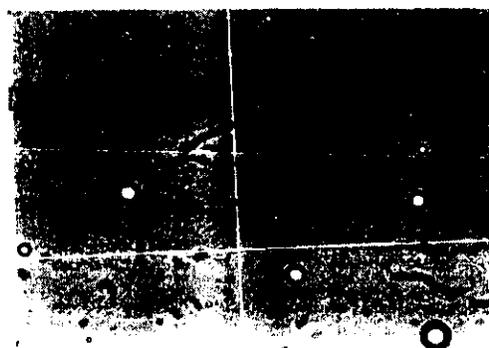


FIG. A3:20 Histograma para el Sistema
8 kV / 1:39 / 12 min



FOTOGRAFÍA A3:10. Sistema 8 kV /
1:39 / 12 min. Objetivo 40X.

Al incrementar el voltaje, se incrementó el valor de la media de tendencia central a 2.5 así como también aumentó el valor máximo del diámetro, debido a que encontramos hasta valores de 10 micras. Muy probablemente esto se deba a que se presenta un movimiento cinético mayor de las gotas dispersas en este intervalo de voltaje.

Para 12 kV

Voltaje 90 V
Tiempo de operación 70 min
Relación 1:39
TR 12 min

n = 100

Medida de tendencia central (MTC)

$$X = \sum xi / n \quad x = 300/100$$

$$x = 3.00$$

Rango

$$R = D_{mayor} - D_{menor}$$

$$R = 5.79 - 1.93$$

$$R = 3.86$$

Varianza

$$S^2 = \sum (Xi - X)^2 / n - 1$$

1.2

Desviación standard

Raiz cuadrada de S²

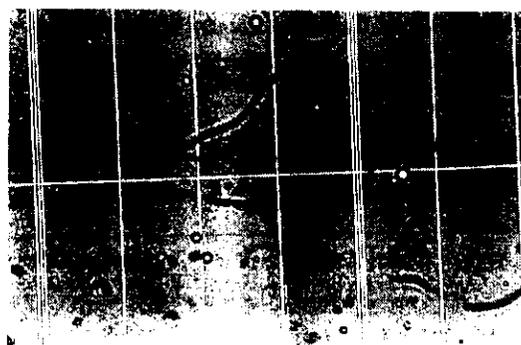
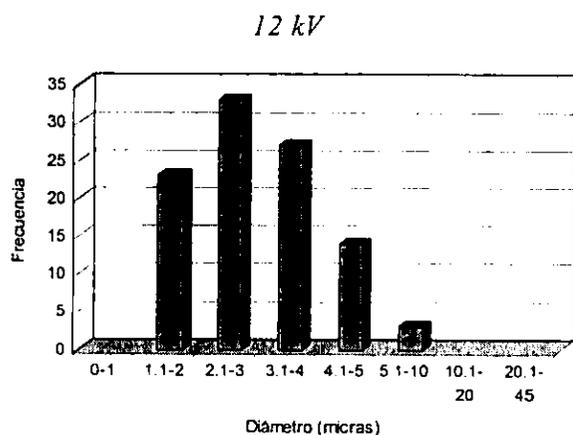
1.09

Coefficiente de variación

$$C.V. = (S/X) \times 100$$

36.65

Conclusión: Existe mediana y variación.

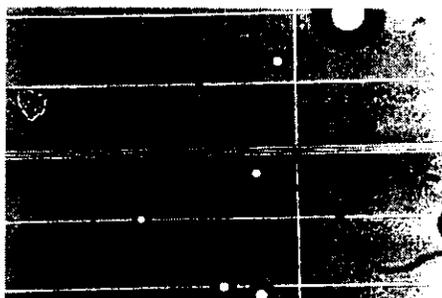


FOTOGRAFÍA A3.11. Sistema 12 kV / 1:39 / 12 min. Objetivo 40X.

Fig. A3.21 Sistema 12 kV / 1:39 / 12 min

La media se encuentra ahora en $3\mu\text{m}$, es decir, incrementó el diámetro promedio al incrementarse el voltaje. También se observó un incremento en el movimiento electroconvectivo de las gotas dispersas en el medio generando una turbulencia, lo que podría coincidir con lo que con anterioridad se hizo mención, al chocar unas gotas con otras probablemente coalescen formando una gota de mayor diámetro siendo estas las cuantificadas. Pudiese decirse que estas condiciones del sistema podrían ser satisfactorias para nuestros fines dadas las características del diámetro de las partículas obtenidas.

