



---

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

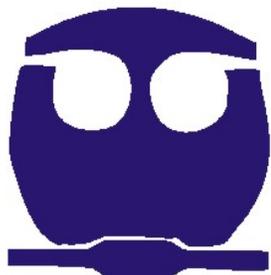
FACULTAD DE QUÍMICA  
*PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
BIOQUÍMICAS*

## APLICABILIDAD DEL MÉTODO DINÁMICO DE PRESIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE $k_{La}$ EN FLUIDOS NEWTONIANOS EN UN TANQUE AGITADO

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIAS (BIOQUÍMICAS)**  
**P R E S E N T A:**

JUAN RODRIGO VÉLEZ CORDERO

TUTOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL



MEXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

*Esta tesis está dedicada con mucho cariño a mi madre Ma. de Lourdes Cordero y a mi padre Juan Vélez por su ilimitado amor y constante apoyo durante la realización de la presente*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a mi tutor, el Dr. Alberto Tecante, no sólo por aceptarme en su laboratorio y guiarme durante el desarrollo del proyecto, sino también por su entereza humana misma que ha marcado mi desarrollo intelectual y profesional.

La construcción de las partes mecánicas del tanque agitado fue un trabajo realizado por el Sr. Luís Hernández. Agradezco al Instituto de Biotecnología por permitirme usar el tensiómetro (Tantec ST-PLUS) para determinar la tensión superficial y al Dr. Rogelio Rodríguez Sotres por su apoyo con las regresiones no lineales empleando el programa *Origin 3.0*. Agradezco especialmente la ayuda técnica y la amistad de la I.A. Mariana Ramírez Gilly, misma que realizó todas las determinaciones de viscosidad; y al Sr. Ricardo Alonso Rodríguez por su apoyo durante el desarrollo experimental.

Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico del CONACYT y de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la UNAM.

Quiero agradecer a Francisco López por su amistad y su importante apoyo moral y económico; y a Magdalena Molinares por su cariño y apoyo en todas las ocasiones que lo necesité.

El jurado de examen y comité tutorial estuvo integrado por los siguientes investigadores:

PRESIDENTE	Dr. Germán Buitrón Méndez	Instituto de Ingeniería UNAM
VOCAL	Dr. Fermín Pérez Guevara	Departamento de Bioingeniería y Biotecnología del CINVESTAV
SECRETARIO	Dr. Carlos Felipe Peña Malacara	Instituto de Biotecnología UNAM
SUPLENTE	Dr. Alfonso Durán Moreno	Facultad de Química UNAM
SUPLENTE y TUTOR	Dr. Leobardo Serrano Carreón	Instituto de Biotecnología UNAM
TUTOR	Dr. Luís Bernardo Flores Cotera	Departamento de Bioingeniería y Biotecnología del CINVESTAV

Muchas gracias por sus importantes aportaciones y sugerencias.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
AGRADECIMIENTOS.....	i
CONTENIDO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE CUADROS.....	vi
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMEN.....	ix
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	
<b>1.0 Métodos para la determinación de <math>k_{La}</math>. Ventajas y desventajas de los métodos estacionarios y dinámicos.....</b>	<b>4</b>
1.1 Método dinámico <i>gassing-in</i> (método dinámico convencional o MD).....	5
1.2 Método dinámico <i>gassing-in</i> de inicio.....	6
1.3 Método del sulfito.....	6
1.4 Método de la glucosa oxidasa.....	7
1.5 Método dinámico <i>gassing-out</i> .....	8
1.6 Método de balance de oxígeno.....	8
1.7 Método dinámico de presión (MDP).....	9
<b>2.0 Efecto de los patrones de flujo e hidrodinámica de la dispersión gas-líquido en los valores de <math>k_{La}</math>.....</b>	<b>11</b>
2.1 Caracterización del régimen de flujo y condiciones de la dispersión.....	12
2.2 Efecto de la viscosidad sobre la hidrodinámica del fluido y en el $k_{La}$ .....	14
<b>3.0 Características y relevancia de los modelos matemáticos para las sondas de oxígeno.....</b>	<b>15</b>
3.1 Posición y orientación de las sondas de oxígeno.....	17
3.2 Linealidad y simetría de las sondas de oxígeno.....	18
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>19</b>
<b>METODOLOGÍA</b>	
4.1 Tanque agitado.....	20
4.2 Calibración, linealidad y simetría de las sondas.....	20
4.3 Fluidos.....	20
4.4 Potencia.....	22
4.5 Presión y aeración.....	22
4.6 Determinación de $k_{La}$ .....	22
<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	
<b>(PRIMERA PARTE) 5.0 Características transitorias de las sondas de oxígeno. Caracterización hidrodinámica de las soluciones.....</b>	<b>25</b>
5.1 Linealidad, simetría y características transitorias de las sondas.....	25
5.2 Propiedades físicas de las soluciones de glucosa.....	28
5.3 Regímenes de flujo y condiciones de la dispersión.....	29

5.4 Tiempos de estabilización de las señales de oxígeno: el problema de la dinámica de la fase gaseosa.....	33
5.5 Distorsiones de las señales de oxígeno disuelto halladas en los métodos dinámicos.....	36
5.6 Dependencia del parámetro L en la permeabilidad de la soluciones y en la potencia disipada.....	38
<b>(SEGUNDA PARTE) 6.0 Determinación de <math>k_La</math> por los métodos dinámicos.....</b>	<b>39</b>
6.1 Valores de $k_La$ determinados por los métodos dinámicos en función del número de Reynolds.....	40
6.2 Dependencia de $k_La$ con la viscosidad de la fase líquida.....	44
6.3 Dependencia de $k_La$ en las características de coalescencia de la fase líquida y en el porcentaje local de gas retenido.....	46
6.4 Importancia de la resistencia de la membrana y de la película líquida en los valores de $k_La$ .....	50
<b>(TERCERA PARTE) 7.0 Evaluación de los valores de <math>k_La</math>.....</b>	<b>51</b>
7.1 Comparación del método dinámico de presión con el método dinámico convencional.....	51
7.2 Comparación de los métodos dinámicos con ecuaciones empíricas para el cálculo del diámetro de burbuja, porcentaje de gas retenido y coeficiente de transferencia $k_L$ .....	58
7.3 Dependencia de $k_La$ en el diámetro de burbuja y en el coeficiente de transferencia de masa.....	64
7.4 Correlación empírica propuesta para el cálculo de $k_La$ .....	66
<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Definición de $k_{LA}$ según las variables ponderadas del sistema.....	1
Figura 2.	Patrones de flujo en un tanque agitado.....	11
Figura 3.	Relación esquemática entre el número de potencia aireada y de Reynolds mostrando los diferentes regímenes de flujo para un tanque agitado.....	12
Figura 4.	Representación esquemática de la relación entre potencia relativa y número de flujo para localizar los diferentes estados de la dispersión gas-líquido mostrados en la Figura 2.....	13
Figura 5.	Esquema de un electrodo polarimétrico de oxígeno.....	16
Figura 6.	Dimensiones del tanque agitado y sus componentes con la ubicación de las sondas de oxígeno.....	21
Figura 7.	Esquema del montaje experimental.....	24
Figura 8.	Relación entre la concentración de oxígeno experimental y la esperada para verificar la linealidad de la sonda superior.....	25
Figura 9.	Simetría de la respuesta transitoria de las sondas de oxígeno.....	26
Figura 10.	Características transitorias de las sondas de oxígeno.....	27
Figura 11.	Dependencia del número de potencia aireada con el número de Reynolds a distintas velocidades de aeración en la solución al 36%.....	29
Figura 12.	Curva de potencia relativa en función del número de flujo de la solución de 12.55 mPa·s a distintas velocidades de aeración.....	30
Figura 13.	Esquema de las condiciones de la dispersión en las soluciones de glucosa.....	32
Figura 14.	Ejemplo de señales normalizadas de presión y oxígeno disuelto obtenidas por el método dinámico de presión en agua a 100 y 800 rpm y 1vvm.....	33
Figura 15.	Tiempos requeridos por el MDP para alcanzar el estado estacionario.....	35
Figura 16.	Señales distorsionadas de oxígeno disuelto encontradas en los métodos dinámicos.....	36
Figura 17.	Dependencia del parámetro L en la potencia disipada y en la permeabilidad de oxígeno en la película líquida (sonda inferior a 0.5 vvm). ..	39
Figura 18.	Valores de $k_{LA}$ obtenidos con el MDP en función del número de Reynolds para la sonda superior.....	41
Figura 19.	Valores de $k_{LA}$ obtenidos con el MDP en función del número de Reynolds para la sonda inferior.....	42
Figura 20.	Valores de $k_{LA}$ obtenidos con el MD en función del número de Reynolds para la sonda inferior.....	43
Figura 21.	Efecto de la viscosidad en el $k_{LA}$ obtenido con el MDP en la sonda inferior.....	44
Figura 22.	Efecto de la viscosidad en el $k_{LA}$ obtenido con el MD en la sonda inferior.....	45
Figura 23.	Diferencias locales de $k_{LA}$ , expresadas por el cociente sonda superior/sonda inferior, obtenidos con el MDP en función de las condiciones hidrodinámicas regentes en el sistema.....	47
Figura 24.	Diferencias locales de $k_{LA}$ , expresadas por el cociente sonda superior/sonda inferior, obtenidos con el MD en función de las condiciones hidrodinámicas regentes en el sistema.....	48
Figura 25.	Ejemplo de un ajuste no lineal para la determinación de $k_{LA}$ por el MD.....	52

Figura 26.	Comparación de los valores de $k_{La}$ a través del cociente MDP / MD a 0.5 vvm.....	53
Figura 27.	Comparación de los valores de $k_{La}$ a través del cociente MDP / MD a 2.0 vvm.....	54
Figura 28.	Ejemplos de ajustes no lineales de la ecuación [3] con los datos normalizados de oxígeno disuelto obtenidos por el MD con la sonda superior a 1.0 vvm y 100 rpm.....	57
Figura 29.	Solución por integración de la ecuación [2] para obtener los valores de $k_{La}$ para agua y para la solución de 12.55 mPa·s a 1vvm, 300 rpm en la sonda superior.....	57
Figura 30.	Comparación de los $k_{La}$ calculados con los experimentales determinados con el MDP a 1.0 vvm.....	61
Figura 31.	Comparación de los $k_{La}$ calculados y experimentales determinados con ambos métodos dinámicos para las soluciones de 3.04 y 12.55 mPa·s a 1.0 vvm.....	62
Figura 32.	Comparación de los $k_{La}$ calculados y los experimentales determinados con el MDP y dos modelos para el porcentaje de gas retenido a 1.0 vvm y viscosidades de 4.29 y 12.55 mPa·s.....	64
Figura 33.	Variación de $k_L$ y $a$ calculados en función del parámetro L y diámetro de burbuja a 1vvm para la sonda inferior.....	65
Figura 34.	Ajuste de las condiciones hidrodinámicas según la ecuación [35] a los datos experimentales de $k_{La}$ obtenidos por el MDP en la sonda superior....	68
Figura 35.	Ajuste de las condiciones hidrodinámicas según la ecuación [35] a los datos experimentales de $k_{La}$ obtenidos por el MDP en la sonda inferior.....	69
Figura 1A.	Área entre las curvas normalizadas de presión y oxígeno disuelto.....	80

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1.	Métodos para la determinación de $k_{LA}$ en equipos de contacto gas-líquido.....	4
Cuadro 2.	Dimensiones del tanque agitado.....	20
Cuadro 3.	Matriz experimental.....	23
Cuadro 4.	Parámetros de las características transitorias de las sondas de oxígeno...	27
Cuadro 5.	Propiedades físicas de los fluidos.....	29
Cuadro 6.	Condiciones hidrodinámicas en las que se observaron señales distorsionadas en los métodos dinámicos.....	37
Cuadro 7.	Porcentajes de subestimación de $k_{LA}$ al no tomar en cuenta los tiempos característicos de las sondas y la formación de la película líquida.....	51
Cuadro 8.	Cálculo de $k_{LA}$ por el método dinámico convencional empleando la ecuación [2] a 1.0 vvm para la solución de 12.55 mPa·s.....	58
Cuadro 9.	Ecuaciones empíricas empleadas para el cálculo de $k_{LA}$ .....	59
Cuadro 10.	Ecuaciones empíricas empleadas para el cálculo del coeficiente de transferencia $k_L$ , el porcentaje de gas retenido y el diámetro de burbuja.....	59
Cuadro 11.	Cuadro comparativo entre las condiciones experimentales del presente trabajo y las reportadas por Calderbank (1958).....	60
Cuadro 12.	Parámetros de ajuste de las correlaciones empíricas de $k_{LA}$ con los datos experimentales determinados con el MDP en la sonda superior.....	67
Cuadro 13.	Parámetros de ajuste de las correlaciones empíricas de $k_{LA}$ con los datos experimentales determinados con el MDP en la sonda inferior.....	67
Cuadro 14.	Valores <i>t-student</i> de los parámetros de la ecuación [35].....	70

## NOMENCLATURA

A	parámetro empírico de las características transitorias de la membrana en la ecuación [5A] del anexo	-----
$a$	área interfacial gas-líquido por volumen del líquido	$m^{-1}$
B	constante adimensional definido como $k_L a / k_m$	-----
$b_G$	momento de la señal de presión	s
$b_L$	momento de la presión parcial de oxígeno disuelto en el líquido	s
$bH_G$	momento de las características transitorias de las sondas de oxígeno en la fase gaseosa	s
$bH_L$	momento de las características transitorias de las sondas de oxígeno en la fase líquida	s
C	concentración de oxígeno en la fase líquida o gaseosa	$mol/m^3$
$C_L^*$	concentración de oxígeno en la fase líquida en equilibrio con la fase gaseosa	$mol/m^3$
D	diámetro del impulsor	m
$D_{AB}$	coeficiente de difusión	$m^2/s$
$D_b$	diámetro de burbuja	m
$D_s$	diámetro del dispersor de gas	m
$D_T$	diámetro del tanque	m
$g$	aceleración de la gravedad	$9.81m/s^2$
H	altura del nivel de líquido en el tanque	m
$H_G(t)$	respuesta experimental normalizada de la sonda de oxígeno en la fase gaseosa	-----
$H_L(t)$	respuesta experimental normalizada de la sonda de oxígeno en la fase líquida	-----
$K_{L,M}$	permeabilidad de oxígeno en la película líquida y en la membrana de la sonda	$mol/atm \cdot m \cdot s$
$k_L$	coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida	$m/s$
$k_m, k_{m1}, k_{m2}$	constante temporal de difusión de oxígeno en la membrana, en la región uno y en la región dos	$s^{-1}$
$k_L a$	coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en la fase líquida	$s^{-1}$
$k_L a_{s/w}$	relación del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno de las soluciones de glucosa con respecto al agua.	-----
$L, L_1, L_2$	parámetro L o resistencia de la película líquida relativa a la resistencia de la membrana, en la región uno y en la región dos	-----
$l_{L,M}$	espesor de la película líquida o de la membrana	m
M	lecturas de la sonda de oxígeno en la fase gaseosa o líquida	-----
$M_A$	peso molecular del aire	0.029 kg/mol
N,	velocidad de agitación, velocidad de la condición de descarga,	
$N_{CD},$	velocidad de la condición de inundación, velocidad de la	
$N_F, N_R$	condición de circulación	rpm
$P$	potencia disipada por agitación sin aeración	kW
$P_g$	potencia disipada por agitación con aeración	kW
$P_{av}$	consumo de potencia específica por aeración = $v_s g$	$m^2/s^3$
$P_{gv}$	consumo de potencia específica por agitación = $n_p N^3 D^5 / V_L$	$m^2/s^3$
$P_T$	lectura de la presión del gas en el tanque	kPa
$P_{Norm}$	lectura normalizada de la presión del gas en el tanque	-----

$P_{\text{Sparger}}$	presión a la altura del dispersor de gas (interna + hidrostática)	kPa
$P_{\text{EXP}}$	poder de expansión isotérmica del gas	W
$Q_G$	flujo volumétrico de la fase gaseosa	$\text{m}^3/\text{s}$
$R$	constante de los gases ideales	$[\text{kPa}\cdot\text{m}^3]/$ $[\text{mol}\cdot\text{K}]$
$T$	temperatura	K
$T_{\text{EXP}},$ $T_R$	torque o par de torsión experimental y residual, respectivamente	$\text{N}\cdot\text{m}$
$t$	tiempo	s
$V$	volumen de la fase líquida o gaseosa	$\text{m}^3$
$v_s$	velocidad superficial de la fase gaseosa	$\text{m}/\text{s}$
$v_t$	velocidad de ascenso terminal de las burbujas	0.2652 $\text{m}/\text{s}$
$xQ_{\text{O}_2}$	tasa de consumo de oxígeno	$\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$
$y$	fracción molar de oxígeno en la fase gaseosa	-----

#### Letras griegas

$\mu$	viscosidad de la fase líquida	Pa·s
$\nu$	viscosidad cinemática de la fase líquida	$\text{m}^2/\text{s}$
$\Phi$	fracción de gas retenido en el estado estacionario	-----
$\rho$	densidad de la fase líquida a excepción de que se señale para la fase gaseosa	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\sigma$	tensión superficial	N/m

#### Subíndices

$G$	fase gaseosa
$L$	fase líquida
$i$	condición inicial
$f$	condición final

#### Números adimensionales

Número de flujo	$Fl = Q_G/ND^3$
Número de potencia no aireada	$np = P/\rho N^3 D^5$
Número de potencia aireada	$np_g = P_g/\rho N^3 D^5$
Número de potencia relativa	$P_{rel} = np_g/np$
Número de Froude	$Fr = N^2/gD$
Número de Reynolds	$Re = D^2 N \rho/\mu$
Número de Schmidt	$Sc = \mu/\rho D_{AB}$

## RESUMEN

El presente trabajo trata sobre el análisis de las señales transitorias de presión y oxígeno disuelto en líquidos de comportamiento newtoniano para obtener los valores de  $k_{La}$  en un tanque agitado mecánicamente. Para tal efecto se usó el método dinámico de presión (MDP), el cual está basado en la variación de la presión parcial de oxígeno como consecuencia de un cambio de la presión total del sistema. El MDP ofrece ciertas ventajas sobre los métodos basados en un intercambio de gases. El objetivo principal de este estudio fue examinar la aplicabilidad del MDP en diferentes condiciones hidrodinámicas; es decir, para los distintos regímenes de flujo y condiciones de la dispersión, y viscosidades de la fase líquida. Para ello se utilizó un tanque con un volumen de trabajo de 7.27 L equipado con una turbina de disco y paletas rectas tipo Rushton de flujo radial. Se usaron soluciones de glucosa y agua destilada para cubrir un intervalo de viscosidades de 0.89 a 12.6 mPa·s. Se emplearon velocidades de agitación de 100 a 800 rpm y velocidades de aeración de 3.66 a 14.52 L/min, que corresponden a 0.5 a 2.0 vvm. La estrategia de trabajo consistió en determinar  $k_{La}$  en dos distintas regiones del tanque mediante el MDP y comparar los resultados con otro método dinámico y con algunos modelos matemáticos reportados en la literatura.

El MDP produjo valores más confiables de  $k_{La}$  que el método dinámico convencional al ser este último más vulnerable a la condición de circulación ( $P_{rel}$  0.83 a 0.92) con aeración superficial y a los valores del coeficiente de transferencia de masa,  $k_L$ . En la mayoría de los casos la diferencia de los valores de  $k_{La}$  determinados por ambos métodos dinámicos no fue mayor al 20%. El MDP es confiable únicamente para aquellas condiciones en las cuales no se presentaron irregularidades de las señales de oxígeno o donde no existieron inestabilidades de la mezcla gas-líquido. La estimación de las características transitorias de las sondas de oxígeno resultó un procedimiento esencial para estimar adecuadamente los valores de  $k_{La}$ .

A semejanza de otros autores (Rols et al., 1990; Dawson, 1992; Nocentini et al., 1993; Clark et al., 2006) se encontró un aumento de  $k_{La}$  en soluciones de glucosa con baja viscosidad respecto al agua destilada. El registro de los valores de  $k_{La}$  locales y el empleo de modelos empíricos para estimar el diámetro de burbuja, el porcentaje de gas retenido y  $k_L$  permitieron no sólo caracterizar las soluciones de glucosa, sino también explicar los perfiles de  $k_{La}$  en función de los cambios del área interfacial por unidad de volumen y de  $k_L$ . Se propone una ecuación dimensional empírica para correlacionar los valores de  $k_{La}$  con las condiciones hidrodinámicas ensayadas, es decir; con la potencia disipada por unidad de volumen, velocidad superficial del gas y viscosidad de la fase líquida.

## INTRODUCCIÓN

### *En búsqueda de un método ideal para la determinación de $k_{La}$*

Los esfuerzos encaminados a proporcionar suficiente oxígeno a procesos químicos que lo requieran es una de las principales tareas de la ingeniería química y bioquímica. En particular, los equipos de contacto gas-líquido han sobresalido por su capacidad para cumplir con dicha tarea y han encontrado aplicaciones dentro de la industria química, minera, farmacéutica y bioquímica (Prince y Blanch, 1990). Dentro de esta última figuran aquellas destinadas a la producción de metabolitos secundarios en fermentaciones microbianas (Hosobuchi y Yoshikawa, 1999) y al tratamiento de aguas residuales (Motarjemi y Jameson, 1978).

El cálculo del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en la fase líquida,  $k_{La}$ , es indispensable para realizar una comparación numérica entre la tasa de transferencia de oxígeno y su consumo. En otras palabras, si se tiene una reacción química que consuma oxígeno a una determinada velocidad, se debe diseñar un equipo de contacto gas-líquido cuya velocidad de transferencia de oxígeno sea igual o mayor a la tasa de consumo del mismo. Este último enunciado es una de las principales bases de diseño de la ingeniería bioquímica.

El  $k_{La}$  es un parámetro que representa la suma de factores que imponen resistencia a la transferencia de oxígeno en la interfase gas-líquido relativa a una superficie característica (Sobotka et al., 1982). Tales factores los podemos dividir en dos grupos: Aquellos que implícitamente constituyen una resistencia a la transferencia, como la viscosidad cinemática del medio líquido, y aquellos que facilitan los mecanismos de difusión o convección a la transferencia, como la potencia de agitación o la aeración por unidad de volumen. Estos dos grupos dependen a su vez de las variables de estado, de la composición de las fases y de la geometría del sistema. Entre estas podemos citar las siguientes: Temperatura, presión total, velocidad de agitación y aeración, comportamiento reológico y composición del medio líquido, forma, tamaño y número de impulsores, dimensiones del tanque y tipo de dispersor (Hosobuchi y Yoshikawa, 1999).

Comprender la manera en que influyen todos estos factores en el  $k_{La}$  ha sido una ardua tarea. En el mejor de los casos se han establecido relaciones empíricas que toman en cuenta sólo algunos de los factores mencionados. Esto por un lado ha permitido a los investigadores dilucidar cómo influyen por separado cada uno de los factores en el  $k_{La}$  para posteriormente entender el efecto en conjunto. El ejercicio no es fácil ya que por lo general las variables del sistema son mutuamente dependientes. La manera en que relacionamos el  $k_{La}$  con las distintas variables del sistema nos obliga a definir distintos coeficientes según el número de variables ponderadas; de hecho, como se muestra en la Figura 1, esto se verifica en el desarrollo histórico de las metodologías para determinarlo experimentalmente.

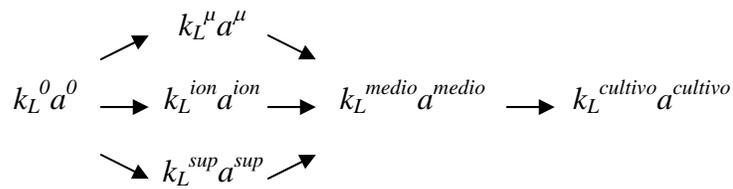


Figura 1. Definición de  $k_{La}$  según las variables ponderadas del sistema.