Al transcurrir 34 días posteriores a la experimentación, el hidrocarburo aún se observa emulsionado por lo que se le realizan algunas tomas fotográficas en el microscopio, encontrándose microgotas de la solución amortiguadora y además cuerpos extraños sólidos cristalinos amorfos (FOTOGRAFÍA A3.12).



FOTOGRAFÍA A3.12 Sistema 12 kV / 1:39 / 12 min observado 34 días después del experimento. Objetivo 40X.

Al emplear corriente alterna, en todos los casos se observó que la emulsión es estable durante aproximadamente 30 días, y en un solo caso existe crecimiento bacteriano. Así también, al ir coalesciendo poco a poco la emulsión fuera del reactor en reposo absoluto guardadas las muestras en frascos DQO y al transcurrir los días, se aprecia la formación de una capa blanca en la interface diesel/buffer, fenómeno que sucede en todos los casos expuestos anteriormente.

Anexo IV

Comparación IMP/ORNL

SCOTT T. C. [1] de Laboratorios Nacionales Oak Ridge (ORNL) y un grupo de colaboradores realizaron un experimento muy similar al propuesto en este trabajo, no obstante, obtienen respuestas muy diferentes con respecto al comportamiento de las señales o formas de onda emitidas de la fuente de poder y como consecuencia el tratamiento de las mismas para proponer un modelo matemático que exprese el comportamiento de las mismas para el cálculo de la energía suministrada al sistema.

SCOTT concluye en su trabajo que un importante aspecto de la tecnología del reactor o EPC (Emulsion-Phase Contactor) es el uso eficiente de la energía en el proceso de dispersión y coalescencia. Menciona que existen varias formas de medir la energía de entrada a un sistema típico. Una posibilidad es simplificar la multiplicidad de voltaje y corriente registrado en la fuente de poder de *Corriente Directa* la cual maneja los pulsos de alto voltaje. Este método puede dar conservativamente altos valores de consumo de energía en el EPC debido a que este no nos permite ver las diferencias de pérdidas, mismas que ocurren en los componentes necesarios para transformar las señales de bajo a alto voltaje de aquellas asociadas con el mismo sistema del EPC.

La aproximación que se describe mas adelante da una medida un poco más real de la disipación de energía en los electrodos con una mínima interferencia del resto del circuito empleando la forma de onda del electrodo con y sin una resistencia adicional conocida.

Menciona que la cantidad de energía disipada a los electrodos es aproximada por el tratamiento del sistema EPC como si fuese un capacitor con relativamente altas pérdidas. Esto es equivalente a una carga de un capacitor y una resistencia en paralelo. La analogía a este sistema lo demuestra por la forma de la onda del voltaje del electrodo cuando el sistema esta en operación. La FIG. A4.11 contiene un diagrama de una forma de onda típica de un electrodo del EPC según SCOTT. También se muestra el desarrollo matemático propuesto para esa forma de onda.

¹ Scott C.T. et.al., (1994) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1237-1244.