El  $k_L^0 a^0$  es aquel determinado por el método del sulfito. En este caso sólo se toman en cuenta la geometría del tanque, el tipo de impulsor, el tipo de dispersor y las velocidades de agitación y de aeración. No se hace alusión a las propiedades del medio líquido, sólo se llega a un entendimiento de la dependencia del coeficiente con las variables hidrodinámicas más importantes del sistema. Por otro lado,  $k_L^\mu a^\mu$  y  $k_L^{ion} a^{ion}$  consideran además el efecto de la viscosidad del medio líquido y la concentración de iones respectivamente. Linek et al. (1988c), por ejemplo, estudiaron la dependencia de  $k_L^{ion} a^{ion}$  con la concentración de distintos electrolitos considerando un parámetro de coalescencia. Finalmente,  $k_L^{sup} a^{sup}$  considera de manera especial el efecto que tienen algunos compuestos en las propiedades de superficie, como es el caso de los alcoholes y surfactantes (Sardeing et al. 2006). El efecto conjunto de estos tres deriva en el  $k_L^{medio} a^{medio}$ , en cuyo caso toma en cuenta el comportamiento reológico y la composición del medio líquido además de las condiciones hidrodinámicas del sistema. Este último ha sido relevante en el estudio de  $k_L a$  en sistemas modelo (Sobotka et al. 1982). Por último, el  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$  implica la dependencia adicional de  $k_L a$  con la resistencia que ejercen los organismos unicelulares o multicelulares durante las fermentaciones aeróbicas. La diferencia de  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$  respecto a  $k_L^{medio} a^{medio}$  se debe principalmente al amortiguamiento de la turbulencia por parte de los microorganismos y a su adsorción en la interfase gas-líquido (Andrews et al. 1984). El cociente  $k_L^{cultivo} a^{cultivo} / k_L^{medio} a^{medio}$  puede ser 0.8 para bacterias y hasta 0.2 para hongos con micelio libre (Galaction et al. 2004). La complejidad de la predicción de  $k_L a$  según las variables del sistema no termina en  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$  ya que éstas pueden cambiar en el curso de un proceso fermentativo (Sobotka et al. 1982). Además, la complejidad del sistema puede aumentar si se considera la coexistencia de tres o más fases (Prince y Blanch, 1990; Galaction et al. 2004).

La determinación de  $k_L a$ , independientemente del método experimental que se emplee y el número de variables ponderadas, proviene de la solución de los balances básicos de materia en la fase gaseosa y en la fase líquida, expresados respectivamente por:

$$V_G \frac{dC_G}{dt} = Q_{Gi} C_{Gi} - Q_{Gf} C_{Gf} - V_L \frac{dC_L}{dt} \quad [1]$$

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C_L^* - C_L) \quad [2]$$

Estas dos ecuaciones están sujetas a una variedad de modificaciones según la dinámica de las fases, primordialmente de la gaseosa. En los métodos de balance en estado estacionario ambas ecuaciones se resuelven con base en la constancia de la concentración de oxígeno respecto al tiempo ( $dC/dt = 0$ ). Esto supone una simplificación de los cálculos para la determinación de  $k_L a$  a condición de que las demás variables sean determinadas con cierta exactitud. En los métodos dinámicos ( $dC/dt \neq 0$ ) la forma más fácil, aunque no siempre la más apropiada, de determinar  $k_L a$  es considerando sólo la dinámica de la fase líquida, lo cual es prudente si las mediciones de la concentración de oxígeno se realizan en la fase líquida y además existe un mezclado perfecto de ambas fases (Kawase y Moo-Young, 1987). Por otro lado, siempre que la dinámica de la fase gaseosa influya en los valores de  $k_L a$ , se debe tomar en cuenta la ecuación [1] con todas sus variantes. Esto presenta cierta relevancia si por ejemplo, las mediciones se realizan en la fase gaseosa o si

existe una cantidad importante de burbujas pequeñas atrapadas en el seno del líquido (Heijnen et al., 1980).

Además de la influencia de la dinámica de la fase gaseosa, los métodos dinámicos son propensos a otra serie de factores propios de la perturbación creada en el sistema: La variación de  $C_L^*$  al inicio del cambio de concentración y la dinámica de las sondas de oxígeno. Sobotka et al. (1982), Linek et al. (1989), han remarcado la importancia de esta última.

Pese a la cantidad de artículos publicados sobre el tema, no existe una guía práctica para la elección del “método ideal” para determinar el valor de  $k_L a$  en un sistema específico. En este caso la elección del método dependería del objetivo del estudio: Comparar las características de transferencia entre dos tanques, emplear el  $k_L a$  como criterio de escalamiento, estudiar el efecto de la composición o comportamiento reológico del líquido sobre el coeficiente, o estimar un  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$ . En suma, el objetivo del estudio puede ser un buen criterio para elegir el método más adecuado. Sin embargo, durante la medición de un  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$ , siguiendo con el ejemplo, podría ser que no se contara con la infraestructura requerida por el método idóneo (métodos de balance en este caso). En este sentido, un método dinámico opcional quedaría validado si el  $k_L a$  determinado por el mismo no rebasa una cierta diferencia con aquel obtenido con el método de balance. En efecto, una guía para la selección del “método ideal” tendría que considerar, además de los objetivos del estudio, otras variantes como la disponibilidad o costos de equipo. La gran cantidad de métodos propuestos para resolver los valores de  $k_L a$  refleja la ineficiencia de todos ellos por cumplir el principio de independencia, es decir; que el valor de  $k_L a$  no dependa del método propuesto para determinarlo. Por supuesto, la insatisfacción de tal principio no nos exime la tarea de buscar, disponiendo de los criterios suficientes para identificarlo, el método ideal para encontrar los valores reales del coeficiente en un proyecto determinado.

Un  $k_L^{cultivo} a^{cultivo}$  determinado por el método dinámico de presión no ha sido hasta ahora validado por algún método de balance en estado estacionario. Sin embargo, dicho método presenta notables ventajas sobre los métodos dinámicos basados en un intercambio de gases (Linek et al. 1993b, Carbajal y Tecante, 2004).

La aplicabilidad y ventajas del método dinámico de presión en relación con los métodos tradicionales carecen aún de un cuerpo teórico formal debido a la falta de estudios sobre la extensión y límites de su empleo. Este trabajo tiene la finalidad de estudiar la aplicación del método para determinar los valores de  $k_L a$  en fluidos newtonianos con base en las condiciones hidrodinámicas, combinaciones de aeración y agitación, regentes en el sistema. El trabajo se limita por lo tanto a la descripción de un  $k_L^{\mu} a^{\mu}$  determinado por la variación de la presión total del sistema empleando las ecuaciones de mezclado perfecto para ambas fases.

## ANTECEDENTES

### 1.0 Métodos para la determinación de $k_{La}$ . Ventajas y desventajas de los métodos estacionarios y dinámicos.

Existe una amplia revisión de los métodos para la determinación de  $k_{La}$  (Sobotka et al. 1982; Linek et al., 1987; Gogate y Pandit, 1999; Kenny et al. 2005). En este apartado se describen brevemente algunos de los más importantes acoplándose a la clasificación propuesta por Sobotka et al. (1982). El Cuadro 1 resume los fundamentos y consideraciones de los métodos descritos a continuación.

Cuadro 1. Métodos para la determinación de  $k_{La}$  en equipos de contacto gas-líquido.

MÉTODO	FUNDAMENTO	CONSIDERACIONES	REFERENCIA
<b>SISTEMAS MODELO</b>			
<i>Gassing-in</i> (dinámico)	Intercambio de gases con distinta presión parcial de oxígeno.	Sencillo. Requiere del conocimiento de la dinámica de la fase gaseosa para la correcta determinación de $k_{La}$ .	Dunn y Einsele, 1975
<i>Gassing-in</i> de inicio	Inicio de la aeración junto con la agitación del líquido.	El correcto empleo del método implica la remoción de gases previo al ingreso de oxígeno y consideración de la dinámica de retención de gas.	Linek et al., 1987
Sulfito (estacionario)	Oxidación del sulfato en presencia de oxígeno.	Aumento de la fuerza motriz por reacción de oxidación. Dependencia de la cinética de reacción con la concentración de catalizador, trazas de metales e impurezas.	Denis et al., 1990
Glucosa oxidasa (estacionario)	Reacción enzimática de la glucosa con oxígeno para producir ácido glucónico.	Limitado a escalas pequeñas. Reactivos caros.	Sobotka et al., 1982
<u>Método dinámico de presión</u>	Incremento de la presión parcial de oxígeno al aumentar la presión total del sistema	Limitado a tanques con alturas menores a 4.6 metros. No se puede realizar en procesos con alta producción de espuma.	Linek et al., 1988b
<b>CALDOS DE FERMENTACION</b>			
<i>Gassing-out</i> (dinámico)	Paro e inicio de la aeración con la determinación conjunta de la tasa de consumo y transferencia de oxígeno.	La dinámica de retención de gas es importante para la determinación del coeficiente. Atención en la concentración crítica de oxígeno.	Tuffile y Pinho, 1970
Balance de gas (estacionario)	Análisis de la composición de las corrientes de entrada y salida de la fase gaseosa.	Altos flujos volumétricos. Equipo de análisis de gases.	Sobotka et al., 1982

Los métodos de estado estacionario consideran la absorción de oxígeno entre dos fases donde el flujo es unidireccional y su concentración constante. Los métodos del sulfito y glucosa oxidasa precisan de una reacción oxidativa cuya eficiencia se ve limitada a equipos

de escala pequeña. Los métodos dinámicos no requieren el empleo de reactivos pero son matemáticamente más complejos por el tratamiento involucrado en la descripción de las condiciones iniciales del sistema y de la dinámica de las sondas de oxígeno (Linek et al. 1988b).

Los métodos de mayor rigor experimental, tanto para sistemas modelo como caldos de fermentación, son una variante del método dinámico de inicio o start-up (Linek et al., 1987) y el método de balance de oxígeno (Denis et al., 1990). Las ecuaciones de este último pueden modificarse para acoplar lecturas de oxígeno disuelto en el líquido y CO<sub>2</sub> derivado de la actividad respiratoria de los microorganismos (Sobotka et al. 1982).

Se ubicó a propósito el método dinámico de presión dentro de la clasificación de Sobotka et al. (1982). En dicha revisión se hace una breve mención del método subrayando el hecho de limitarse a escalas de laboratorio. Once años después Linek et al. (1993) demostraron su aplicabilidad en un tanque de 1 m<sup>3</sup>. Carbajal y Tecante (2004) emplearon el método para determinar el  $k_La$  en caldos de fermentación. Sin embargo, a falta de un desarrollo matemático donde se considere la tasa de consumo de oxígeno  $xQ_{O_2}$ ; por el momento se considera en la sección de sistemas modelo. La desventaja evidente del método dinámico de presión es que no se puede emplear en tanques donde la presión hidrostática empieza a ser una variable importante, i.e. tanques mayores a 4.6 metros de altura (Blanch y Clark, 1997).

### 1.1 Método dinámico gassing-in (método dinámico convencional o MD)

Se basa en el cambio de la concentración de oxígeno a la entrada del fermentador sin alterar los patrones de flujo. Esto se logra por medio de un intercambio instantáneo de dos gases con distinta presión parcial de oxígeno. En casos donde se requiera tomar en cuenta la respuesta dinámica de la sonda de oxígeno se emplea la siguiente expresión matemática (Linek et al., 1988a) derivada de la ecuación [2]:

$$H_L(t) = \frac{M_L(t) - M_{Li}}{M_{Lf} - M_{Li}} = 1 - (1 + L) \left[ \frac{\sqrt{B} \exp(-Bkmt)}{\text{sen } \sqrt{B} + L\sqrt{B} \cos \sqrt{B}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q(a_n) \exp(-kma_n^2 t)}{(a_n^2/B) - 1} \right] \quad [3]$$

donde  $a_n$  son la raíces positivas de la ecuación :

$$a_n L \cos a_n + \text{sen } a_n = 0 \quad [4]$$

y

$$Q(a_n) = (-1)^n \frac{(1 + L^2 a_n^2)^{1/2}}{(1 + L + L^2 a_n^2)} \quad [5]$$

La ecuación [3] considera la resistencia de la membrana y la resistencia difusional de la película líquida adyacente a la membrana de la sonda, suponiendo un mezclado perfecto de ambas fases. El  $k_La$  se calcula a partir del producto de los valores de  $km$  y  $B$  encontrados por regresión no lineal de la ecuación [3] con las señales registradas por la sonda de oxígeno en la fase líquida,  $H_L(t)$ , bajo las condiciones hidrodinámicas operantes.

El método produce valores confiables de  $k_La$  en fermentadores de pequeña escala y de laboratorio (Dunn y Einsele, 1975). Sin embargo, la ecuación [3] no siempre refleja la

dinámica de la fase gaseosa debido a las distintas composiciones de las burbujas del gas nuevo y gas residual de la primera mezcla gaseosa (Gogate y Pandit, 1999). Por lo tanto, la presencia y el transporte conjunto de gases inertes (en el caso del aire) con el oxígeno, junto con la tasa finita de propagación (no instantánea) causan discrepancias en los valores de  $k_{La}$ . Además, se ha recalcado la importancia de incluir los valores del porcentaje de retención de gas en líquidos no newtonianos considerando la ecuación [1] en el cálculo de  $k_{La}$  (Heijnen et al. 1980; Kawase y Moo-Young, 1987; Vasconcelos y Alves, 1991).

En síntesis, las principales suposiciones para emplear la ecuación [3] son (Kamen et al. 1995):

- 1) Resistencia interfacial en la fase gaseosa despreciable.
- 2) Mezclado perfecto de ambas fases.
- 3) Cambio instantáneo de la concentración de oxígeno en la fase gaseosa.

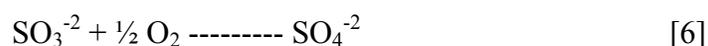
### 1.2 Método dinámico gassing-in de inicio

Este método registra la dinámica de transferencia de oxígeno después de haber iniciado la aeración (líquido desoxigenado) evitando así la mezcla de gases con distintas composiciones. El no considerar el aumento del gas retenido durante el inicio de la aeración provoca una subestimación de los valores de  $k_{La}$  con respecto al método dinámico de presión (Linek et al., 1993a). Cabe decir que los modelos matemáticos que describen dicho comportamiento son más complejos que los presentados en este trabajo ya que deben tomar en cuenta el periodo inicial de estabilización del gas retenido (Linek et al., 1987). El tiempo de retención de burbujas después de haber detenido la aeración puede llegar a ser de hasta quince minutos (Tuffile y Pinho, 1970). Por lo tanto, debe considerarse especialmente la dinámica de retención de burbujas muy pequeñas ( $\approx 1000 \mu\text{m}$ ) en fluidos viscosos (Vasconcelos y Alves, 1991).

La extracción de gases antes del inicio de la aeración se puede hacer introduciendo una solución de sulfito o empleando una línea de vacío. Dichos procedimientos, junto con el empleo de oxígeno puro, evitan que éste sea diluido por gases inertes y exista una composición heterogénea en las burbujas dependiente de las condiciones de agitación. Este método es adecuado para la determinación de  $k_{La}$  si se siguen las precauciones ya señaladas, de hecho es el recomendado por La Federación Europea de Ingenieros Químicos (Linek et al., 1987, 1988b). En el caso de emplear un intercambio nitrógeno  $\rightarrow$  aire el valor de  $k_{La}$  puede variar hasta 51% en soluciones con electrolitos utilizando los modelos más sencillos; i.e. sin considerar la dinámica del gas retenido (Linek et al., 1987).

### 1.3 Método del sulfito

En este método se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción del oxígeno a la par con la transferencia del mismo. En este caso el agente reductor es el sulfito que se reduce a sulfato con la integración de un átomo de oxígeno:



Los catalizadores empleados en la reacción son el sulfato de cobre o cobalto. El consumo de sulfito se determina tomando una muestra del medio dentro de una atmósfera inerte (Denis et al., 1990). A dicha muestra se le agrega yodo para hacer reaccionar el

sulfito sobrante y el yodo sin reaccionar es posteriormente titulado con permanganato de potasio. De esta manera el consumo de oxígeno queda determinado por un método indirecto de titulación el cual deriva en la siguiente expresión matemática (Stanbury, 1995; Denis et al., 1990):

$$k_L a = \frac{\left[ \text{mol } SO_3^{-2} \right]_i - \left[ \text{mol } SO_3^{-2} \right]_f}{t_f - t_i} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } SO_3^{-2}} \quad [7]$$

$$V_L (C_L^* - C_L)$$

El método es sencillo, no se requiere conocer los parámetros dinámicos de la sonda y el muestreo permite la obtención de un volumen homogéneo y representativo de la fase líquida. Existe una variante del método reportada por Denis et al. (1990) denominado “método de tiempo de reacción” en donde se permite que todo el sulfito disuelto en el líquido reaccione con el oxígeno. En este caso el cálculo de  $k_L a$  es más sencillo y prácticamente no requiere ensayos de titulación.

Aparentemente existe una concentración de sulfito (0.5 M) donde se consigue el régimen de consumo rápido sin alterar la dinámica de reacción. A dicha concentración la tasa de transferencia de oxígeno sólo depende del área interfacial, facilitando la medición de esta última (Kamen et al., 1995). Sin embargo, existe cierta discusión en cuanto a la aplicación del método por el hecho de alterar la coalescencia de las burbujas y de propiciar la formación de subproductos cuando existe un exceso de sulfito en el líquido (Sobotka et al., 1982). Inclusive Imai et al. (1987) adecuaron un sistema de alimentación de sulfito al fermentador evitando con ello su acumulación en el sistema. Además Gogate y Pandit (1999) recalcaron el hecho de emplear oxígeno puro para obtener valores correctos de  $k_L a$ . Therning y Rasmuson (2006) han reportado la aplicación del método en columnas de burbujeo reemplazando el sulfato de cobalto por ácido sulfúrico en condiciones no isotérmicas. La desventaja evidente del método es la baja compatibilidad y dispersión del sulfito en fluidos viscosos y medios de fermentación (van't Riet y Tramper, 1991; Stanbury, 1995). Todo lo anterior limita el empleo del método al análisis comparativo entre dos reactores (Sobotka et al. 1982).

#### 1.4 Método de la glucosa oxidasa

Este método es el prototipo de consumo de oxígeno mediante una reacción enzimática. La oxidación de la glucosa es catalizada por la enzima glucosa oxidasa para formar ácido glucónico:



El  $k_L a$  se estima determinando la cantidad de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar la solución (Sobotka et al., 1982):

$$k_L a = \frac{\left[ \sum (\text{mol } NaOH) \right] / 2tV_L}{C_L^* - C_L} \quad [9]$$

donde  $C_L$  es la lectura de oxígeno disuelto en estado estacionario posterior a la adición de la glucosa oxidasa. Estrictamente el método presenta un menor número de implicaciones

experimentales que el método del sulfito. Sin embargo, todavía se limita a sistemas modelo y tanques pequeños por los altos costos de la enzima (Kenny et al., 2005).

Estos últimos autores propusieron otra reacción enzimática, esta vez empleando la oxidación del catecol para producir 2-hidroximucónico semialdehído (compuesto amarillo) mediante la enzima catecol 2,3 dioxigenasa. El estudio se realizó en un tanque de 2 litros con caldo de fermentación. Los valores de  $k_La$  obtenidos son similares a aquellos obtenidos por el método dinámico convencional.

### 1.5 Método dinámico gassing-out

El método aprovecha la dinámica de respiración de los microorganismos para reducir el oxígeno disuelto una vez detenida la aeración y agitación del sistema. Las condiciones de aeración y agitación se reinician antes de llegar a la concentración crítica de oxígeno. El aumento de la concentración de oxígeno depende entonces del consumo por parte del microorganismo y de las propiedades de transferencia del líquido. Esta dependencia se puede describir empleando la siguiente expresión:

$$C_L = C_L^* - \frac{1}{k_La} \left( \frac{dC_L}{dt} + xQ_{O_2} \right) \quad [10]$$

La tasa de consumo de oxígeno se puede calcular a partir de la dinámica del oxígeno disuelto posterior al paro de la aeración y la agitación. El método no se puede emplear cuando la demanda de oxígeno es cercana a la capacidad de suministro de oxígeno por parte del fermentador; bajo estas condiciones es muy posible que la concentración de oxígeno caiga por abajo de la concentración crítica (Stanbury, 1995).

La retención de gas durante el experimento crea un estado inicial no estacionario. En líquidos viscosos con comportamiento no coalescente el efecto de la formación de burbujas pequeñas no debe ser menospreciado. En medios altamente viscosos no newtonianos los valores de  $k_La$  calculados con este método muestran grandes inconsistencias con aquellos reportados por el método de balance de oxígeno (Tuffile y Pinho, 1970). Mientras que en este último se reportó un valor de  $0.03 \text{ s}^{-1}$ , el método dinámico convencional y el de *gassing-out* reportaron valores de aproximadamente  $0.017 \text{ s}^{-1}$ . Esto refleja la disminución de  $xQ_{O_2}$  determinado y por tanto de  $k_La$  debido a la gran cantidad de gas atrapado en el fluido. Ateniéndose pues al rigor experimental, se deben tomar en cuenta las mismas indicaciones descritas para el método *gassing-in* (método dinámico convencional).

### 1.6 Método de balance de oxígeno

Este método se caracteriza por su exactitud y rapidez además de no depender de los cambios en los patrones de flujo en el medio de cultivo (Tuffile y Pinho, 1970; Denis et al., 1990; Stanbury, 1995). El método requiere la adquisición precisa de las variables de estado mediante instrumentos de medición como los cromatógrafos de gases o espectrómetros de masas (van't Riet y Tramper, 1991). La determinación de  $k_La$  se lleva a cabo sustituyendo los parámetros determinados de manera experimental en la siguiente ecuación de balance de masa para oxígeno (Sobotka et al. 1982):

$$\left[ \left( \frac{P_T Q_{Gi}}{RT_i} \right) y_i - \left( \frac{P_T Q_{Gf}}{RT_f} \right) y_f \right] = k_L a [C_L^* - C_L] V_L \quad [11]$$

donde se considera que la presión de entrada y salida del gas es igual a la presión del gas en el tanque. El método se puede utilizar durante cualquier etapa de una fermentación, esto es especialmente útil para fluidos que experimentan cambios reológicos con el tiempo (Tuffile y Pinho, 1970; Stanbury, 1995). La precisión del método queda limitada a los cambios de concentración a la entrada y salida del fermentador, los cuales deben ser lo suficientemente grandes para ser detectados por los instrumentos de medición. Esto último, junto con la necesidad de realizar correcciones de temperatura y fracciones molares de oxígeno con base en la humedad, representan las principales desventajas del método (Sobotka et al. 1982).

La posibilidad de medir el cambio con el tiempo de las composiciones de los gases, además de la concentración de oxígeno disuelto en el líquido, brinda al método de balance una capacidad superior al de los otros métodos, limitada sólo a tanques cerrados. Según sea el caso, la determinación de  $k_L a$  puede hacerse más precisa si se añaden variables del consumo de oxígeno por parte del microorganismo; i.e. concentración de dióxido de carbono, consumo de oxígeno para mantenimiento o crecimiento (Sobotka et al., 1982).

### 1.7 Método dinámico de presión (MDP)

Este método se basa en el cambio de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa por medio del cambio en la presión interna del tanque ( $\approx 20 \text{ kPa} \approx 0.2 \text{ atm} \approx 3 \text{ psi}$ ). El  $k_L a$  se determina considerando la respuesta de la sonda de oxígeno entre los dos estados estacionarios delimitados por los niveles de presión. Linek et al. (1993a) mencionaron que sólo los valores obtenidos por presurización y no por despresurización deben ser empleados para la determinación de  $k_L a$ . Los datos de oxígeno disuelto obtenidos al reducir la presión interna del sistema producen valores sobreestimados de  $k_L a$  debido a la nucleación espontánea de burbujas inducida en soluciones no coalescentes. En síntesis, las principales ventajas del MDP sobre los otros métodos dinámicos son las siguientes (Gogate y Pandit, 1999):

- 1) Se puede emplear oxígeno puro o aire para la determinación de  $k_L a$ .
- 2) Los valores de  $k_L a$  se asemejan más a aquellos determinados por los métodos de estado estacionario.
- 3) Se suprime la influencia del mezclado no ideal de la fase gaseosa ya que el cambio en la presión conlleva a un cambio simultáneo en la presión parcial de oxígeno en todas las burbujas de la dispersión (Linek et al., 1988b), lo que favorece el cálculo de  $k_L a$  en fluidos no coalescentes. Asimismo, el cambio de presión no influye en la posición ni tamaño de las burbujas. Las pequeñas diferencias en la presión parcial de oxígeno entre las burbujas se deberán solamente a los diferentes tiempos y tasas de absorción de oxígeno en las burbujas individuales.
- 4) No se llevan a cabo reacciones químicas y el cambio de presión no altera la fisiología del microorganismo.
- 5) Puede emplearse para determinar el  $k_L a$  en sistemas con múltiples impulsores (Linek et al., 1993a).

El modelo matemático empleado en el MDP asume que el cambio de presión es instantáneo (ideal) para reactores de pequeña escala o de laboratorio. Linek et al. (1993b) realizaron un estudio del cambio de presión no ideal en fermentadores de escala piloto. Los resultados de la investigación indicaron que no existe una variación importante de los valores de  $k_La$  con aquellos reportados para los sistemas ideales. Por otro lado, el empleo de aire sin tomar en cuenta la absorción de nitrógeno es permisible hasta valores de  $0.2 \text{ s}^{-1}$ .

Los estudios sobre la aplicación del MDP para la determinación de  $k_La$  integran hoy en día ensayos en agua, soluciones electrolíticas y de baja viscosidad (Linek et al, 1988, 1993a, 1993b). La aplicación en fluidos newtonianos, no newtonianos, medios de cultivo y caldos de fermentación ya ha sido estudiada (Carbajal y Tecante, 2004). Su aplicación en tanques agitados ha sido a nivel laboratorio y planta piloto: 18.2 L con un impulsor de disco de seis paletas (Linek et al. 1988), 12 L con un agitador helicoidal (Carbajal y Tecante, 2004) y  $1 \text{ m}^3$  con tres impulsores de disco de seis paletas (Linek et al., 1993a). Aunque el MDP promete un buen desempeño en líquidos no coalescentes, los estudios de Carbajal y Tecante (2004) demostraron que el método es susceptible a las condiciones de la dispersión del gas en cuanto a la calidad de las señales de oxígeno disuelto que éstas permiten obtener.

Estos mismos autores observaron que tanto el comportamiento de las burbujas alrededor de la sonda como la velocidad de agitación influyen en la adquisición de señales regulares de oxígeno disuelto para la determinación de  $k_La$ . En fluidos con viscosidades entre 76 y 279 mPa·s la medición del  $k_La$  fue posible sólo con agitaciones mayores de 100 rpm; 200 y 300 rpm. A bajas velocidades de agitación la poca dispersión de gas resultó en señales irregulares de oxígeno disuelto. Es preciso indicar que en este estudio la sonda se ubicó cerca del fondo toriesférico del tanque y en posición inclinada en dirección al fondo del mismo. También señalaron que la excesiva formación de espuma impidió la obtención de  $k_La$ , sin embargo, el método pudo usarse en medios viscosos ( $> 75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) donde el método dinámico convencional resultó fallido. La aplicabilidad del método en fluidos no newtonianos es más predecible si ambas constantes de la ley de potencia tienen valores cercanos al comportamiento newtoniano. La determinación se vio afectada en algunos fluidos por presentar bajos índices de comportamiento de flujo. La obtención de  $k_La$  en procesos fermentativos fue posible cuando el aumento del oxígeno disuelto debido al incremento de presión fue mayor a su consumo. El valor de  $k_La$  para el caldo de fermentación con *Xanthomonas campestris* coincidió con aquel obtenido en el medio de cultivo sin microorganismo. En resumen, los principales factores que afectaron la determinación de  $k_La$  por el MDP fueron la formación de una película líquida inestable sobre la membrana de la sonda (fluidos no newtonianos) y la existencia de una dispersión heterogénea gas-líquido que condujo a la formación de espuma.

Los métodos para la determinación de  $k_La$  no se limitan al intercambio de gases, balance de oxígeno ni al empleo único de reacciones de oxidación. André et al. (1981), Kawase y Moo-Young (1987) mostraron las ventajas y desventajas de emplear una mezcla de  $\text{CO}_2$ /aire en vez de un intercambio nitrógeno→aire/ $\text{O}_2$  para la determinación de  $k_La$ . Gade et al. (1994) midieron la radioactividad emitida por  $^{85}\text{Kr}$  en los gases de salida de un tanque con caldo de fermentación habiendo disuelto inicialmente el isótopo en el medio líquido. Zlokarnik (1978) ideó un método bastante ingenioso, semejante al MDP, basado en una compensación de presión sobre la superficie del líquido después de que el oxígeno fue introducido en la fase líquida aprovechando la velocidad angular del impulsor.

## 2.0 Efecto de los patrones de flujo e hidrodinámica de la dispersión gas-líquidos en los valores de $k_L a$ .

Los patrones de flujo están determinados por las distintas combinaciones de agitación y aeración con las que opera un tanque agitado. La Figura 2 ilustra los diferentes patrones de flujo inducidos en un tanque aireado y agitado con una turbina Rushton (Chapman et al, 1983; Nienow y Elson, 1988; Nienow, 1990; Stanbury et al., 1995).

A bajas velocidades de agitación, o altas velocidades de aeración, (Figura 2F), el porcentaje de gas retenido es bajo y el patrón de flujo está regido por la velocidad de aeración. Las burbujas formadas en el inyector son pobremente dispersadas en el tanque y ascienden rápidamente por la columna de líquido por encima del área del impulsor, mismo que se encuentra inundado por la fase gaseosa. El estado de inundación se caracteriza por la formación de cavidades de aire anegado en las paletas del impulsor que no se dispersan más allá del borde de las mismas (Dickey, 1981).

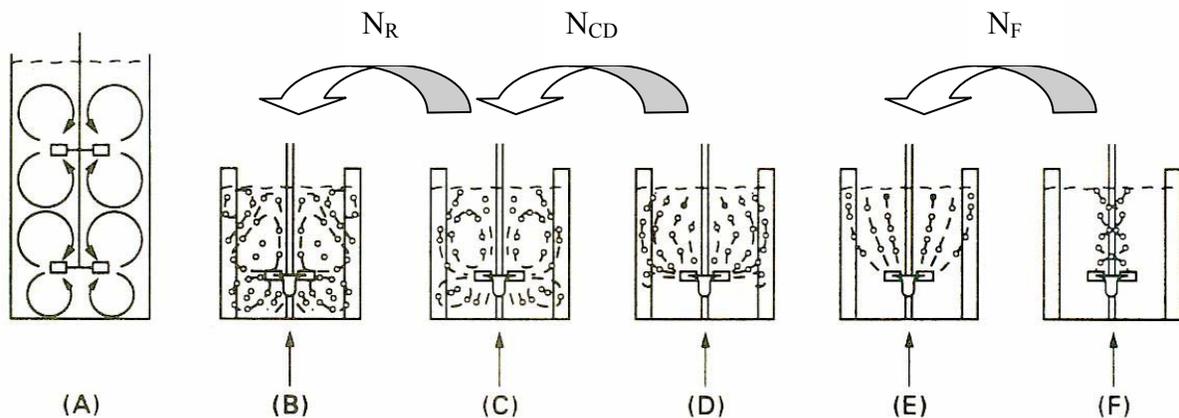


Figura 2. Patrones de flujo en un tanque agitado: (A) Tanque agitado no aireado; (B) condición de circulación; (C) condición de descarga; (F) condición de inundación.

Un aumento en la velocidad de agitación provoca un patrón de flujo semejante al mostrado en las Figuras 2D y 2E. En el segundo se generan dos fuerzas motrices a la transferencia de oxígeno ya que en la parte superior del tanque impera un patrón de flujo semejante a una columna de burbujeo. En la Figura 2D existe una dispersión de gas en la parte superior con movimiento ocasional en la parte inferior. Cuando la velocidad de agitación se incrementa aún más, el flujo empieza a ser dominado por la fuerza mecánica del impulsor (Chapman et al., 1983). En este estado, denominado de descarga (Figura 2C), se presenta una dispersión de la fase gaseosa en todo el seno del líquido y las cavidades de gas en las paletas del impulsor toman forma de vórtices, dos por cada paleta del agitador (Harnby et al., 1985). Cuando la velocidad de agitación se incrementa todavía más con respecto a la velocidad de aeración se empieza a crear un patrón de circulación en el fermentador el cual se asemeja a aquel observado en un tanque agitado sin aeración (Figura 2A y 2B). El gas dispersado y retenido tiene un incremento adicional por efecto del gas que reingresa a las cercanías del impulsor. Este gas circulante puede fusionarse con las burbujas más jóvenes formadas en el inyector promoviendo el comportamiento coalescente del fluido. El exceso de gas retenido, la presencia de burbujas empobrecidas de oxígeno y la posible formación de espuma podrían obstaculizar la medición del coeficiente volumétrico

de transferencia de oxígeno. Por otro lado, el incremento del tiempo de circulación de la fase gaseosa por arriba del tiempo de transferencia de oxígeno disminuye la concentración de oxígeno disuelto y por lo tanto la productividad del proceso (van't Riet y Sonsberg, 1992).

### 2.1 Caracterización del régimen de flujo y condiciones de la dispersión

La intensidad de agitación proporcionada a un líquido contenido en un tanque generalmente se expresa en términos de la potencia disipada. La potencia disipada es proporcional a la densidad del fluido, la velocidad de agitación elevada al cubo y al diámetro del impulsor elevado a la quinta. Podemos igualar dicha relación al conocer el valor de tal proporcionalidad (número de potencia). Dado que el cálculo del número de potencia depende de las condiciones de aeración del sistema, la potencia disipada se determina experimentalmente conociendo los valores de la velocidad de agitación y el torque o par de torsión experimentado por el eje del agitador:

$$P_g = [2\pi N(T_{EXP} - T_R)] / 60000 \quad [12]$$

donde  $T_{EXP} - T_R$  es la diferencia entre la lectura actual del torquímetro y el torque residual (tanque vacío), respectivamente.

Las condiciones generales de flujo se pueden estimar por medio de la dependencia del número de potencia (aireada o no aireada) con el número de Reynolds. Como se puede observar en la Figura 3, el régimen laminar se caracteriza por la disminución del número de potencia al incrementarse la velocidad de agitación, donde  $np_g \propto Re^{-1}$ .

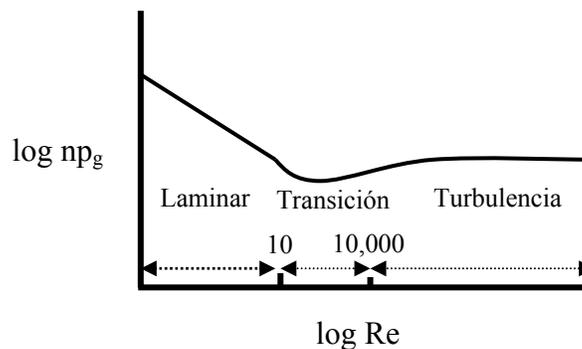


Figura 3. Relación esquemática entre el número de potencia aireada y de Reynolds mostrando los diferentes regímenes de flujo para un tanque agitado (Geankoplis, 1998).

En dicho régimen la potencia depende mayormente de la viscosidad del fluido, y el valor inicial de  $np_g$  está en función del comportamiento viscoelástico del fluido (Solomon et al., 1981). A medida que se incrementa la agitación y se llega al régimen turbulento el número de potencia se hace constante y su valor depende de la densidad del fluido más que de su viscosidad. Durante dicha transición, el aumento de la agitación puede ir acompañado por una inestabilidad de las cavidades de gas formadas en el impulsor ya que las fuerzas centrífugas empiezan a ser mayores a los esfuerzos de cizalla. La inestabilidad de las cavidades depende de las propiedades reológicas del fluido (Solomon et al., 1981) y puede

ser detectada mediante el análisis de las lecturas del torquímetro (Nabil y Wu, 2006). El régimen de transición puede relacionarse entonces con la reducción de las cavidades de gas debido a la ruptura de las burbujas por parte del agitador.

La gráfica logarítmica entre  $np_g$  y el número de Reynolds es útil para observar el efecto de la viscosidad sobre los requerimientos de agitación en régimen laminar, transitorio y turbulento. El efecto de la potencia disipada en el líquido sobre la dinámica de la fase gaseosa se puede visualizar empleando las curvas de potencia (Figura 4) (Dickey, 1981; Tatterson, 1994). La gráfica señala las diferentes velocidades,  $N_{CD}$  y  $N_R$ , para establecer los patrones de flujo correspondientes al de descarga y circulación de la fase gaseosa, respectivamente, representadas también en la Figura 2. La gráfica presenta un máximo en el número de potencia relativa en  $N_R$  y un mínimo en  $N_{CD}$ . Esto significa que la potencia requerida en un tanque agitado y aireado será mínima al inicio de la condición de descarga ya que las cavidades de gas estarán cubriendo gran parte de las paletas del impulsor; y máxima cuando el mismo este rodeado por una fina dispersión de gas en el líquido.

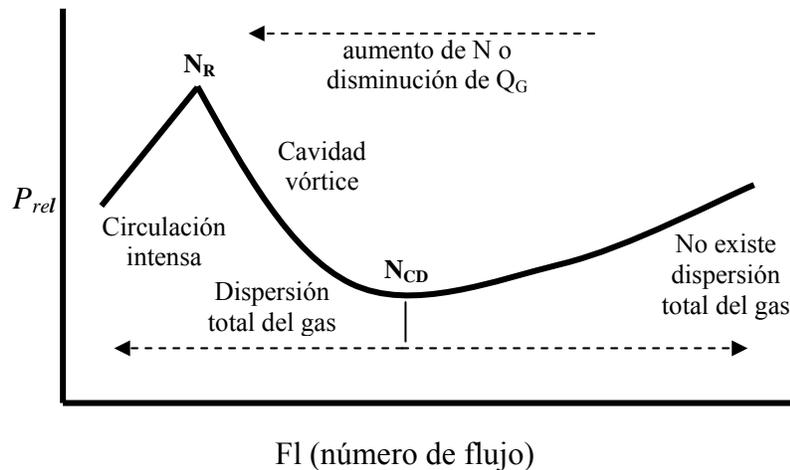


Figura 4. Representación esquemática de la relación entre potencia relativa y número de flujo para localizar los diferentes estados de la dispersión gas-líquido mostrados en la Figura 2.

Los valores de las velocidades de transición también se pueden calcular mediante las ecuaciones propuestas por Nienow (1990). Para relacionar los valores de  $k_{L,a}$  con los datos de agitación y aeración, comúnmente se construyen gráficas de  $k_{L,a}$  en función de  $N$  (variando  $Q_G$ ) o  $k_{L,a}$  en función de  $Q_G$  (variando  $N$ ). En dichas gráficas se puede observar una dependencia cada vez menor de  $k_{L,a}$  con respecto a la velocidad de agitación cuando la aeración es vigorosa, i.e. semejante a la columna o torre aireada; en contraste, la dependencia de  $k_{L,a}$  con la velocidad de aeración es menor cuanto mayor es la de agitación (Nishikawa et al., 1981). En este último caso, para detectar un cambio de  $k_{L,a}$  con respecto a  $Q_G$  la aeración debe ser intensa. Este efecto también se observa en una gráfica de  $k_{L,a}/(P_{av})^{1/3}$  versus  $P_{gv}$  (Nishikawa et al., 1981). Se pueden distinguir entonces tres estados o dependencias de  $k_{L,a}$  con la hidrodinámica del sistema: una de baja agitación donde  $k_{L,a}$  es claramente dependiente de  $P_{av}$ ; una condición intermedia donde  $k_{L,a}$  proviene de los efectos mixtos de la aeración y la agitación; y un estado de alta agitación donde aproximadamente 80% del valor de  $k_{L,a}$  se crea por la acción mecánica del impulsor.

## 2.2 Efecto de la viscosidad sobre la hidrodinámica del fluido y en el $k_L a$

En principio, la cantidad de potencia que se debe aplicar a un fluido viscoso debe ser mayor respecto a uno menos viscoso para un número de Reynolds constante. Esto se debe a que la retención y estabilidad de las cavidades de gas aumentan a medida que se incrementa la viscosidad del fluido. Este efecto puede diferir según los diferentes estados de aeración. Chora (2000), por ejemplo, observó un máximo en la retención de gas en el intervalo de velocidades de agitación empleadas (100 a 800 rpm) en fluidos newtonianos. Cuando se incrementó la velocidad de aeración, los fluidos con mayor viscosidad (330 mPa·s) no presentaron un aumento en la retención de gas, no así los fluidos de menor viscosidad (16 a 129 mPa·s). El estudio se realizó en un fermentador con un impulsor dual compuesto por una turbina de disco y hojas planas rectas y un agitador de listón helicoidal.

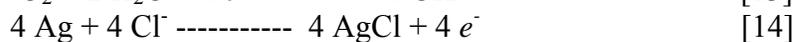
El aumento de la viscosidad produce una separación cada vez mayor de cavidades con buena transferencia de masa y zonas con poco movimiento y pobre transferencia de masa. Esta falta de uniformidad en la distribución de la potencia disipada puede conllevar a un registro inadecuado de los valores de  $k_L a$ . Solomon et al. (1981) concluyeron que el tipo, forma y evolución de la cavidad de gas formada en el impulsor dependen del comportamiento reológico del fluido.

Tradicionalmente se asume que el aumento de la viscosidad tiene un efecto negativo en la transferencia de oxígeno y por tanto en los valores de  $k_L a$ . Sin embargo, este razonamiento debe tomarse con cautela ya que el efecto de la viscosidad en el coeficiente de transferencia,  $k_L$ , no es el mismo que en  $a$ . Calderbank (1958) describió una serie de ecuaciones para el cálculo del diámetro de burbuja ( $D_b$ ). Dicha relación establece que el aumento de la viscosidad del líquido hace que disminuya el diámetro de la burbuja en una magnitud  $(\mu_G/\mu_L)^{0.25}$ . Por otro lado, Bhavaraju et al. (1978) llegaron a una relación inversa, en la cual el aumento de la viscosidad aparente provocó un aumento del diámetro de burbuja en una magnitud de  $(\mu_L/\mu_G)^{0.1}$ . Estos dos autores trabajaron bajo distintos patrones de flujo e intervalos de viscosidades. Calderbank (1958), por su lado, empleó un tanque agitado con velocidades de 200 a 1200 rpm y viscosidades de 0.5 a 28 mPa·s. Bhavaraju et al. (1978), emplearon una columna de burbujeo y viscosidades aparentes de 300 a 7000 mPa·s. La diferencia de viscosidades es notable. El conjunto de dichos reportes supone que en un sistema con agitación mecánica el impulsor juega un papel importante en la reducción del diámetro de burbuja, pero también muestra que el aumento de la viscosidad, dentro de un cierto intervalo, podría resultar en un incremento de  $k_L a$  dada la reducción de  $D_b$ , considerando un valor constante de gas retenido. Tal efecto sería difícil o imposible de observar en fluidos tan viscosos, como los reportados por Bhavaraju et al. (1978), en sistemas donde no hubiese mecanismos para romper las burbujas formadas en el dispersor de gas. Explícitamente, el incremento señalado de  $k_L a$  se debe al aumento del área interfacial por unidad de volumen ( $a$ ) al inhibirse la coalescencia de las burbujas, aunque también se podría deber, en otras ocasiones; a un aumento del porcentaje de gas retenido. Respecto a la primera, el aumento de la viscosidad disminuye la eficiencia de coalescencia al aumentar el tiempo de drenado de la capa líquida que separa dos burbujas próximas a fusionarse (Prince y Blanch, 1990). Coualoglou y Tavlarides (1977) formularon una expresión para relacionar la eficiencia de coalescencia en dispersiones líquido-líquido incluyendo el valor de la viscosidad. La eficiencia de coalescencia se definió como una función exponencial del tiempo de drenado de la película interpuesta entre dos burbujas en

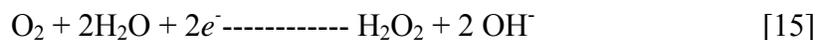
relación al tiempo de contacto. Laakkonen et al. (2006) aplicaron dicha relación para modelar la concentración de oxígeno disuelto con base en resultados experimentales llevados a cabo en un tanque agitado y aireado lleno de agua.

### 3.0 Características y relevancia de los modelos matemáticos para las sondas de oxígeno.

La sonda de oxígeno, en nuestro caso un electrodo polarimétrico, es el instrumento con el que se mide la presión parcial de oxígeno en un líquido o en un gas. Dicha medición se obtiene mediante una reacción de óxido-reducción que ocurre en virtud de una diferencia de potencial que traduce la cantidad de oxígeno molecular en una magnitud de corriente eléctrica. Las reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo son, respectivamente:



La primera reacción es la descripción global de una reacción simplificada en dos pasos en la que se destaca la formación de peróxido de hidrógeno como intermediario:



La corriente eléctrica generada por el consumo (cátodo) y producción (ánodo) de electrones depende del número de moléculas de oxígeno: cuatro electrones por cada molécula. Las reacciones de óxido-reducción se ilustran en la Figura 5. Aquí se señala como el consumo de electrones en el cátodo implica una reacción de la plata (ánodo) con el electrolito (KCl) ubicado en el reservorio de la sonda. El cloruro de plata, producto de dicha reacción, se deposita en la superficie del ánodo. Es por ello que la relación de las áreas ánodo/cátodo sea alta y se requiera de una limpieza ocasional del ánodo y la renovación frecuente del electrolito. La acumulación y la difusión de peróxido de hidrógeno lejos del área del cátodo crean inconsistencias estequiométricas de reacción (Linek et al., 1988a), es decir, un menor consumo de electrones empleados para reducir una molécula de oxígeno en cuatro moléculas de ión hidroxilo exactamente, ecuación [15] y [16].

Los componentes básicos de una sonda de oxígeno son los siguientes (Figura 5): una membrana permeable al oxígeno, un conjunto de electrodos (ánodo y cátodo) que establezcan la diferencia de potencial y una solución de electrolito ubicado entre ellos. Comúnmente se emplean membranas de silicón, teflón o polipropileno (Linek et al. 1988a). Las sondas empleadas en el presente trabajo cuentan con una membrana de PTFE (politetrafluoroetileno o teflón) con 25 µm de espesor y cátodo plano.