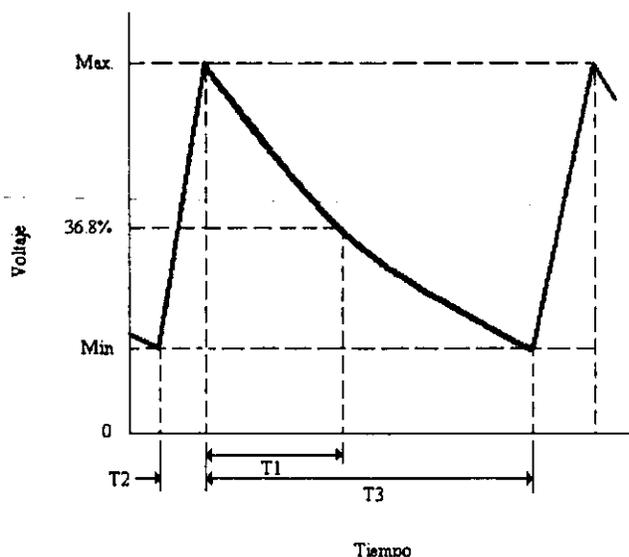


FIG. A44 Forma de la onda característica del EPC, mostrando el tiempo de caída

Se observa el pico del voltaje inicial donde es iniciado en el tiempo T_2 , el tiempo de descarga T_3 y el tiempo para la señal del voltaje transciende a decaer a $1/e$ del valor máximo del valor T_1 . La ecuación para el voltaje transciende de un circuito RC después del pico es dada por la siguiente ecuación:

$$V(t) = V_{max} \exp^{-t/R_0C_0} \quad [1]$$

donde $V(t)$ es el voltaje dependiente del tiempo del electrodo, V_{max} es el voltaje del pico en el electrodo cuando inicia la descarga, R_0 y C_0 son los equivalentes a la resistencia y a la capacitancia de los electrodos del EPC.

Al tiempo T_1 , cuando el voltaje ha decaído a 0.368 del valor del pico original, la ecuación [1] nos permite la siguiente expresión,

$$T_1 = R_0 C_0 \quad [2]$$

De esta relación, se puede calcular el producto de la capacitancia y resistencia efectiva. Para separar estos valores, una segunda resistencia conocida, R_L , puede adicionarse en paralelo con el electrodo del EPC. La resistencia equivalente para el sistema (R_e) es

$$R_e = \frac{R_0 R_L}{R_0 + R_L} \quad [3]$$

El tiempo de decaimiento presenta la misma relación como es dada en las ecuaciones [1] y [2], así tomando el promedio del tiempo de decaimiento a 0.368 de V_{max} para ambos casos nos permite resolver para R_0 . El valor de C_0 puede ser determinado de la ecuación [2].

La energía en un capacitor, E , es dada por

$$E = 0.5 C_0 V^2 \quad [4]$$

La diferencia entre la energía almacenada al comienzo de la descarga y al final es disipada por el electrodo en el intervalo T_3 . La energía de disipación incumplida en la resistencia efectiva R_0 durante el periodo de recarga T_2 , puede darse mediante la siguiente relación, la cual puede ser usada para la energía disipada, P ,

$$P = 0.5(C_0 / T_3)(V_{max}^2 - V_{min}^2) \quad [5]$$

Finalmente esta ecuación es la empleada para resolver la cantidad de energía disipada.

Ahora bien, tenemos que considerar, aclarar y tener muy en cuenta que los componentes del circuito entre la fuente de poder generadora de pulsos de alto voltaje de corriente directa de los Laboratorios Oak Ridge y la elaborada en el IMP son diferentes, así como también los aparatos de medición empleados en cada caso como podremos ver a continuación en algunos ejemplos:

	IMP	Laboratorios Oak Ridge
Bobinas	Automóvil VW de 12Volts	De ignición Mallory Promaster 29901
Chips de Ignición	Transistor Darlington	Standard LX-301
Generador de pulsos	Oscilador IMP	BK Precision 3030
Diodos	ECG517 15 kV/350 mA	Collmer Semiconductor CS4107X30
Osciloscopio	Tektronix 2230	Nicolet 450
Puntas de alto voltaje	Tektronix P6015A 1000X	Tektronix P6015

Estas variaciones se debieron a que en el mercado mexicano contamos con materiales y equipo muy diferente al usado en otras ciudades como lo es en Estados Unidos. Por ejemplo, la bobina de ignición empleada en los Laboratorios Oak Ridge misma que no se vende en el mercado común de nuestro país, allá tiene un costo aproximado de 450 USD (más del costo total utilizado para la elaboración de dos fuentes IMP). Con esto nos podemos dar una idea del presupuesto requerido para la elaboración de una fuente similar a la del laboratorio Oak Ridge. Esto adicionado a la falta de presupuesto nos llevó a desarrollar una fuente diferente de acuerdo a la economía y material disponible. Sin embargo, pese a las grandes diferencias de costos del material con que son fabricadas una fuente y otra, y a la diferencia observada en la forma de onda emitida entre una y otra, se logra el mismo objetivo, dispersar y coalescer.