Las características transitorias de una sonda se refieren al conjunto de factores intrínsecos que definen la respuesta de la misma ante un cambio de concentración de oxígeno en función del tiempo (Linek et al., 1987). Entre ellos se encuentran: la geometría de la membrana, la composición del electrolito, la temperatura, el material de construcción del cátodo y su pureza, el tratamiento para el acabado de la superficie del cátodo y su geometría (Linek et al., 1988a; Sonnleitner, 1999). La tasa de cambio de la concentración de oxígeno en un sistema no debe nunca superar la tasa o rapidez de respuesta de la sonda

de oxígeno (Sobotka et al., 1982), de otra forma las mediciones obtenidas serían erróneas. De hecho, Kamen et al. (1995) recomiendan que el tiempo de respuesta de la sonda sea cinco veces menor que el tiempo característico de transferencia de masa. Si las características transitorias son ignoradas, los valores de  $k_L a$  pueden desviarse hasta en 37%. Los datos de la respuesta transitoria de la sonda de oxígeno en líquidos son útiles inclusive para obtener valores aproximados del coeficiente de difusión y solubilidad de oxígeno (Ju et al., 1988).

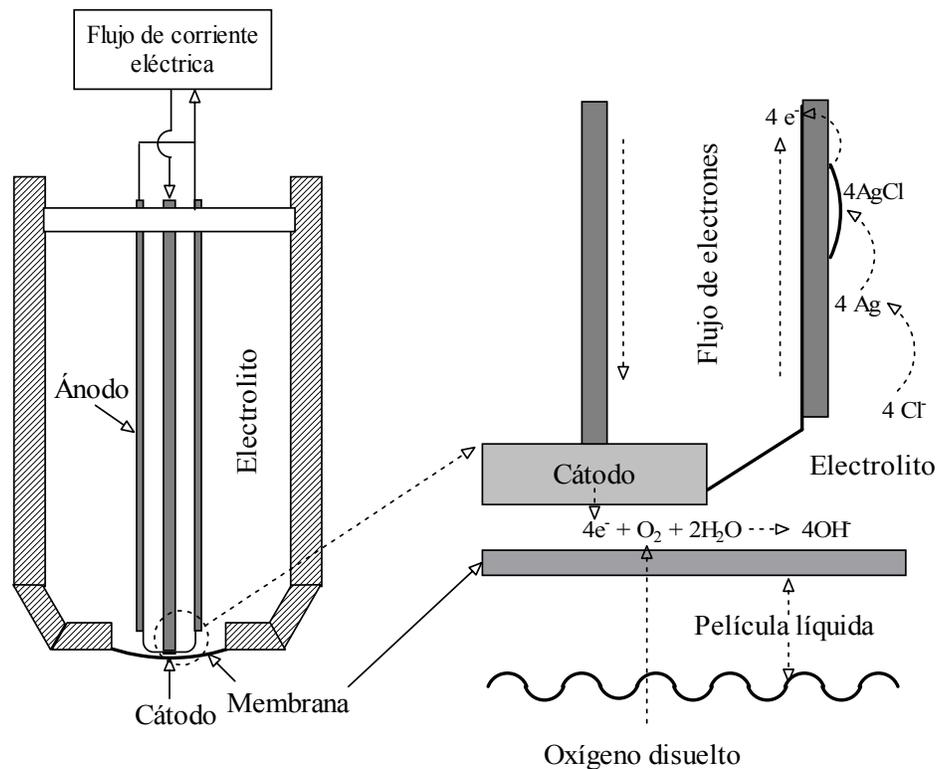


Figura 5. Esquema de un electrodo polarimétrico de oxígeno.

Los modelos racionales de las características transitorias sirven para proporcionar parámetros que tomen en cuenta la difusión unidireccional y lateral del oxígeno en una sonda como la que se muestra esquemáticamente en la Figura 5. El efecto de la capa de electrolito es en la mayoría de los casos despreciable (Linek et al., 1987). El modelo empleado en el presente trabajo incluye la existencia de dos zonas o regiones en el cátodo donde la difusión de oxígeno no es igual dada la presencia de bordes en el mismo, así como a diferencias en las áreas de éste y la membrana. Es importante conocer la forma del cátodo, sea plana o esférica, ya que las ecuaciones que se deducen varían según las geometrías existentes. El modelo considera una condición de frontera involucrando dos coeficientes de resistencia a la transferencia ( $L_1$  y  $L_2$ ) para las dos regiones, en vez de parámetros de permeabilidad y difusividad de la película líquida (Linek et al., 1988a). Otra característica del modelo consiste en incluir los parámetros propios de una situación en la cual hay ausencia de líquido y por ende de película líquida adyacente a la membrana, como ocurre en fase gaseosa, y aquellos propios de una situación en la cual hay líquido y por tanto película líquida alrededor de la membrana. Gracias a la incorporación de ambas

situaciones es posible estimar el efecto de la presencia de la película líquida sobre la respuesta transitoria de la sonda. Las ecuaciones desarrolladas en este modelo para determinar los parámetros de las características transitorias en fase líquida y gaseosa se describen en el Anexo.

El modelo racional presentado describe hasta cierto grado los fenómenos de retardo y asimetría causados por las inconsistencias en la estequiometría de reacción, la difusión ineficiente de oxígeno entre el cátodo y la membrana y la falta de uniformidad en el espesor de esta última. Los modelos racionales facilitan por tanto la elección de sondas para ser empleadas en la determinación de  $k_L a$  por los métodos dinámicos (Linek et al. 1988a).

La difusión y la disponibilidad de oxígeno a través de la membrana son esenciales para una correcta medición. La formación de una capa líquida alrededor de la membrana (Figura 5) crea lecturas en estado estacionario inferiores a los valores obtenidos en una fase gaseosa. Este efecto se debe a la resistencia adicional provocada por la película líquida y es razón para considerarse dentro de las características transitorias de la sonda. La influencia de dicha película se puede despreciar cuando se trabaja con líquidos de baja viscosidad agitados vigorosamente ya que el oxígeno consumido en la superficie de la membrana es repuesto rápidamente por el oxígeno disuelto en el líquido.

El modelo descrito en esta tesis (Linek et al., 1993b) considera las características transitorias de la sonda de oxígeno con el efecto de película líquida utilizando el concepto de líquido estancado. La resistencia de la película líquida ( $L$ ) en relación con la de la membrana queda definida por la relación de sus permeabilidades y espesores:

$$L = \frac{t_L K_M}{t_M K_L} \quad [17]$$

Siendo imposible la medición experimental del espesor de la película ( $l_L$ ), existe un método indirecto para la determinación de  $L$ . Si la membrana no es afectada por mecanismos de hidratación o hinchamiento, podemos sugerir un modelo racional de la resistencia de la película líquida a la difusión:

$$L = \frac{M_G - M_L}{M_L} \quad [18]$$

donde  $M_G$  es la lectura de la sonda en estado estacionario en la fase gaseosa, la cual se obtiene durante la calibración de la sonda de oxígeno haciendo fluir aire directamente sobre la membrana, su valor por lo tanto es 100%, y  $M_L$  es la lectura en estado estacionario en la fase líquida evaluada bajo las condiciones hidrodinámicas del experimento, i.e. velocidad de aeración y de agitación.

### 3.1 Posición y orientación de las sondas de oxígeno

La orientación de las sondas de oxígeno en el tanque interviene en la captación de señales estáticas. Si las burbujas de gas golpean o quedan atrapadas en la membrana de la sonda la señal que ésta produzca carecerá de precisión y continuidad. Las señales caóticas de las sondas aparecen igualmente cuando el tamaño promedio de las burbujas es comparable con el diámetro del cátodo. Es por ello que algunos investigadores (Linek et

al., 1987; Denis et al., 1990) coinciden en que la orientación óptima de las sondas sea introduciéndolas a 45° en relación con la dirección de flujo de gas. La disparidad de los coeficientes de transferencia de masa medidos en distintos puntos de un fermentador se puede determinar colocando sondas a diferentes alturas del tanque. Chora (2000) reportó diferencias de  $k_L a$  en un sistema de impulsores mixtos debido a cambios en la aeración superficial siendo máxima en los fluidos más viscosos (330 mPa·s) a velocidades de agitación intermedias (300 a 500 rpm).

### 3.2 Linealidad y simetría de las sondas de oxígeno

La linealidad es una característica fundamental de las sondas de oxígeno y debe verificarse para corroborar que las señales emitidas en el estado estacionario y la concentración de oxígeno disuelto guarden una relación lineal; de otra manera la sonda no puede emplearse para realizar mediciones dinámicas confiables. Una respuesta simétrica de la sonda se verifica por un comportamiento similar al aumentar o disminuir la concentración de oxígeno, lo que implica que la estequiometría de la reacción de óxido-reducción se conserva y no existe una acumulación de iones hidroxilo (Linek et al., 1988a).

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Evaluar la aplicabilidad del método dinámico de presión para obtener el  $k_{La}$  en fluidos de distinta viscosidad contenidos en un tanque agitado y aireado, analizando las señales de presión y oxígeno disuelto y comparando el  $k_{La}$  obtenido con otro método dinámico y algunas correlaciones empíricas, para establecer las condiciones para las cuales el método puede ser usado de manera confiable.

### Objetivos específicos

- 1) Evaluar la aplicabilidad del método dinámico de presión bajo diferentes condiciones de agitación y aeración a partir del análisis de las señales de presión y oxígeno disuelto, para establecer los límites de aplicabilidad del método en términos de las condiciones hidrodinámicas del sistema.
- 2) Estudiar el efecto de la aeración superficial y la circulación de la dispersión en el tanque sobre las señales de presión y oxígeno disuelto, empleando las curvas de dependencia de  $k_{La}$  con el número de Reynolds a distintos flujos de gas, la aparición de la aeración superficial y el análisis de las curvas de potencia.
- 3) Determinar mediante la relación  $k_{La}$  – Reynolds o viscosidad, el efecto de esta última sobre el estado de la dispersión que permita calcular el  $k_{La}$  por el método dinámico de presión.
- 4) Obtener el  $k_{La}$  en dos distintas regiones del tanque bajo los diferentes regímenes de flujo y condiciones de la dispersión con el fin de determinar la homogeneidad de la transferencia de masa y conocer la aplicabilidad del método en dichas regiones.
- 5) Comparar los valores de  $k_{La}$  obtenidos por el método dinámico de presión con el método dinámico convencional y con algunas correlaciones empíricas reportadas en la literatura para conocer bajo qué condiciones existen diferencias entre ambos métodos dinámicos.

## HIPÓTESIS

La determinación de  $k_{La}$  por el método dinámico de presión será posible para todas las condiciones hidrodinámicas y valores de viscosidades ensayadas siempre y cuando la condición de inundación o circulación o el aumento de la viscosidad no induzcan una inestabilidad de la mezcla gas-líquido las cuales produzcan, a su vez, distorsiones en las señales de presión u oxígeno disuelto. Si tales condiciones permiten evaluar el  $k_{La}$ , sus valores serán distintos a los encontrados por el método dinámico convencional ya que este se verá más afectado por las características de mezclado ya señaladas.

## METODOLOGÍA

### 4.1 Tanque agitado

Se instaló un tanque cilíndrico de vidrio con 0.21 m de diámetro y 7.27 litros de volumen de trabajo. Las dimensiones de los deflectores y la geometría del impulsor tipo Rushton de 6 paletas se fijaron empleando las reglas empíricas estándar. Las dimensiones del tanque se resumen en el Cuadro 2 y se muestran de manera esquemática en la Figura 6.

Cuadro 2. Dimensiones del tanque agitado.

Diámetro del tanque ( $D_T$ )	21 cm	Ancho de las paletas del impulsor	1.17 cm
Altura del líquido (H)	21 cm	Altura del impulsor del fondo del tanque (0.21 en relación con H)	4.5 cm
Diámetro del impulsor Rushton (D)	7.3 cm	Diámetro, $D_s$ , del dispersor de gas (toroide)	6.45 cm
Relación $D/D_T$	1/3	Relación $D_s/D$	0.884
Altura de la sonda de oxígeno inferior (Sonda inf.)	8.6 cm	Altura de la sonda de oxígeno superior (Sonda sup.)	14.8 cm
Altura total del tanque	42.5 cm	Ancho de los deflectores	1.8 cm

### 4.2 Calibración, linealidad y simetría de las sondas

La calibración de las sondas de oxígeno se realizó mediante el suministro directo de aire (INFRA) y nitrógeno puro (99.998% min. INFRA). La lectura de los amplificadores (Cole-Parmer Modelo 01972-00) se ajustó a cero después de suministrar nitrógeno a las sondas. Posteriormente, se realizó una calibración con aire al cual se le asignó el valor 100%. Para verificar la linealidad de las sondas, la calibración al 100% se hizo con oxígeno puro (99.5% min. INFRA).

El sistema descrito en la Figura 7 sirvió para calibrar y determinar las características transitorias de las sondas de oxígeno en la fase gaseosa según el intercambio instantáneo de gases  $\text{aire} \rightarrow \text{N}_2$ ,  $\text{N}_2 \rightarrow \text{aire}$  empleando la válvula de tres vías y dos rotámetros digitales (McMillan Co. Modelo 300/310). También se verificó la linealidad y la simetría de las sondas. La linealidad de las sondas se determinó comparando los porcentajes de saturación de oxígeno registrados por las sondas (saturación de oxígeno experimental) con los calculados mediante la relación de los caudales individuales de las líneas de oxígeno y nitrógeno con el caudal resultante de la mezcla (saturación de oxígeno esperada). La suma de los caudales registrados por ambos rotámetros debe ser la misma para todas las mezclas gaseosas empleadas. Para dichas determinaciones se ajustó un caudal de 6 L/min.

### 4.3 Fluidos

Se prepararon cuatro soluciones de glucosa que abarcaron un intervalo de viscosidades de 3.04 a 12.55 mPa·s a partir de glucosa de 45 °Bé (marca La Gloria, CPIngredientes S.A. de C.V., México) y agua destilada. A todas las soluciones se les agregó 0.1% de sorbato de potasio como conservador. La densidad de las soluciones se midió empleando un

densímetro (Robsan, S.A. de C.V.) para fluidos de 1.0 a 1.2 de peso específico relativo (p.e.r.). Dicho dato fue corroborado empleando la siguiente relación:  $p.e.r. = 145 / (145 - \text{°Bé})$ ; los °Bé se conocen sabiendo el porcentaje de glucosa en la solución con respecto a la glucosa no diluida. La tensión superficial fue medida empleando un tensiómetro (Tantec ST-PLUS) con un plato Wilhelmy en modo manual.

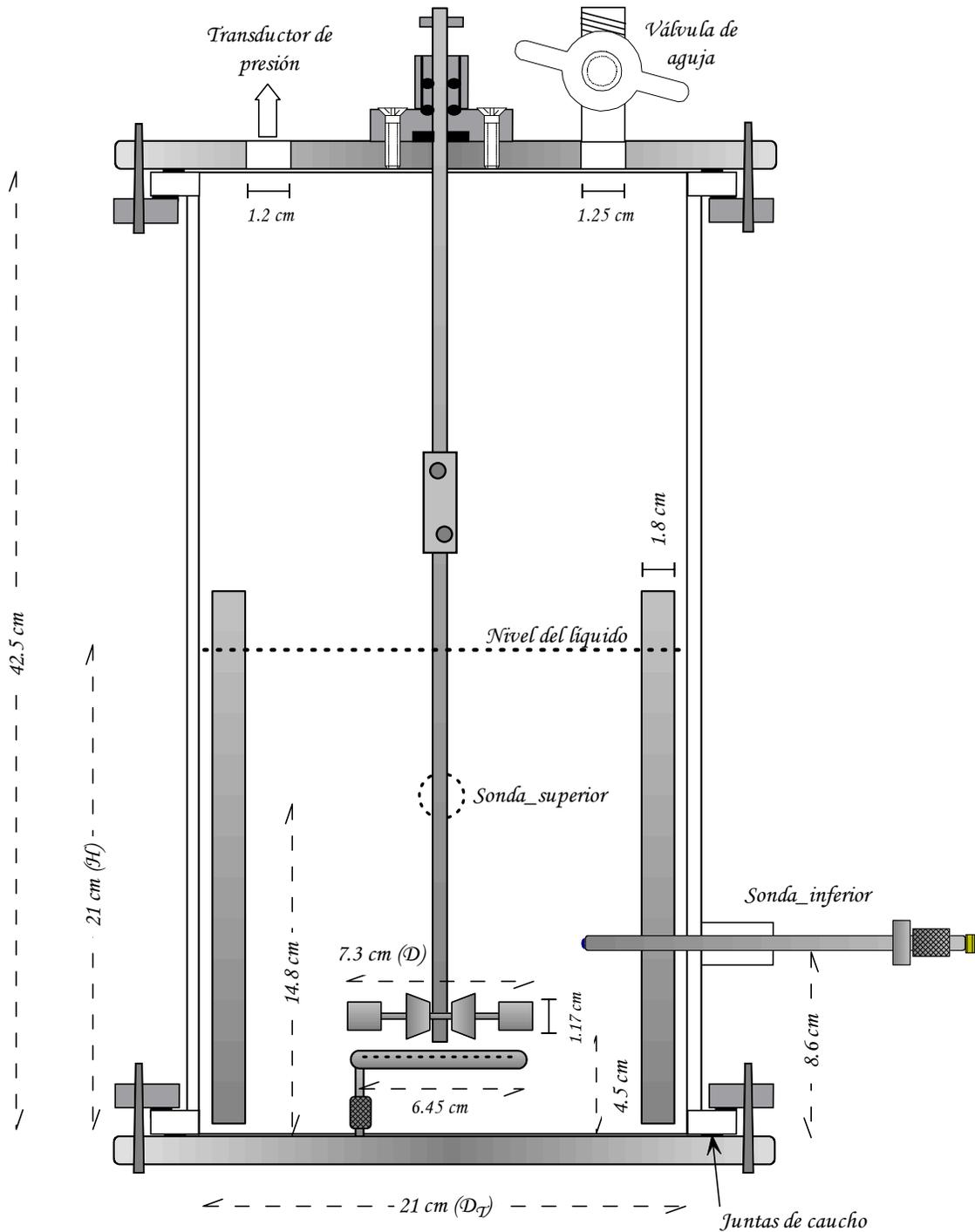


Figura 6. Dimensiones del tanque agitado y sus componentes con la ubicación de las sondas de oxígeno.

Para determinar la viscosidad de las soluciones se empleó un reómetro de deformación controlada (ARES RFS-III, TA Instruments, EUA) con una geometría de cono y placa (diámetro del cono de 50 mm, espaciamiento de 40.6  $\mu\text{m}$ ). El intervalo de velocidades de deformación fue de 0.3 a 300  $\text{s}^{-1}$ , la temperatura de medición fue 25 °C.

#### 4.4 Potencia

La medición del torque o par de torsión se llevó a cabo acoplado al eje del agitador un motor de 0.5 hp (Emerson Ind. Controls, EUA, 1750 rpm max.) mediante un torquímetro (MCRT 2801T Himmelstein & Com., EUA). La señal análoga del toquímetro se procesó en una interfase con amplificador integrado y gabinete de lectura (6-488B, 6-201 Himmelstein & Com., EUA). La velocidad del motor se reguló mediante un controlador de velocidad para motor CD (Ratiotrol, Boston Gear). Las velocidades de agitación se midieron con un tacómetro digital (Fisher Scientific Modelo 05-028-24). Para el cálculo de la potencia disipada aireada y no aireada,  $P_g$  y  $P$ , se empleó la ecuación [12]. Para ello, se calculó el promedio del valor máximo y mínimo del torque estacionario una vez ajustada la velocidad de agitación al valor experimental comenzando con el agitador sin movimiento.

#### 4.5 Presión y aeración

Se instaló en la tapa superior del fermentador un medidor de presión de trabajo pesado (Extech Instruments, Modelo 407495; transductor de presión 30 psi max.) con salida de señal digital. La presión se controló mediante una válvula de aguja (Cole-Parmer de teflón, 40 psi max.) instalada en la tapa superior del fermentador.

Se emplearon dos sondas de oxígeno tipo polarimétrico con cátodo plano (Ingold) para medir la presión parcial de oxígeno disuelto en la fase líquida. Las señales de las sondas de oxígeno fueron enviadas a dos amplificadores (Cole-Parmer Modelo 01972-00) y después a una interfase lógica (ECO Modelo 5100) con salida de señal digital. El gas se introdujo por la tapa inferior del fermentador mediante un dispersor toroidal. La tubería (1/4 in) se conectó a una serie de válvulas, columnas de saturación de agua y rotámetros (McMillan Co. Modelo 300/310) según se indica en la Figura 7. La presión manométrica de entrada del gas fue alrededor de 137.3 kPa (1.35 atm o 20 psi). Los flujos de alimentación de gas fueron de 0.5 a 2 vvm. A este intervalo de flujo de aeración se realizan la mayoría de las fermentaciones a escala industrial (Peppler y Perlman, 1979) para la producción de proteína unicelular.

Se empleó una videocámara marca SONY (Modelo CCD-TRV32) para registrar los cambios de los patrones de flujo en el fermentador, el comienzo de la aeración superficial en los fluidos sin aeración y la aparición de espuma en la superficie del líquido.

#### 4.6 Determinación de $k_La$

La determinación de  $k_La$  por el método dinámico de presión se llevó a cabo en líquidos saturados con aire aumentando la presión del sistema 20 kPa (0.2 atm o 3 psi). Se registraron las señales de las sondas y del transductor de presión hasta que llegaron al estado estacionario. El tratamiento de los datos se muestra en el Anexo. La integración de datos se llevó a cabo utilizando un método numérico en la plataforma de *Origin* 3.0. Para las lecturas de las sondas de oxígeno, el estado estacionario se consideró alcanzado cuando

en un lapso de 3 a 4 minutos las décimas de los datos crudos de oxígeno no variaran más de tres dígitos. Ya que el caudal de aire se reduce al aumentar la presión en el interior del tanque, la velocidad de aeración se incremento de 2 a 3 L/min antes de iniciar el método dinámico.

El método dinámico *gassing-in* o convencional (MD) y la determinación del parámetro L se llevaron a cabo de la siguiente manera: primero se inyectó nitrógeno para desorber todo el oxígeno disuelto con agitación a 400 rpm. Posteriormente se fijaron las condiciones de agitación y aeración para determinar el parámetro L. Una vez hecho esto, se hizo el cambio de nitrógeno por aire por medio de la válvula de tres vías. Los valores del parámetro L se obtienen a partir del promedio de las señales de oxígeno disuelto en el estado estacionario mismo que se definió como aquellas lecturas que no variarán más de 2.5% en un lapso de 5 minutos. La válvula de tres vías se ubicó a 20 cm de la entrada del dispersor de gas. Los valores de  $k_L a$  se obtuvieron resolviendo las ecuaciones [3], [4] y [5] con ayuda de *Origin 3.0* para los ajustes no lineales y *Mathematica 6.0* para determinar las raíces positivas de la ecuación [4]. Los criterios para la designación del estado estacionario son distintos para ambos métodos debido a las diferencias del intervalo de variación de oxígeno disuelto, siendo para el MDP cinco veces menor al del MD.

La matriz experimental se muestra en al Cuadro 3.

Cuadro 3. Matriz experimental.

<b>Viscosidad (mPa·s) (% masa de glucosa)</b>	<b>Flujo de aeración (vvm)</b>	<b>Velocidad de agitación (rpm)</b>
0.89 (agua)	0	100
3.04 (30%)	0.5	200
4.29 (36%)	1.0	300
6.48 (42%)	1.5	400
12.54 (50%)	2.0	500
		600
		700
		800

Todas las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C).

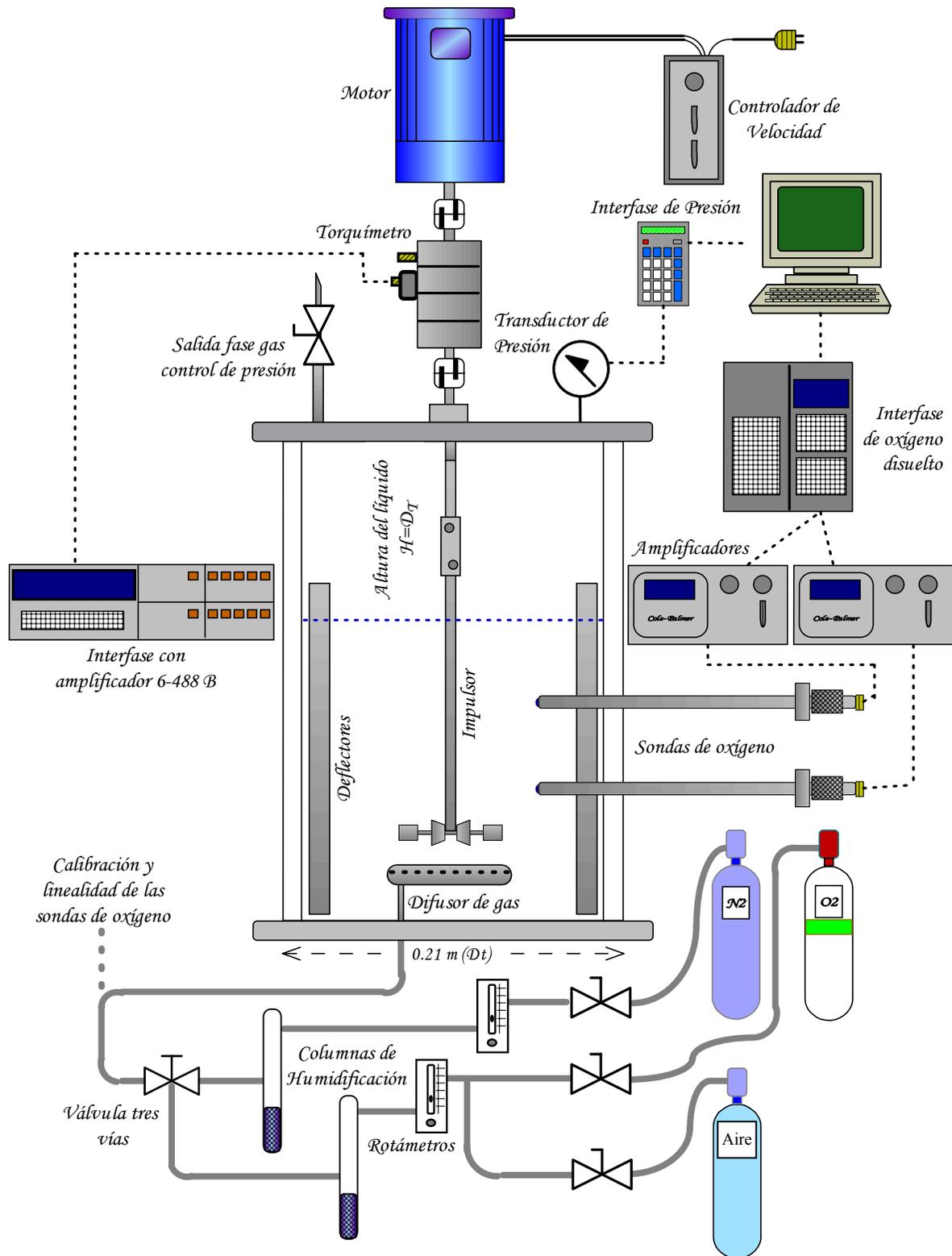


Figura 7. Esquema del montaje experimental.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### PRIMERA PARTE

#### 5.0 Características transitorias de las sondas de oxígeno. Caracterización hidrodinámica de las soluciones.

En esta parte se muestran las características transitorias de las sondas de oxígeno, las propiedades físicas de los fluidos, los regímenes de flujo y condiciones de la dispersión, y por último, la estabilidad de las señales de oxígeno registradas en los experimentos. El análisis de las distorsiones o irregularidades identificadas en algunas señales sugiere la presencia de inestabilidades en el espesor de la membrana o del electrolito en respuesta al aumento de la presión interna del sistema. Las señales irregulares modifican los valores de  $k_L a$  obtenidos por el MDP, no obstante, las desviaciones no superan el 6.3%. La formación de espuma y la presencia de burbujas muy pequeñas con distinta presión parcial de oxígeno constituyeron las principales causas de la incorrecta o nula medición de  $k_L a$  por el MDP. También se incluye una breve descripción de la variación del parámetro L con las condiciones hidrodinámicas y propiedades de los fluidos.

#### 5.1 Linealidad, simetría y características transitorias de las sondas

La Figura 8 muestra los puntos experimentales para verificar la linealidad de la sonda superior a distintas concentraciones de oxígeno en la fase gaseosa.

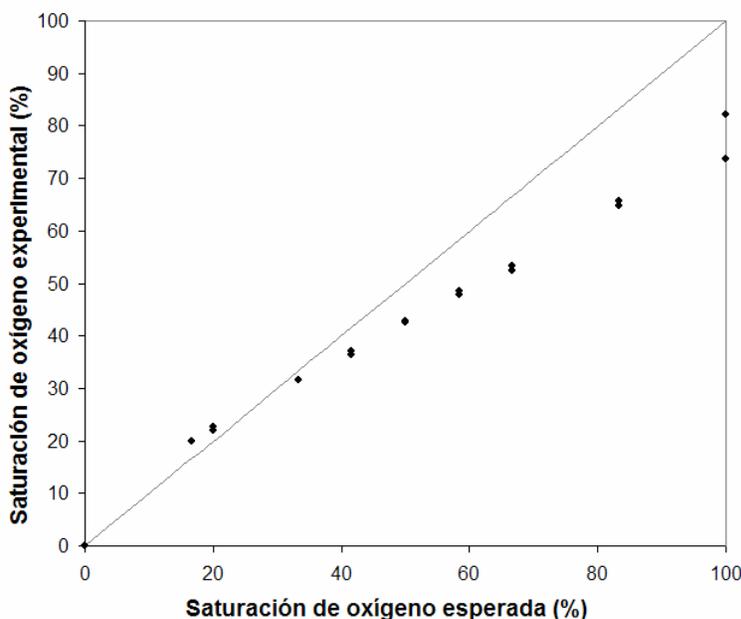


Figura 8. Relación entre la concentración de oxígeno experimental y la esperada para verificar la linealidad de la sonda superior.

Se observa una subestimación de la saturación de oxígeno ya que la experimental es inferior a la esperada por arriba de 40% para la saturación completa. Esta desviación se debe al incremento de la cantidad de peróxido de hidrógeno difundido en la superficie del cátodo. La acumulación de dicho intermediario sin ser oxidado a ión hidroxilo constituye

una desviación negativa al balance estequiométrico de reacción. De cualquier forma, la prueba de linealidad asegura una proporcionalidad con respecto a la concentración de oxígeno al trabajar con aire (21% de oxígeno). Sin embargo, las sondas no podrían ser usadas para concentraciones de oxígeno superiores al 30% y menos aun con oxígeno puro. Un comportamiento similar se observó para la sonda inferior.

La simetría de la respuesta de las sondas al cambio de oxígeno se puede verificar en la Figura 9, la determinación se realizó por triplicado ya sea para el intercambio  $N_2 \rightarrow$ aire o  $aire \rightarrow N_2$ .

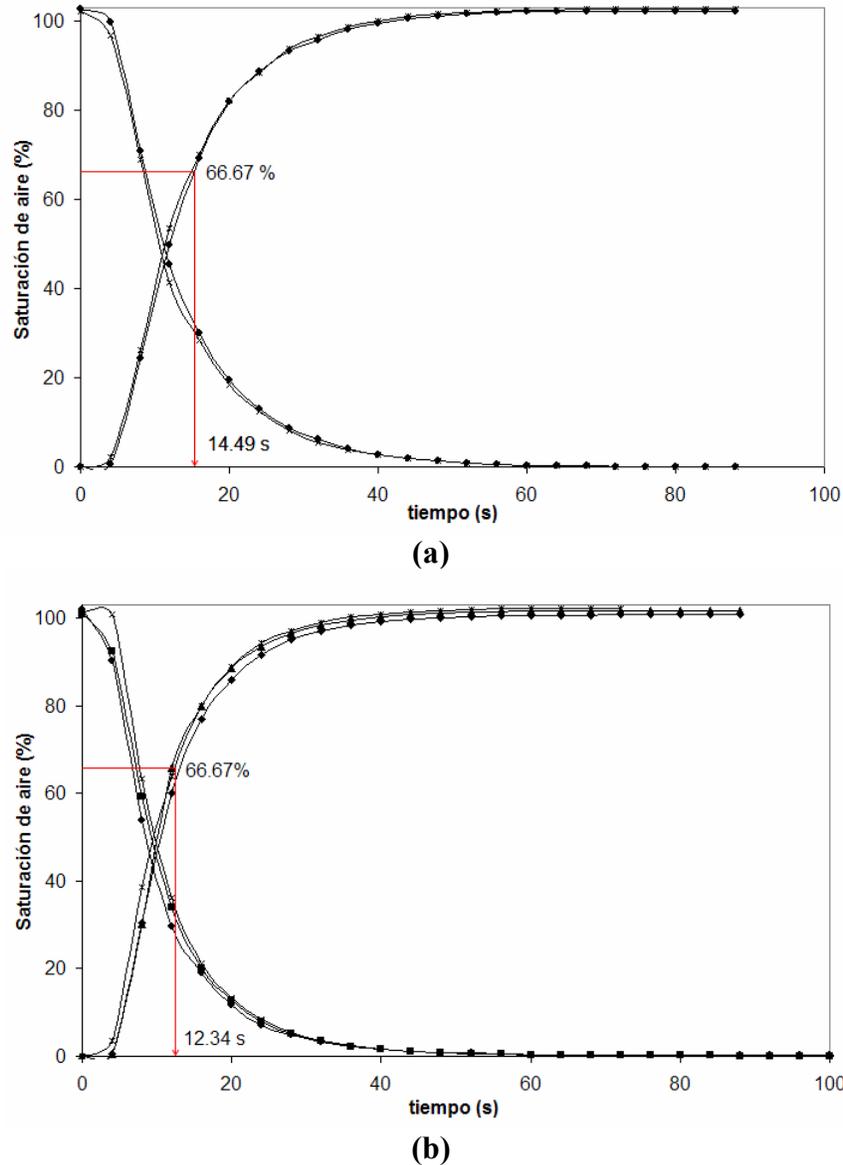


Figura 9. Simetría de la respuesta transitoria de las sondas de oxígeno. (a) sonda superior, (b) sonda inferior. Las líneas rojas se explican en el texto.

En la Figura 9b se observa un ligero retardo en la respuesta de la sonda inferior al disminuir la concentración de oxígeno, es decir para el intercambio aire  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>, lo que resulta en una ligera asimetría que se hace evidente en la Figura 10. En dicha figura los porcentajes de oxígeno disuelto se han normalizado ( $H_G(t)$ ) según los valores iniciales y finales del estado estacionario:

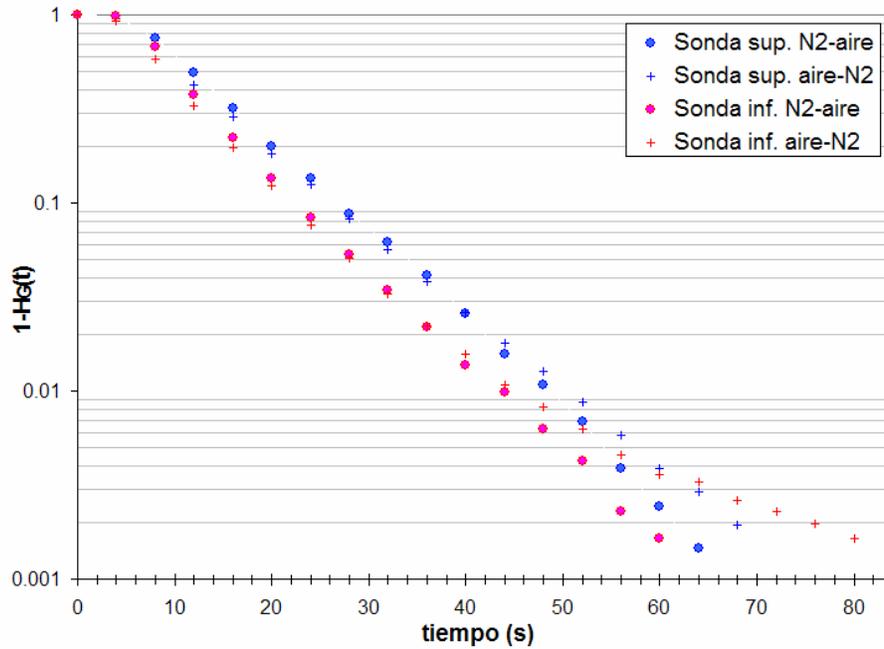


Figura 10. Características transitorias de las sondas de oxígeno.

El Cuadro 4 muestra los parámetros de la regresión no lineal, A y  $k_{m1}$ , de los datos de la Figura 10 para ambas sondas (ver el Anexo):

Cuadro 4. Parámetros de las características transitorias de las sondas de oxígeno.

	<b>Sonda superior</b>	<b>Sonda inferior</b>
A	1.00351	1.02112
%Error	0.2658	0.5702
$k_{m1}$	0.01154	0.01379
%Error	0.5632	1.2255

El ajuste del modelo con los datos experimentales fue satisfactorio ( $\chi^2 = 0.00017$ ), requiriéndose únicamente el valor de  $k_{m1}$  para los ensayos N<sub>2</sub>  $\rightarrow$  aire. Evidentemente la sonda superior presenta una difusión de oxígeno casi unidireccional hacia el cátodo, por lo que no requiere la inserción de una constante difusional secundaria,  $k_{m2}$ . Esta reportado que las sondas equipadas con membrana de teflón presentan un menor tiempo de retardo al final de la respuesta en comparación con otras membranas (Linek et al., 1988a). Aunque la sonda inferior puede ser igualmente modelada mediante una sola constante difusional, esta presenta una mayor difusión lateral de oxígeno a través de la membrana y del electrolito debido posiblemente a un espesor irregular de uno u otro componente. Esta peculiaridad estructural se hará evidente al producir señales distorsionadas en el MDP, como se verá

más adelante. Existe una razón más que puede crear la respuesta asimétrica de la sonda y se refiere a cambios irreversibles en la estequiometría de reacción propiciados por la reducción catalítica de la superficie del cátodo (Figura 6.7b de Linek et al., 1988a). Para evaluar dicho efecto es necesario realizar pruebas de dependencia de la lectura de la sonda con el voltaje aplicado.

Los momentos de las características transitorias sin la presencia de película líquida,  $bH_G$ , fueron de 12.34 s para la sonda inferior y 14.49 s para la sonda superior (ecuación 4A considerando  $L = 0$ , Anexo). Esto significa que los valores de  $k_L a$  obtenidos por los métodos dinámicos no deben sobrepasar 0.081 y 0.069  $s^{-1}$  respectivamente. Siempre que se determinen las características transitorias mediante un intercambio  $N_2 \leftrightarrow$  aire o  $N_2 \leftrightarrow O_2$ , según sea el caso;  $bH_G$  representará el valor de los tiempos de respuesta de las sondas. Normalmente estos últimos se estiman ubicando los tiempos para alcanzar el 66.67% de respuesta para la saturación completa (ver Figura 9).

### 5.2 Propiedades físicas de las soluciones de glucosa

En un principio se tenía planeado trabajar con soluciones que abarcaran un intervalo mayor de viscosidad que el mostrado en el Cuadro 3 (hasta 330 mPa·s). Es por ello que después de trabajar con agua se ensayó con una solución al 68.5% de glucosa con 107 mPa·s para obedecer la matriz experimental propuesta inicialmente. El lapso para retirar parte del oxígeno disuelto en dicha solución durante los ensayos para determinar el parámetro  $L$  fue mayor de una hora a 400 rpm ( $Re = 422$ ) y 1.0 vvm. Asimismo, el tiempo para llevar a cabo el método dinámico de presión en las condiciones hidrodinámicas mencionadas, sin haber alcanzado un estado estacionario final, fue comparativamente mayor (55 minutos) que los tiempos requeridos en agua. Estos tiempos tan elevados de transferencia obligaron a reconsiderar los niveles de viscosidad por lo que se procedió a usar viscosidades más bajas. Es importante señalar que esto no significa que el MDP esté limitado por los tiempos característicos de transferencia de masa, sino simplemente que las geometrías elegidas, incluyendo tipo y dimensiones del impulsor, son ineficientes para proporcionar una buena transferencia en fluidos viscosos. Por ejemplo, Carbajal y Tecante (2004) pudieron trabajar con viscosidades del orden de 300 mPa·s, pero con un impulsor helicoidal de listón simple.

Las propiedades de los fluidos con los que se examinó el MDP, con excepción de la solución al 68.5% de glucosa, se indican en el Cuadro 5. El código hace referencia al orden cronológico de las soluciones examinadas. Las soluciones  $\mu 1$  y  $\mu 2$  fueron descartadas del análisis por haber presentado elevados valores de  $k_L a$ , 1.7 veces mayores que los tiempos característicos de las sondas, los cuales no pudieron ser reproducibles en ensayos posteriores. Estas mediciones incorrectas se debieron a una mala calibración de las sondas puesto que no se habían retirado las columnas de humidificación durante dicho procedimiento (Figura 7).

Todas las soluciones tuvieron tensiones superficiales muy cercanas a su promedio de 73.66 mN/m. Esta constancia de la tensión superficial con respecto a la concentración de glucosa concuerda con datos reportados para soluciones de sales inorgánicas y sacarosa (Levine, 1996). Este comportamiento difiere de aquellos definidos por el autor como tipo II y III. En el tipo II se observa una disminución gradual de la tensión superficial al aumentar la concentración del soluto (alcoholes, ácidos orgánicos), mientras que en el tipo III la

disminución es mucho más abrupta (sales de ácidos orgánicos, sulfatos de alquilo, tensoactivos en general).

Cuadro 5. Propiedades físicas de los fluidos.

Fluido		Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidad (mPa·s)
Código	Composición		
agua		997	0.890
μ4	30.0% glucosa	1104	3.04
μ1	34.2% glucosa	1120	3.73
μ5	36.0% glucosa	1130	4.29
μ2	39.3% glucosa	1142	5.34
μ6	42.0% glucosa	1154	6.48
μ3	50.0% glucosa	1189	12.6
	68.5% glucosa	1271	107.0

### 5.3 Regímenes de flujo y condiciones de la dispersión

La Figura 11 muestra la dependencia característica de  $np_g$  con el número de Reynolds para el caso de la solución al 36.0%, todas las demás soluciones presentaron un comportamiento semejante. El número de potencia aireada se vuelve independiente del número de Reynolds a partir de 500 rpm pasando por una etapa de transición entre 100 a 400 rpm. Los valores calculados de Re para todas las viscosidades ensayadas comprenden un intervalo de 841 a 9908 para el inicio del régimen transitorio a 100 rpm, llegando a 4207 a 49543 para el inicio del régimen turbulento.

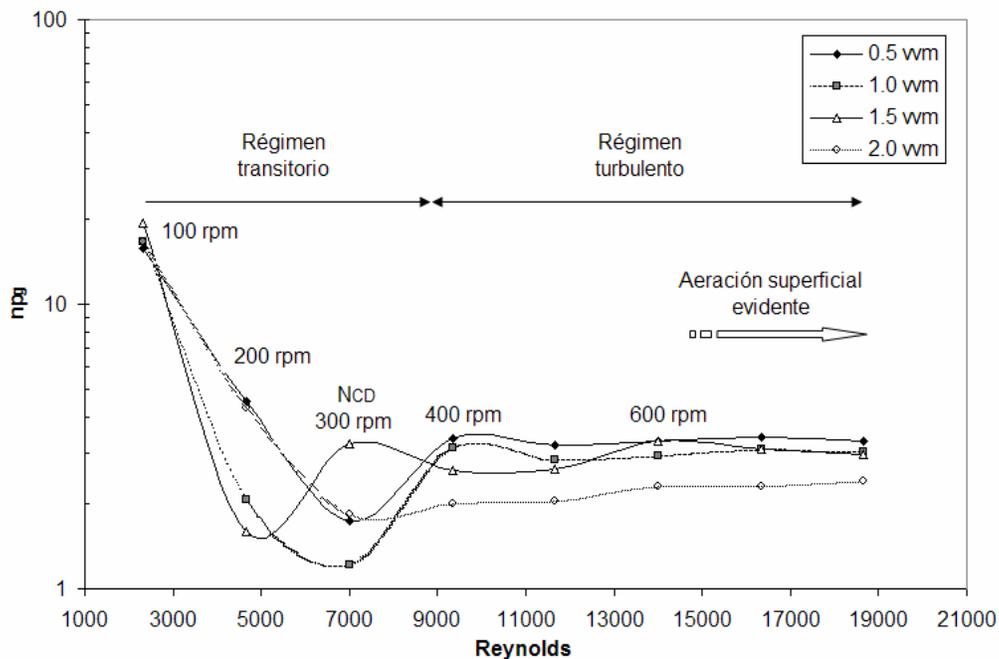


Figura 11. Dependencia del número de potencia aireada con el número de Reynolds a distintas velocidades de aeración en la solución al 36%. NOTA: el intervalo de los números de Reynolds no justificó la aplicación de una escala logarítmica.

Aparentemente la región comprendida entre 100 y 200 rpm correspondería al régimen laminar; sin embargo, debe notarse que los valores de  $Re$  son muy superiores a los prescritos para dicho régimen (ver Figura 3) además que  $np_g$  no es proporcional a  $Re^{-1}$ . Aquí también se debe señalar que a bajas velocidades de agitación, como lo es a 100 rpm, es posible obtener lecturas del torque por arriba del valor real. A raíz de esta observación, toda vez que se realizaban las mediciones del torque se dejaba primeramente girar la flecha del agitador por espacio de una hora en la mañana a 400 rpm con el fin de asentar lo mejor posible los engranajes de las partes mecánicas. El intervalo de velocidades comprendidas en el régimen transitorio incluye la velocidad de la condición de descarga  $N_{CD}$ , aproximadamente 300 rpm. Dicha velocidad concuerda con el valor promedio (361 rpm) obtenido con la ecuación propuesta por Nienow (1990) para las distintas velocidades de aeración. La curva de potencia de la Figura 12 también ubica a  $N_{CD}$  alrededor de 300 rpm, para la cual se observa un mínimo en el número de potencia relativo. Se alcanza a percibir igualmente un ligero aumento de  $N_{CD}$  al aumentar la velocidad de aeración. Esto era de esperarse dado el aumento de la potencia requerida para dispersar una mayor cantidad de gas. La figura muestra también un máximo de  $P_{rel}$  a 700 rpm a 0.5 y 1.0 vvm. Dicha velocidad indica el inicio de la condición de circulación de la fase gaseosa en el líquido (Figura 2 C-B).  $N_R$  está comprendida en un régimen totalmente turbulento.

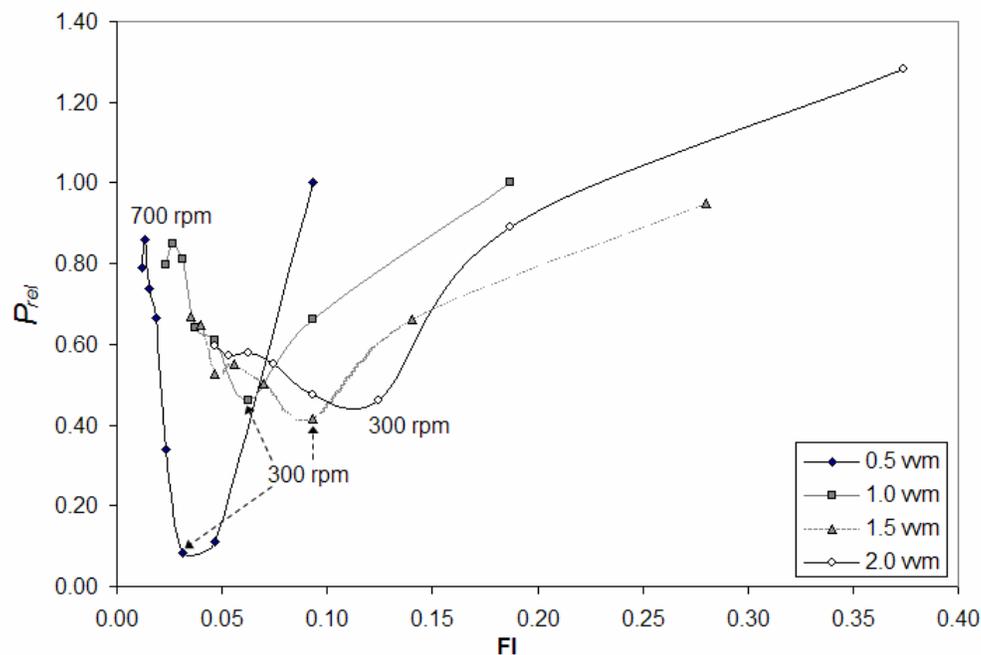


Figura 12. Curva de potencia relativa en función del número de flujo de la solución de 12.55 mPa·s a distintas velocidades de aeración.

De manera general los valores máximos de  $P_{rel}$  se ubican entre 600 y 700 rpm para todo el intervalo de viscosidades estudiadas. Dicho intervalo es semejante al obtenido mediante la ecuación propuesta por Nienow (1990) para las cuatro velocidades de aeración, por ejemplo; 506 rpm para 0.5 vvm y 668 rpm para 2.0 vvm. Cabe señalar que los valores experimentales no tienen que ser exactamente iguales a los calculados con las ecuaciones citadas ya que estas últimas se desarrollaron para líquidos con viscosidades menores o

cercanas a la del agua. El registro de las condiciones hidrodinámicas con la videocámara permitió describir de manera detallada la apariencia macroscópica de la dispersión. La Figura 13 nos ayuda a describir las observaciones que se hicieron directamente en la mezcla gas-líquido con los datos descritos anteriormente.

A 100 rpm el trabajo de ruptura del impulsor es muy reducido, las burbujas así formadas presentan una distribución de diámetros en el orden de centímetros y en ocasiones en forma oval, las cuales ascienden verticalmente sobre el eje del agitador. La trayectoria de las burbujas alude a una de las definiciones de la condición de inundación, la cual indica la ausencia de flujo radial (horizontal) del impulsor hacia la pared del tanque (Bombač y Žun, 2006). El aumento a 200 rpm hace una diferencia notable con respecto a la velocidad anterior. Pese a que el movimiento de las burbujas sigue siendo básicamente ascendente, la dispersión alcanza a cubrir todo el diámetro del tanque, además de que empiezan a aparecer burbujas pequeñas, en el orden de milímetros, en el seno del líquido. La condición de inundación quedaría superada en el intervalo de velocidades de 183 a 290 rpm según Nienow (1990) para las cuatro velocidades de aeración. El mezclado de las fases mejora a 300 rpm, donde además aumenta la proporción de burbujas pequeñas en relación con las grandes y la región por debajo del impulsor empieza a llenarse de fase gaseosa. A 400 rpm se observa básicamente una colección de burbujas pequeñas. La aparición de estas últimas es muy notable a simple vista ya que son retenidas por un mayor tiempo en el líquido. La dispersión es homogénea en todo el volumen del tanque: ya se había señalado que la condición de descarga se establece entre 300 y 400 rpm en pleno régimen transitorio. La aparición de burbujas grandes es poco frecuente.

El movimiento de las burbujas pequeñas es bastante intenso a 500 rpm. De hecho el incremento de la población de dichas burbujas, aunado a los tiempos de retención de gas cada vez mayores, provocan que la mezcla gas-líquido se torne a un tono blanquizco, con formación de espuma por arriba del nivel del líquido. A 600 rpm la dispersión de burbujas pequeñas llega a ser tal que es imposible ver el entorno de las paletas del impulsor a través del líquido. La aeración superficial fue notable a esta velocidad en todos los fluidos no aireados, incluyendo el agua.

El comienzo de la aeración superficial en agua se apreció como un alargamiento primario de vórtices formados repentinamente en el eje de la flecha del agitador y en los cuatro puntos a sotavento de los deflectores (Figura 13). Dicho alargamiento pronto formaba burbujas esféricas que de ser pequeñas eran succionadas por el flujo descendente formado por el impulsor radial. El mismo mecanismo se observó en las soluciones de glucosa. En este último caso, sin embargo, el alargamiento cónico de los vórtices fue mayor que los presenciados en agua dificultando su posterior segmentación y separación en burbujas; dicho de otra manera, la aeración superficial fue más intensa en agua y fue disminuyendo a medida que aumentó la viscosidad de la fase líquida. Por otro lado, la aeración superficial aumentó al incrementarse la velocidad de agitación. La apariencia de la dispersión es básicamente la misma de 600 a 800 rpm; y aunque la circulación de gas no se distingue a simple vista, sabemos que aparece en dicho intervalo de velocidad. Debe indicarse que la única diferencia entre las viscosidades estudiadas se presencié a 12.55 mPa·s (50% de glucosa en solución). En dicha solución la formación de espuma no sólo cubrió la superficie del líquido sino que desplazó la mezcla gas-líquido por debajo del nivel inicial. Nótese que la sonda superior se ubicó 6.2 cm por debajo del nivel del líquido, H.

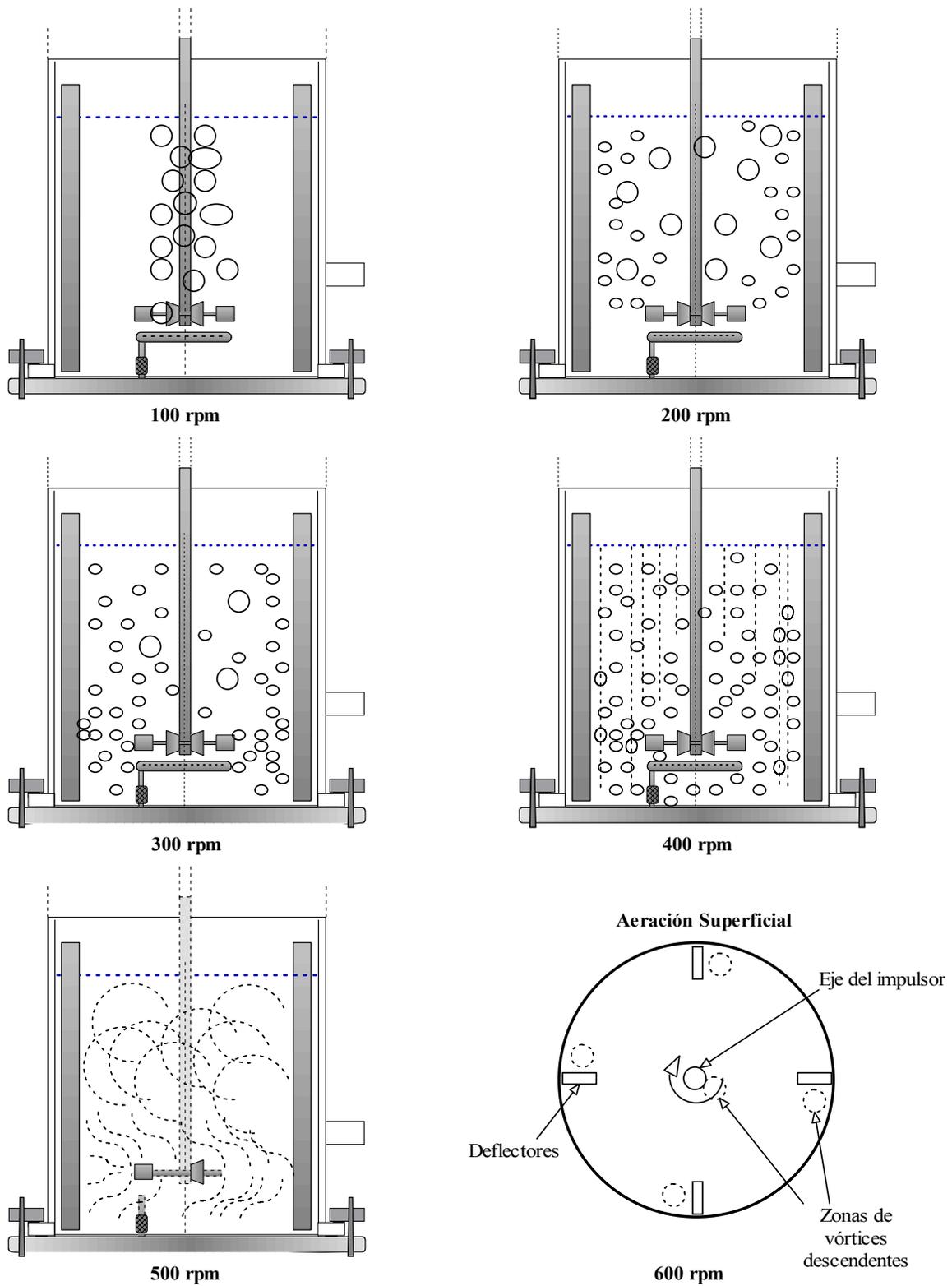


Figura 13. Esquema de las condiciones de la dispersión en las soluciones de glucosa.

#### 5.4 Tiempos de estabilización de las señales de oxígeno: el problema de la dinámica de la fase gaseosa

El método dinámico de presión se efectuó comenzando siempre con la mayor agitación; de esta manera se logró que el flujo de oxígeno estuviera en constante disminución, lo que favorece la conservación de la linealidad de la estequiometría de reacción.

En la Figura 14 se muestra un ejemplo de curvas regulares y estables del cambio de presión y de oxígeno disuelto obtenidas por el método dinámico de presión. Dicha figura sugiere que el cambio de presión es instantáneo con respecto al cambio de oxígeno disuelto. Lo anterior, por supuesto, depende de la velocidad de agitación ya que la sensibilidad del método de los momentos aumenta al disminuir el área entre las curvas; esto es, cuando la tasa de cambio de la concentración de oxígeno disuelto se acerca a la tasa de cambio de la presión interna ( $k_{La} > 0.1s^{-1}$ , ver el Anexo).

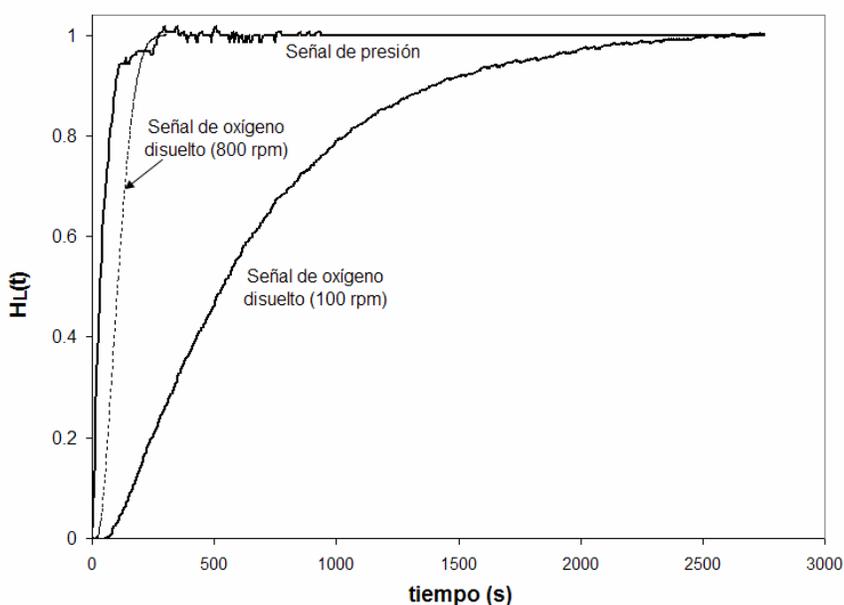


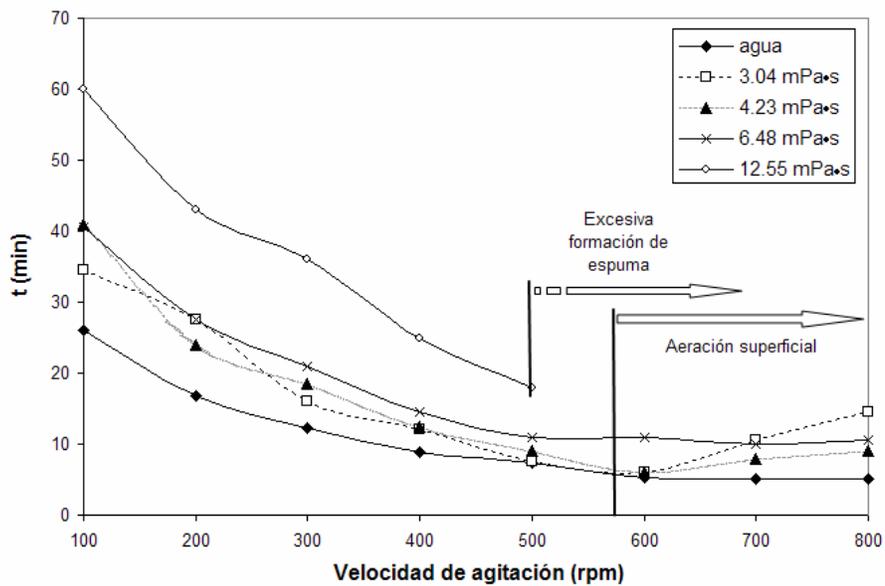
Figura 14. Ejemplo de señales normalizadas de presión y de oxígeno disuelto obtenidas por el método dinámico de presión en agua a 100 y 800 rpm y 1vvm.

El cálculo de  $k_{La}$  por el MDP fue posible para casi todas las condiciones hidrodinámicas y viscosidades ensayadas. El principal impedimento físico fue la gradual formación de espuma en la parte superior del tanque al aumentar la viscosidad. Como ya se había mencionado, la formación de espuma por debajo y sobre el nivel de líquido (al punto de tocar la tapa superior del tanque) fue particularmente importante en la solución de 12.55 mPa·s por arriba de 600 rpm para 1.5 vvm y arriba de 500 rpm para 2 vvm. La formación de una excesiva cantidad de espuma impide llevar a cabo el MDP ya que un alivio posterior de presión en el sistema provocaría la expulsión del líquido por la válvula de escape. Pese a que las soluciones inferiores a esta viscosidad presentaron formación de espuma, ésta no ocasionó problema alguno. Esto refleja la innecesaria adición de antiespumantes en

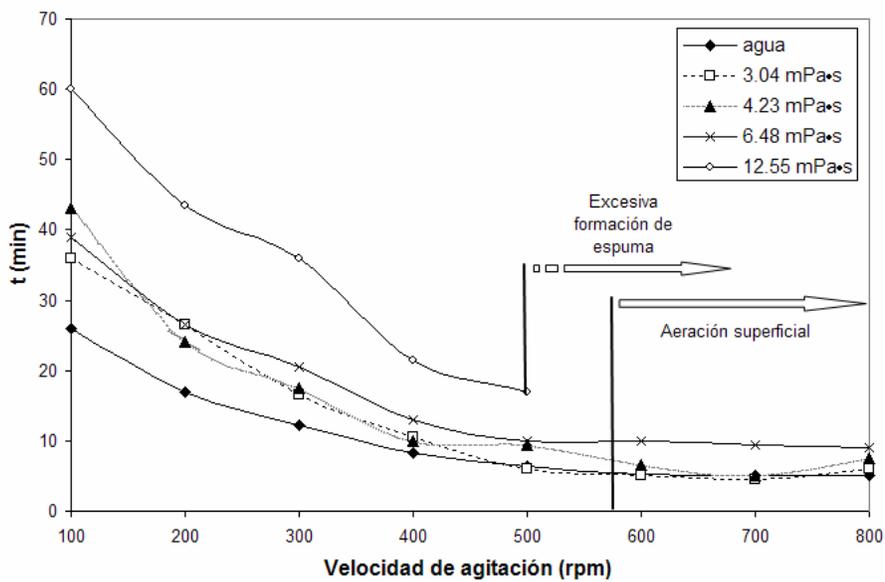
soluciones menores o cercanas al 40% de glucosa libres de moléculas con componentes hidrofóbicos.

Los tiempos requeridos para alcanzar el estado estacionario contrastan grandemente con los tiempos reportados por Carbajal y Tecante (2004) para velocidades inferiores al régimen turbulento. Mientras que ellos obtuvieron tiempos de 5 minutos para agua a 100 rpm, en el presente trabajo se precisó de 46 minutos para llegar al estado estacionario. Los tiempos requeridos para la viscosidad de 12.55 mPa·s fueron de hasta 1.5 horas. El impulsor helicoidal, que fue el agitador empleado por Carbajal y Tecante (2004), tiene una mayor capacidad para bombear fluidos newtonianos y soluciones altamente viscosas, por ello es que el tiempo requerido para llegar al estado estacionario es menor que el tiempo requerido por una turbina de disco Rushton. Se conoce bien que los impulsores radiales, siendo los mejores dispersores de gas, no son la mejor opción para mover líquidos viscosos. Los impulsores axiales proporcionan un mejor bombeo al formar un patrón de flujo único (Oldshue, 1983). Kamen et al. (1995) mencionaron que los impulsores helicoidales crean además una elevada aeración superficial y son capaces de atrapar más burbujas a bajas velocidades ( $\approx 150$  rpm).

Vale la pena mencionar que los tiempos de transferencia de masa por arriba de la condición de descarga fueron siempre mayores a los tiempos de mezclado en el presente trabajo. Por ejemplo, el valor más alto de  $k_L a$  encontrado fue de  $0.03058 \text{ s}^{-1} = 1/32.7 \text{ s}$  (3.04 mPa·s, 700rpm, 2vvm). El mayor tiempo de mezclado puede encontrarse a 300 rpm (5 rps):  $t_{\text{mezclado}} = 4 \cdot t_{\text{circulación}} = 4 \cdot [V_L / (K \cdot 5 \text{ rps} \cdot D^3)]$ ; esto es, de 15.6 s considerando un coeficiente de descarga (K) de 0.95 según Tatterson (1991) para un impulsor de disco en tanques con geometría estándar provistos de deflectores. La Figura 15 muestra la dependencia de los tiempos para alcanzar el estado estacionario en función de la velocidad de agitación a la máxima velocidad de aeración ensayada. La viscosidad más alta, i.e. 12.55 mPa·s, presenta un incremento importante del tiempo de estabilización con respecto a las demás soluciones; en la tercera parte de la discusión se tratará de demostrar que esta disminución de  $k_L a$  se debe principalmente a la disminución del coeficiente de transferencia  $k_L$ . Todas las demás soluciones presentan un tiempo de estabilización semejante a partir del régimen turbulento ( $Re = 4207$  a  $49543$ ). Asimismo, la Figura 15a revela que la acción conjunta de la condición de circulación aunada a una aeración superficial vigorosa influyen en la estabilización de la señal de oxígeno. Este fenómeno puede deberse a un número importante de grupos de burbujas con diferentes concentraciones de oxígeno actuando indistintamente sobre las sondas. Algunas de ellas tendrán una concentración de oxígeno superior, mismo que es capturado en la superficie, mientras que otras habrán alcanzado la concentración de equilibrio debido a los tiempos de retención del gas en el líquido. Para las viscosidades más bajas, i.e. 3.04 y 4.23 mPa·s por arriba de 700 rpm, es evidente que existe un retardo en la estabilización de la señal en la sonda más cercana a la superficie del líquido. Inclusive en la solución de 3.04 mPa·s (800 rpm y 0.5 vvm; Figura 18a) la inestabilidad de la señal impidió el reconocimiento del estado estacionario. Este fenómeno no se observa en líquidos coalescentes, como el agua destilada, y en soluciones con bajo coeficiente de transferencia de masa, como en la solución más viscosa. En la segunda parte de la discusión se retomará el efecto de la dispersión de burbujas pequeñas con distintas presiones de oxígeno como posible límite de empleo del método.



(a) Sonda superior 2.0 vvm



(b) Sonda inferior 2.0 vvm

Figura 15. Tiempos requeridos por el MDP para alcanzar el estado estacionario.

Cabe señalar que el método dinámico convencional no presentó retardos en la estabilización de la señal a altas velocidades de agitación. Sin embargo, más adelante se demostrará que los valores de  $k_L a$  obtenidos por dicho método no fueron necesariamente mayores a los obtenidos por el MDP.

### 5.5 Distorsiones de las señales de oxígeno disuelto halladas en los métodos dinámicos

Una vez analizados los aspectos físicos limitantes del MDP, se procedió a estudiar las formas de las señales obtenidas por las sondas de oxígeno. Pese a que se tuvieron los cuidados pertinentes para ubicar las sondas en zonas alejadas a la descarga directa del impulsor Rushton (ver Figura 6), se obtuvieron señales distorsionadas tanto en el MDP como en el MD mismas que se muestran en la Figura 16. Los datos se muestran conforme al análisis sugerido por Linek et al. (1988a); es decir, graficando la señal de oxígeno normalizada,  $H_L(t)$ , con respecto al tiempo multiplicado por el inverso de los momentos de las características transitorias de las sondas en la fase gaseosa ( $1/bH_G$ ).

El Cuadro 6 indica las condiciones hidrodinámicas en donde se obtuvieron dichas señales distorsionadas en ambos métodos dinámicos.

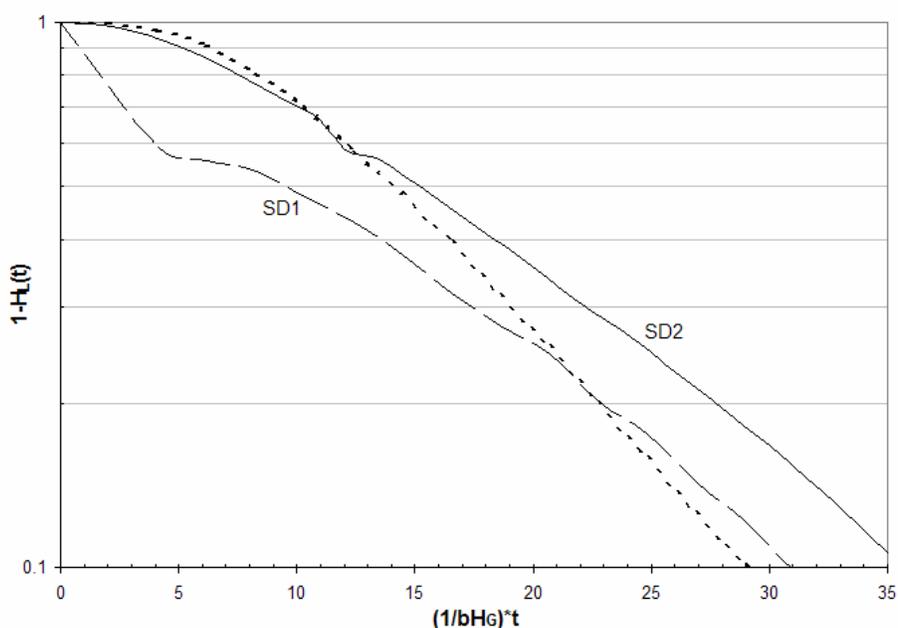


Figura 16. Señales distorsionadas de oxígeno disuelto encontradas en los métodos dinámicos. Línea punteada: Ejemplo de una señal regular (3.04 mPa·s, 400 rpm, 0.5 vvm). Línea segmentada: Ejemplo de señal distorsionada tipo 1 (SD1), (3.04 mPa·s, 300 rpm, 2 vvm, MDP). Línea continua: Ejemplo de señal distorsionada tipo 2 (SD2), (4.29 mPa·s, 400 rpm, 1.5 vvm, MD).

En un principio se encontraron señales distorsionadas en el agua a 300 y 400 rpm en ambos métodos dinámicos. La intensidad de las distorsiones nos llevó a pensar que éstas se debían a la aparición de macroinestabilidades durante la transición a la condición de descarga (Noui-Mehidi y Wu, 2006). Sin embargo, dichas distorsiones no fueron reproducibles durante algunos ensayos realizados seis meses después. La aparición de señales distorsionadas en las soluciones de glucosa no presentaron un patrón definido, pero sí se distinguieron dos tipos de irregularidades en aquellas soluciones donde se encontraron los valores máximos de  $k_{La}$  (Cuadro 6).

Cuadro 6. Condiciones hidrodinámicas en las que se observaron señales distorsionadas en los métodos dinámicos.

Tipo	Método Dinámico de Presión				MD convencional	
	$\mu 4$ (3.04 mPa·s)		$\mu 5$ (4.29 mPa·s)		$\mu 5$ (4.29 mPa·s)	
	SD1	SD2	SD1	SD2	SD1	SD2
0.5 vvm			100-inf.	600-sup.		
1.0 vvm	100 <sup>(a)</sup> -inf.* 200-inf. 300-inf.			700-sup.		
1.5 vvm						400-sup. 600-sup. 800-sup.
2.0 vvm	300-inf.*	500-sup.				300-inf. 600-inf.

(a) Los números se refieren a la velocidad de agitación (rpm); inf. / sup. indican la sonda en donde se observó la señal distorsionada (\* ver explicación más adelante).

El Cuadro 6 indica que las señales distorsionadas tipo 1 aparecen en el método dinámico de presión. Por otro lado, las señales distorsionadas tipo 2, frecuentemente vistas en el método convencional en el fluido  $\mu 5$ , aparecen en menor grado al efectuar el MDP. Las señales tipo 1 pueden haberse originado por una respuesta anormal de la sonda, específicamente por distorsiones en la membrana de la misma (Linek et al., 1988a).

Las señales aunadas a cambios en la concentración de oxígeno pueden ser distorsionadas en gran parte por la dinámica de la sonda, usualmente de la membrana, en la parte inicial de la respuesta. Dicha distorsión desaparece rápidamente seguida por un tiempo de retardo para continuar con el incremento normal de la concentración (Figura 16, SD1). El aumento de presión pudiera ser una razón por la cual la respuesta de la sonda se ve acelerada al inicio del experimento. Esto sucede al provocar un cambio en la geometría de la membrana (Linek et al., 1988a). Ya habíamos visto que la sonda inferior presentaba una respuesta ligeramente asimétrica durante los ensayos para determinar las características transitorias. Esto nos sugiere que dicha sonda fue susceptible a los cambios de presión debido a alteraciones en el espesor de la membrana o del electrolito, mismas que acentuaron la difusión lateral de oxígeno, y posiblemente la difusión del mismo del reservorio de electrolito (Figura 6.7d de Linek et al., 1988a), creando señales distorsionadas en soluciones con alta transferencia de oxígeno (soluciones  $\mu 4$  y  $\mu 5$ ).

Las distorsiones de tipo 2 son un tanto distintas ya que aparecen en etapas avanzadas del experimento y presentan una desviación menor. Éstas aparecieron indistintamente en la sonda inferior y en la superior, aunque fueron más frecuentes en la última. No se tienen indicios del origen de dichas distorsiones y sólo se mencionará que podrían deberse a diferencias en la concentración de oxígeno entre burbujas pequeñas predominantemente en las zonas cercanas a la superficie del líquido. Tales diferencias son menos frecuentes en el método dinámico de presión al no realizarse un intercambio de gases.

La presencia de señales distorsionadas, es decir, alteraciones en la forma de las señales, pudieran afectar los valores de  $k_L a$  obtenidos por el método de los momentos (ver Anexo). A diferencia de los métodos de regresión, que por su cualidad de ajuste disminuyen el riesgo de considerar irregularidades en las curvas (Linek et al., 1988a), los métodos de los momentos, siendo sustancialmente más sencillos, son más sensibles a su forma. Por ello se volvió a calcular el  $k_L a$  sin considerar los puntos comprendidos en las distorsiones dentro

de las condiciones donde se observaron las mayores irregularidades (marcada con \* en el Cuadro 6). La diferencia fue de 3.1% para el caso de 100 rpm y 6.3% para 300 rpm. Se pone de manifiesto entonces que efectivamente existe una influencia de la forma de la curva en el valor de  $k_L a$ , sin embargo, las diferencias en los valores del coeficiente no alteran las tendencias observadas en todo el conjunto de datos (valores de  $k_L a$  mostrados en la segunda parte de la discusión).

Las señales de presión no fueron en ningún caso distintas de la presentada en la Figura 14. Tales señales se estabilizaron en menos de un minuto a excepción de la aeración a 0.5 vvm en la cual demoraron cerca de un minuto más.

### 5.6 Dependencia del parámetro L en la permeabilidad de la soluciones y en la potencia disipada

La intensidad de flujo de oxígeno al cátodo depende del espesor de la película líquida formada en el exterior de la membrana de la sonda (Linek et al. 1988a). El efecto de la película líquida se puede evidenciar mediante el decremento del flujo de oxígeno, y por lo tanto, de la lectura de la sonda. La película líquida forma entonces una resistencia adicional al suministro de oxígeno hacia el cátodo en sustitución de aquel consumido por la reacción electroquímica.

La Figura 17 muestra que la formación de la película líquida es significativa con respecto al agua para todos los valores de viscosidades ensayadas. En la sección 3.0 de los antecedentes se mencionó que el parámetro L depende del espesor de la película líquida y del valor de la permeabilidad de oxígeno en la solución según se expresa en la ecuación [17], asumiendo como valores constantes la permeabilidad de oxígeno en la membrana,  $K_M$ , así como su espesor,  $l_M$ . Si la permeabilidad depende básicamente de la concentración de glucosa y de la temperatura, y el espesor de la película de la potencia disipada por unidad de volumen; entonces la Figura 17 puede darnos una idea de la variación de L en función de estos dos factores. Por un lado vemos como la disminución de la permeabilidad de oxígeno en el líquido (el dato se puede corroborar empleando las ecuaciones propuestas por Ju et al. 1988) al aumentar el porcentaje de glucosa en solución incrementa los valores de L para una misma potencia aplicada. La diferencia es notable entre el agua destilada (0% de glucosa) con respecto a las soluciones de glucosa (30 a 50% de glucosa). Se puede decir entonces que el incremento del parámetro L se debe, por una parte, al aumento de glucosa en solución.

El aumento de la potencia disipada por agitación, por su parte, reduce significativamente el espesor de la película líquida hasta llegar a potencias correspondientes a la condición de descarga (300 rpm, Figura 17). En régimen turbulento, donde el número de potencia aireada se vuelve constante, la agitación tiene un menor efecto sobre el parámetro L independientemente de la viscosidad de la solución. En último caso, el valor mínimo permisible del parámetro L queda entonces definido por la permeabilidad del oxígeno en la película líquida. Recuérdese que la permeabilidad es el producto del coeficiente de difusión por la solubilidad del oxígeno en el líquido. En la tercera parte de la discusión veremos que el parámetro L fue útil para correlacionar los valores del coeficiente de transferencia de masa,  $k_L$ , por el hecho de reunir en un solo valor el efecto de la disminución del coeficiente de difusión y la solubilidad del oxígeno junto con un espesor de película que depende de la potencia disipada por agitación en el sistema.

Los valores del parámetro L son semejantes a aquellos encontrados por Carbajal y Tecante (2004) para agua. No obstante, las viscosidades empleadas por dichos autores son significativamente mayores que las presentadas en este trabajo. Por ejemplo, los valores del porcentaje de oxígeno disuelto en el estado estacionario (alrededor de 75% para la viscosidad de 12.55 mPa·s a 200 rpm) corresponde con el trabajo de Carbajal y Tecante a 76 mPa·s. Esto corrobora la incapacidad de una sola turbina Rushton para dispersar efectivamente la fase gaseosa en sistemas con viscosidades superiores al agua a velocidades de agitación por debajo de la condición de descarga en régimen transitorio.

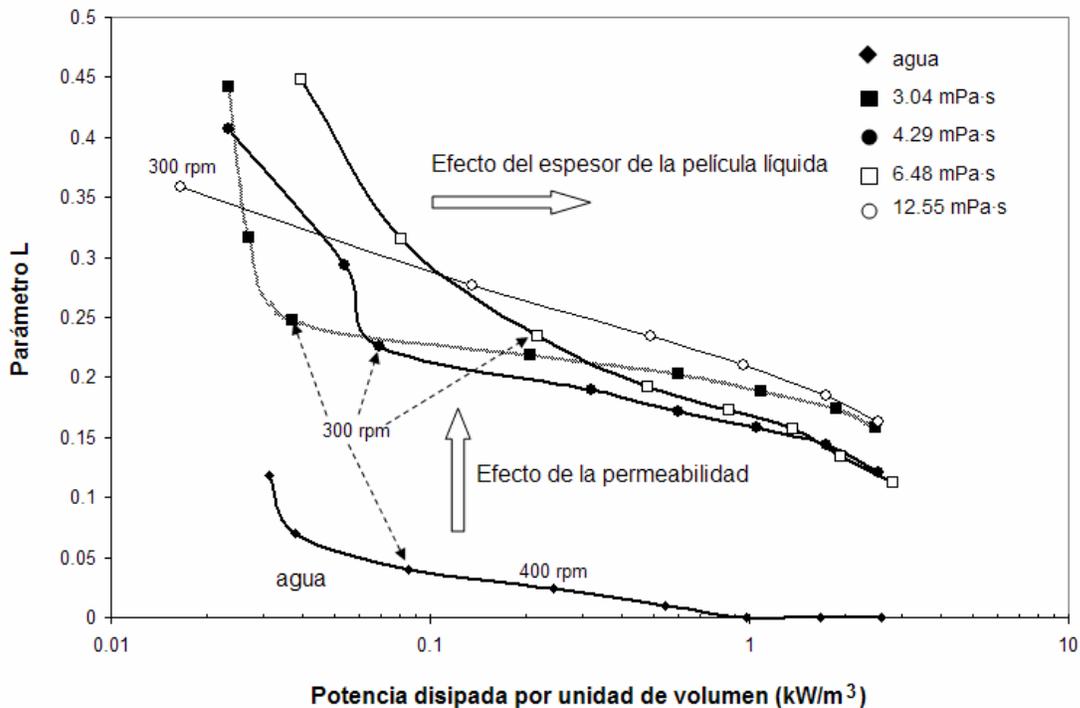


Figura 17. Dependencia del parámetro L en la potencia disipada y en la permeabilidad de oxígeno en la película líquida (sonda inferior a 0.5 vvm).

## SEGUNDA PARTE

### 6.0 Determinación de $k_L a$ por los métodos dinámicos

En esta sección se muestran los valores de  $k_L a$  para el agua y las soluciones de glucosa determinados por el método dinámico de presión. Se remarca el papel de la condición de circulación de burbujas pequeñas con el desempeño del método. La dependencia de  $k_L a$  con la viscosidad revela ciertas ventajas de emplear el método dinámico de presión respecto al método convencional. La determinación de  $k_L a$  en dos distintos puntos del tanque permitió descubrir dos posibles comportamientos de las soluciones empleadas: su carácter parcialmente coalescente y la formación de zonas con máximos porcentajes de gas retenido. Se incluye al final una breve discusión sobre la importancia de considerar la dinámica de las sondas para la determinación de  $k_L a$ .

### 6.1 Valores de $k_La$ determinados por los métodos dinámicos en función del número de Reynolds

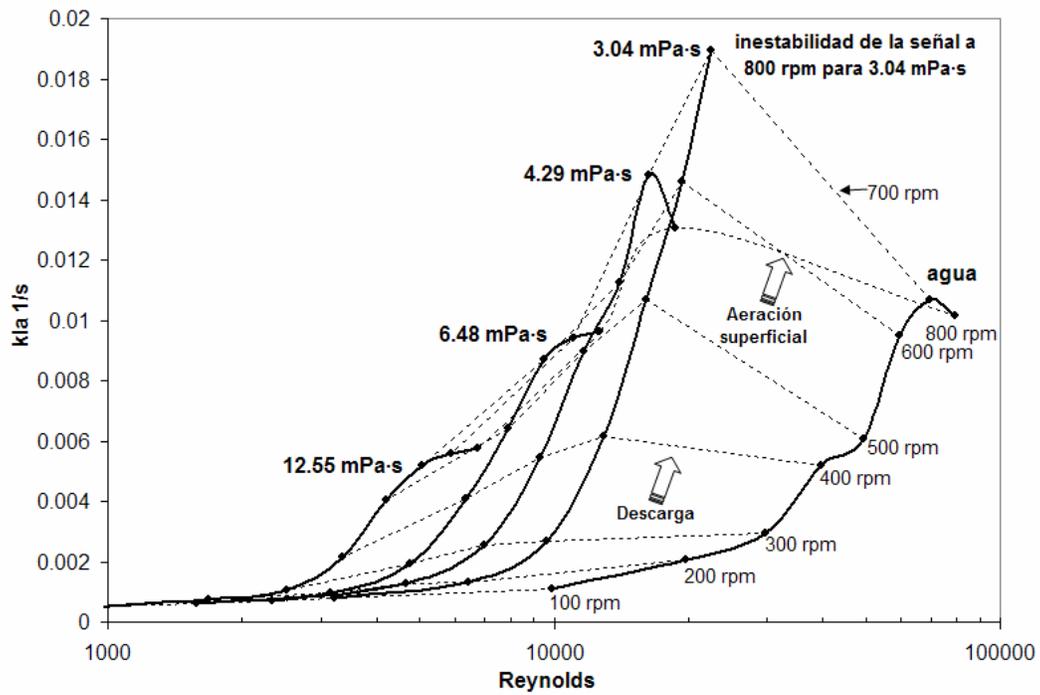
Los valores de  $k_La$  para el agua y las soluciones de glucosa determinados con el método de los momentos y el MDP se muestran en las Figuras 18 y 19. Sólo se incluyen los datos para los valores extremos de la velocidad de aeración (0.5 y 2.0 vvm). Es posible indicar, en primera instancia, ciertos comportamientos claramente evidentes:

- 1) El  $k_La$  aumenta de manera importante durante el régimen de transición y en la condición de descarga (200 a 400 rpm).
- 2) Al inicio del régimen turbulento ( $Re$  de 4207 a 49543), las viscosidades más bajas (3.04 y 4.29 mPa·s) presentaron mayores valores de  $k_La$  que los obtenidos en agua para las mismas condiciones hidrodinámicas.
- 3) Entre 700 y 800 rpm  $k_La$  no aumentó de manera considerable e inclusive se observó un decremento del valor del coeficiente en las soluciones mencionadas.

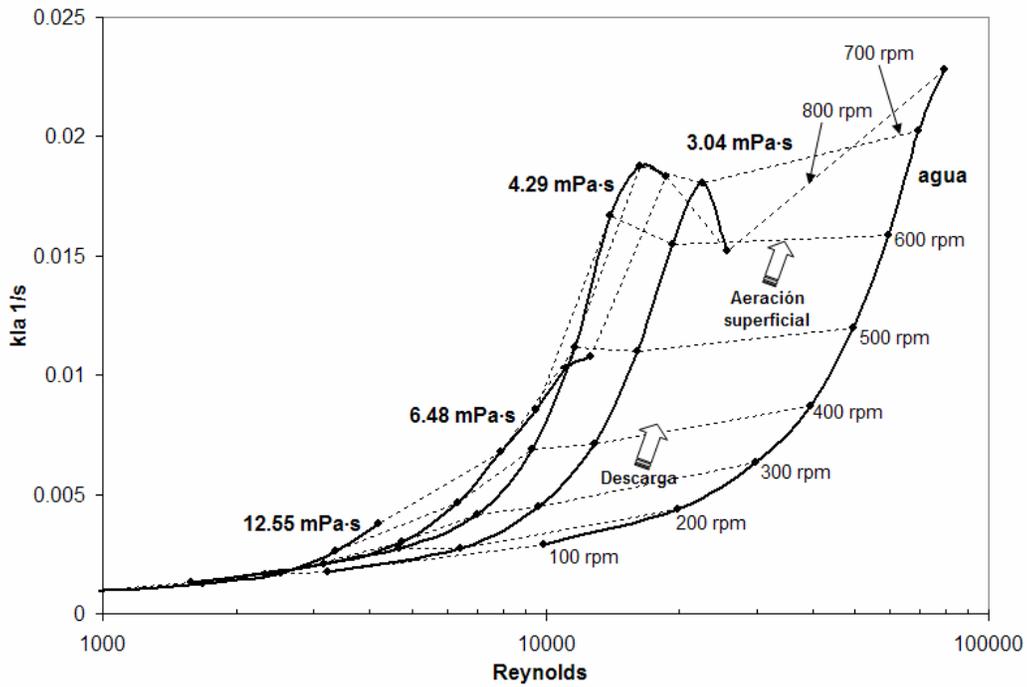
El aumento de  $k_La$  en las soluciones con 3.04 y 4.29 mPa·s respecto al agua se observó también con el método dinámico convencional, como se muestra en la Figura 20. El aumento del área interfacial por unidad de volumen en soluciones de electrolitos y alcoholes ya se había constatado en los trabajos originales de Calderbank (1958). Asimismo, existen reportes sobre el incremento de  $k_La$  en soluciones con glicerol y carboximetilcelulosa (Dawson, 1992; Nocentini et al., 1993) y en mezclas compuestas por una fase acuosa y líquidos inmiscibles tales como hidrocarburos y perfluorocarburos (Rols et al., 1990; Clarke et al., 2006). La inhibición de la coalescencia en estas soluciones, aunada a valores del coeficiente de transferencia de masa cercanos al de líquidos puros, es uno de los mecanismos que permiten que el  $k_La$  sea comparativamente mayor al reportado para agua destilada.

El análisis de las Figuras 18 y 19 muestra en términos generales que la transferencia de masa en la sonda inferior, cercana al impulsor, fue mayor a la encontrada en la región de la sonda cercana a la superficie del líquido. Esta diferencia concuerda con el hecho de que gran parte de la potencia disipada se concentra en las regiones cercanas al impulsor en comparación con el resto del tanque (Thomas, 1990). Más adelante veremos que las diferencias locales de  $k_La$  dependen a su vez de las velocidades de agitación y aeración. En la Figura 18a se señala la inestabilidad de la señal presenciada en la solución de 3.04 mPa·s, la cual, como ya se había mencionado, impidió la determinación de  $k_La$  por el MDP.

La Figura 20 muestra que la disminución de  $k_La$  determinado por el MD para altas agitaciones comienza desde 600 rpm a 0.5 vvm. Esto indica que el método dinámico convencional es más susceptible a la condición de circulación de la fase gaseosa. Recordemos que en la Figura 12 se notó un valor máximo de  $P_{rel}$  a 700 rpm, indicando la condición de circulación para 0.5 y 1.0 vvm. Debe tomarse en cuenta que los datos de  $k_La$  para 600, 700 y 800 rpm a 2.0 vvm se incluyen en el MD para la solución de 12.55 mPa·s; estos mismos no aparecen en las gráficas del MDP dada la imposibilidad de realizar el método por la excesiva formación de espuma.

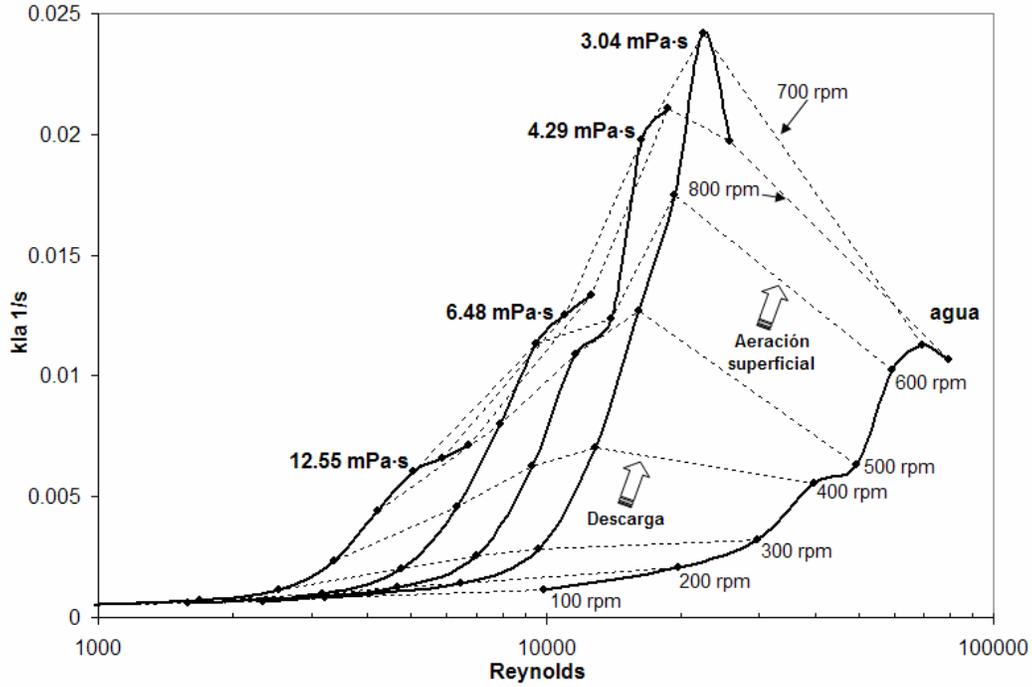


(a) 0.5vvm

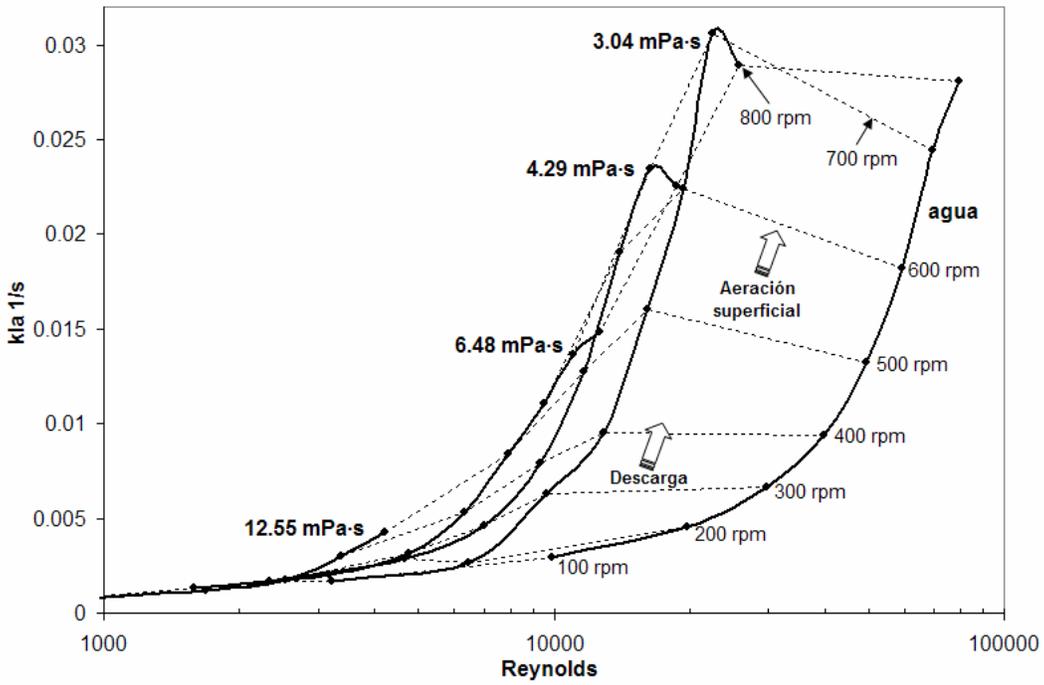


(b) 2.0vvm

Figura 18. Valores de  $k_{La}$  obtenidos con el MDP en función del número de Reynolds para la sonda superior. Líneas continuas: Variación de  $k_{La}$  con la velocidad de agitación a viscosidad constante; Líneas discontinuas: Variación de  $k_{La}$  con la viscosidad a velocidad de agitación constante.

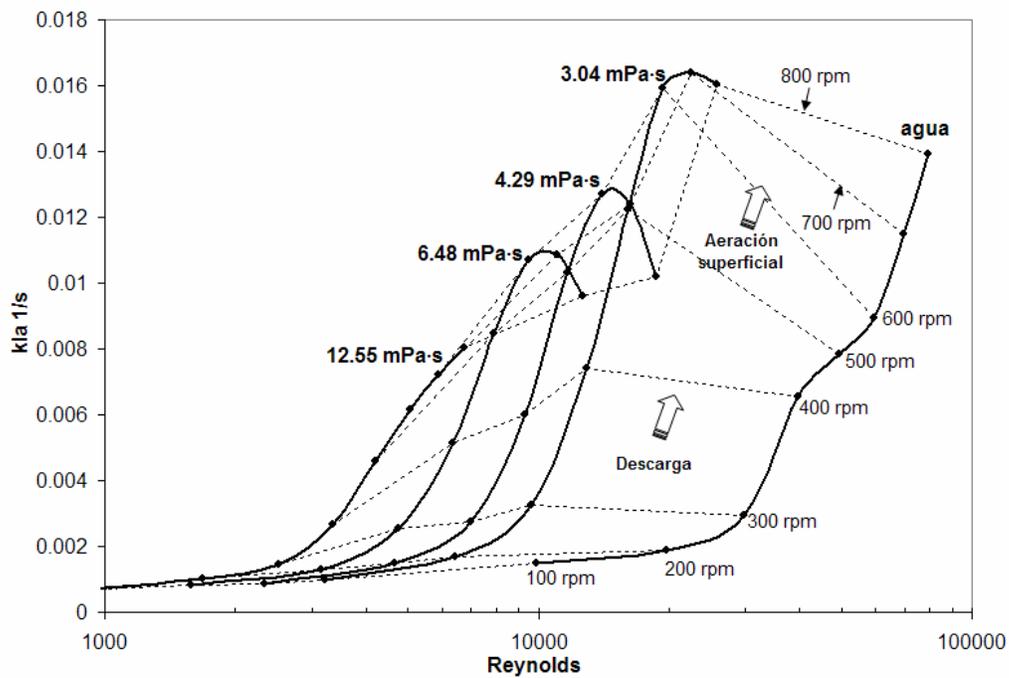


(a) 0.5vvm

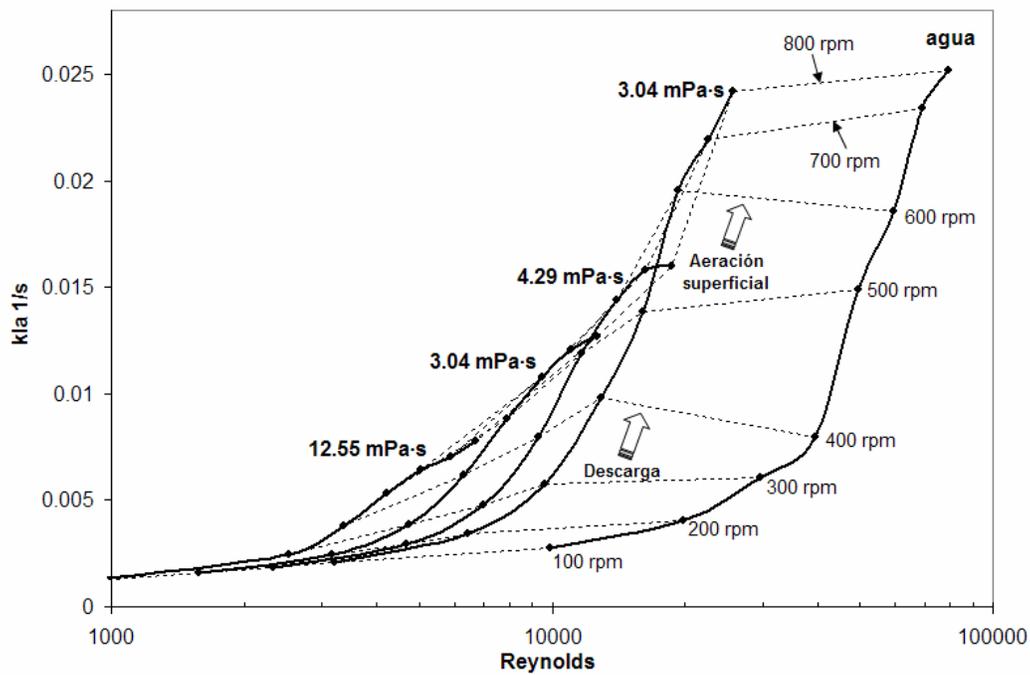


(b) 2.0vvm

Figura 19. Valores de  $k_L a$  obtenidos con el MDP en función del número de Reynolds para la sonda inferior. Las líneas tienen el mismo significado que en la Figura 18.



(a) 0.5vvm



(b) 2.0vvm

Figura 20. Valores de  $k_{La}$  obtenidos con el MD en función del número de Reynolds para la sonda inferior. Las líneas tienen el mismo significado que en la Figura 18.

## 6.2 Dependencia de $k_L a$ con la viscosidad de la fase líquida

Las Figuras 21 y 22 muestran la dependencia de  $k_L a$  con la viscosidad para la sonda inferior determinada por ambos métodos dinámicos. El  $k_L a$  s/w indica la razón entre el coeficiente volumétrico de transferencia de las soluciones y el agua determinadas bajo las mismas condiciones hidrodinámicas.

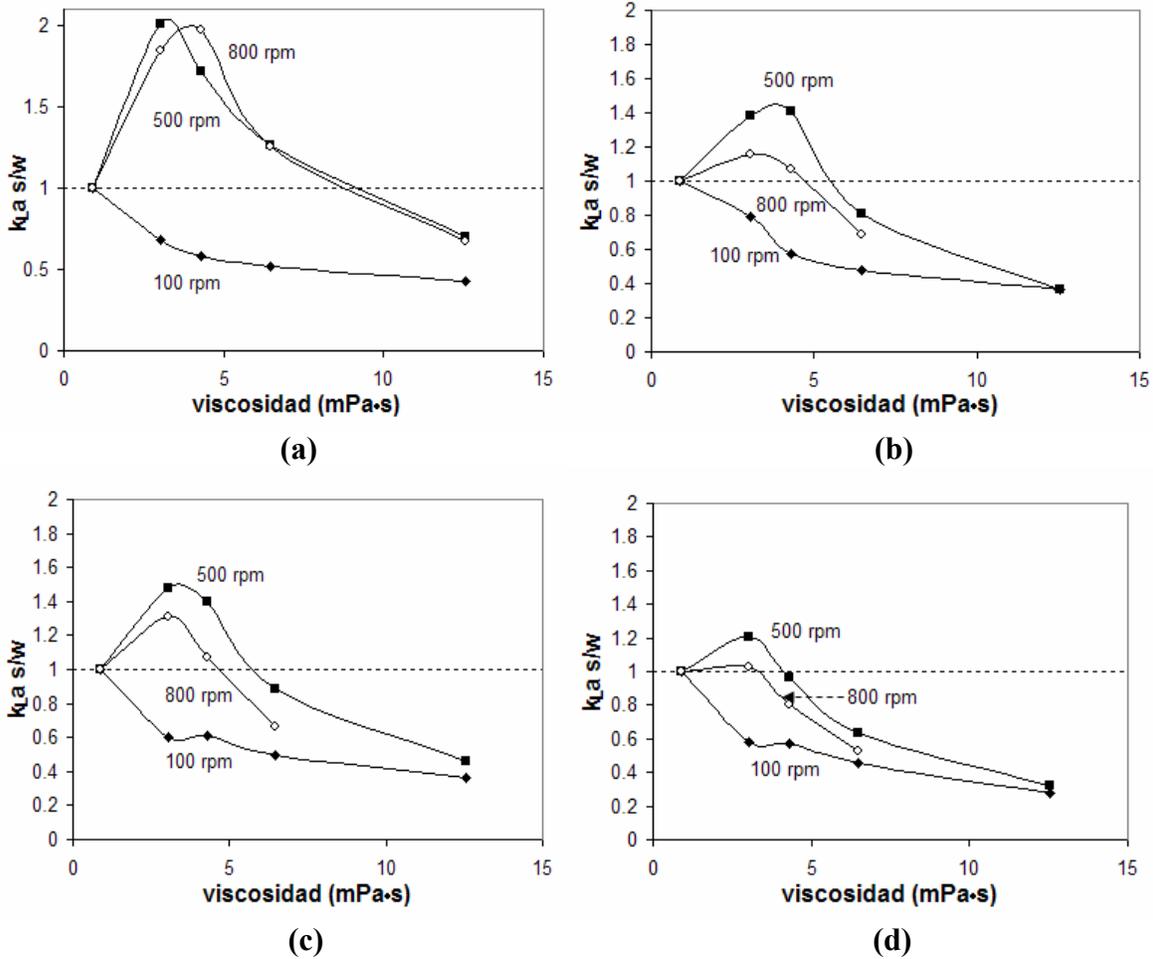


Figura 21. Efecto de la viscosidad en el  $k_L a$  obtenido con el MDP en la sonda inferior. (a) 0.5 vvm, (b) 1.0 vvm, (c) 1.5 vvm y (d) 2 vvm.

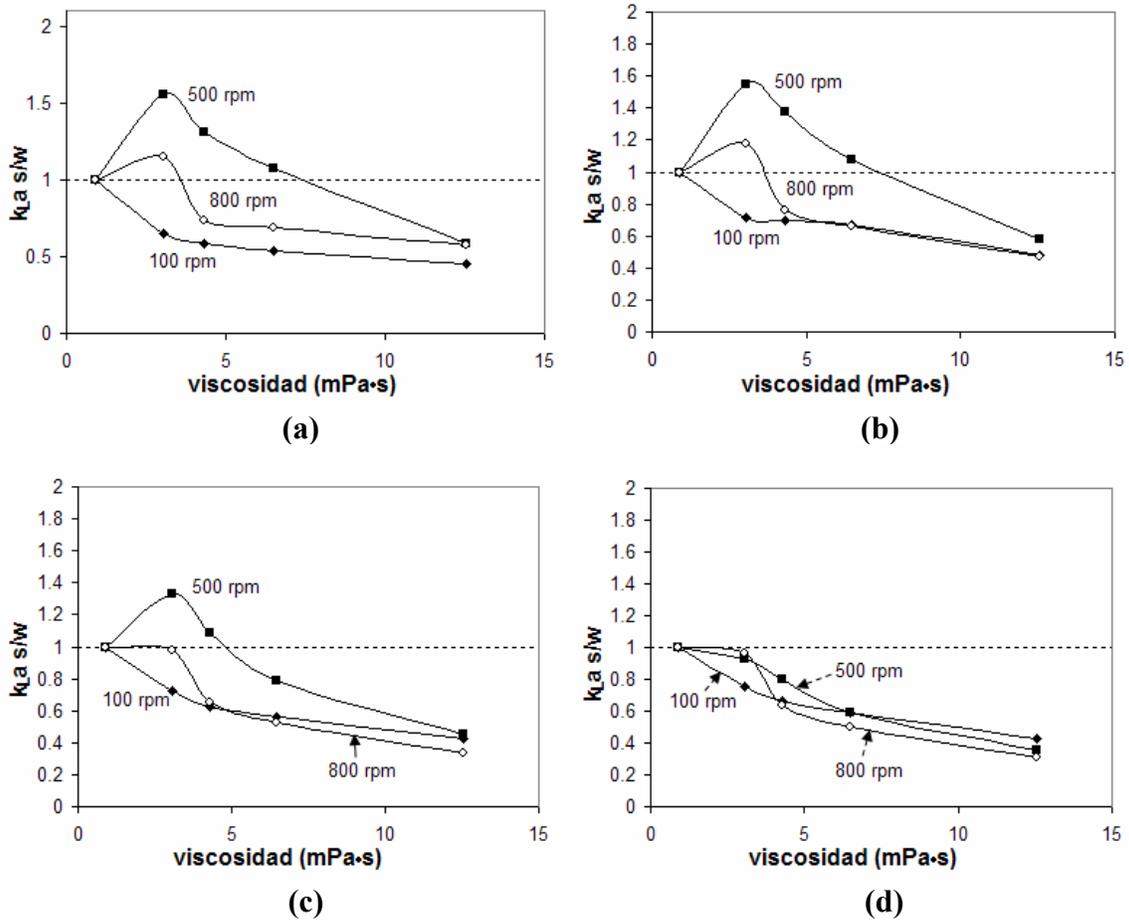


Figura 22. Efecto de la viscosidad en el  $k_{La}$  obtenido con el MD en la sonda inferior. (a) 0.5 vvm, (b) 1.0 vvm, (c) 1.5 vvm y (d) 2 vvm.

La Figura 21 señala ciertas características de las soluciones de glucosa en torno a las condiciones hidrodinámicas del sistema: la velocidad de 100 rpm, condición de inundación en régimen transitorio, es insuficiente para romper las burbujas y reducir efectivamente el diámetro de las mismas (Figura 13). Es por ello que no se observa un aumento de  $k_{La}$  a dicha velocidad de agitación con respecto al agua. La dispersión es además muy pobre como poca la turbulencia para establecer una alta transferencia de masa. Durante la condición de descarga en régimen turbulento (500 rpm) el aumento de  $k_{La}$  sobre los valores obtenidos en agua es evidente para las soluciones de 3.04 y 4.29 mPa·s. Este aumento también se observa a 800 rpm, régimen turbulento y condición de circulación, aunque sorprendentemente los valores son menores a aquellos encontrados a 500 rpm. Ya habíamos mencionado que el surgimiento de la circulación de la fase gaseosa aunada a una vigorosa aeración superficial, como es el caso de las soluciones de más baja viscosidad, retarda la estabilización de las señales registradas por las sondas en el MDP. Las curvas referidas a la sonda inferior son similares a las de la sonda superior; en esta última sin embargo, se registraron valores de  $k_{La}$  s/w menores a la unidad para 800 rpm a partir de 1.0 vvm (datos no mostrados). Esto realza el papel que juegan tanto las burbujas pequeñas enriquecidas con oxígeno gracias a la aeración superficial y aquel grupo de burbujas en las cuales su

concentración de oxígeno se ha equilibrado con la del medio líquido; burbujas recirculantes.

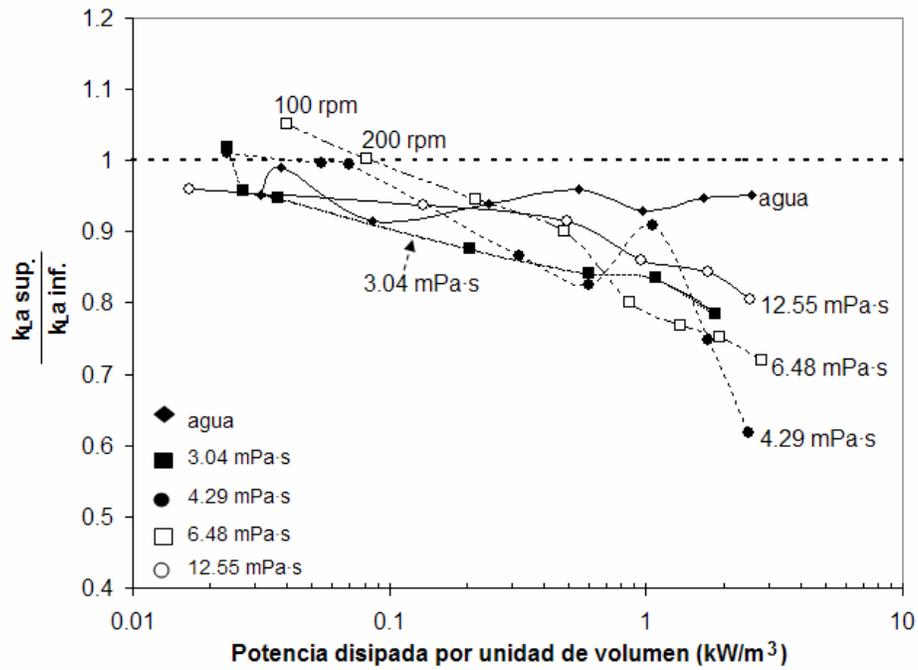
Ya se ha reportado el efecto de burbujas muy pequeñas (<1 mm) sobre los valores de  $k_La$  cuya tensión de oxígeno entra rápidamente en equilibrio con la del líquido en fluidos no newtonianos (Heijnen et al., 1980, Kawase y Moo-Young, 1987). Estas burbujas muy pequeñas ascienden más lentamente a la superficie del líquido añadiendo un porcentaje de retención de gas con características de transferencia de masa distintas al de las otras burbujas. La retención de burbujas muy pequeñas podría ser una de las principales razones por la que ambos métodos dinámicos registraron un menor valor de  $k_La$  a altas velocidades de agitación (800 rpm). Más adelante se mostrará que dicha disminución en el valor de  $k_La$  en tales condiciones es mayor en el método dinámico convencional que en el de presión.

La Figura 21 también indica que el aumento de  $k_La$  en las soluciones de glucosa respecto al agua va siendo menor a medida que aumenta la velocidad de aeración. En principio podríamos decir que esto se debe únicamente a la disminución de la potencia disipada por acción del volumen de aire inyectado en el impulsor. No obstante, tal como se describirá en la siguiente sección, el incremento de la coalescencia al aumentar la velocidad de aeración también limita el aumento de  $k_La$  en las soluciones con respecto al agua.

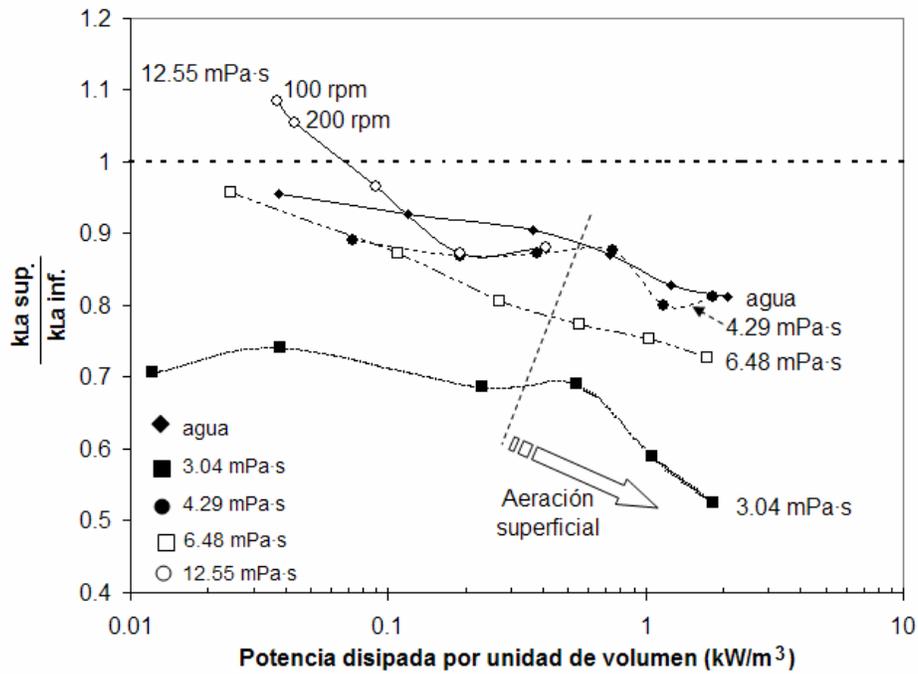
Las mismas dependencias del  $k_La$   $s/w$  sobre las condiciones hidrodinámicas del sistema las observamos en los valores determinados con el método dinámico convencional (Figura 22). No obstante, observamos que el efecto de la velocidad de aeración es mayor en este último. Inclusive ya no se observa un  $k_La$   $s/w$  superior a uno, es decir,  $k_La$  de la solución superior al del agua, en la velocidad de aeración más alta (Figura 22d). Esto demuestra mayor susceptibilidad del método convencional al trabajar con altas aeraciones; i.e. mayor porcentaje de retención de burbujas pequeñas.

### 6.3 Dependencia de $k_La$ en las características de coalescencia de la fase líquida y en el porcentaje local de gas retenido

En las Figuras 23 y 24 se muestra la relación de los  $k_La$  obtenidos por la sonda superior respecto a la inferior (Figura 6) en función de la potencia disipada por unidad de volumen,  $P_g/V_L$ , a 0.5 y 2.0 vvm para ambos métodos dinámicos. En primera instancia se constata que las diferencias de  $k_La$  en relación con la altura del tanque aumentan al incrementarse la velocidad de aeración en las soluciones menos viscosas. Conjuntamente se hace notar la superioridad del valor de  $k_La$  en regiones cercanas al impulsor (sonda inferior), como se había señalado anteriormente. No obstante, en esta ocasión es posible observar que por debajo de la condición de descarga (300 rpm) las soluciones con mayor viscosidad (6.48, 12.55 mPa·s) presentan  $k_La$  mayores en la parte superior del tanque (Figura 23).

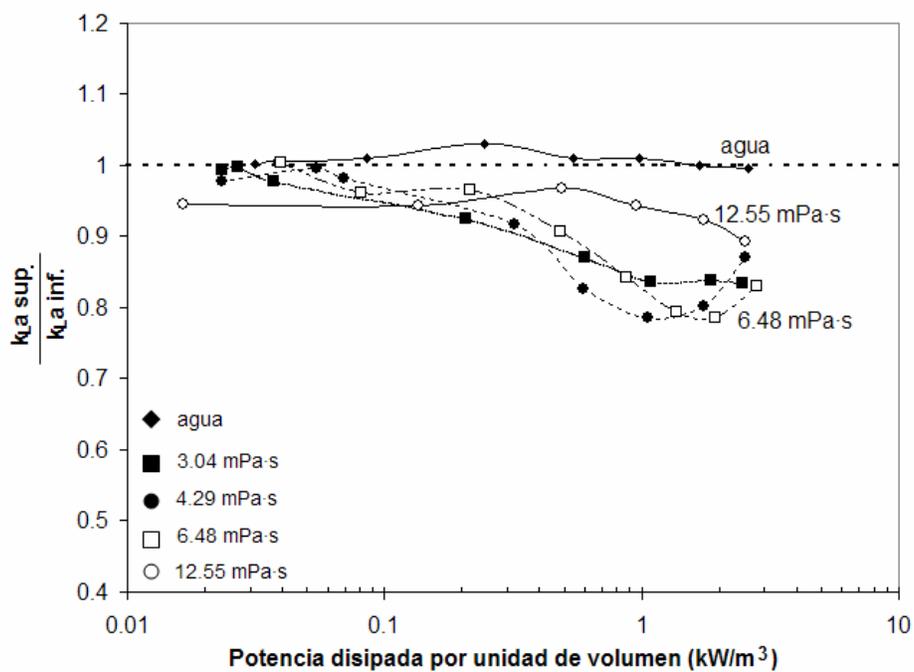


(a) 0.5 vvm

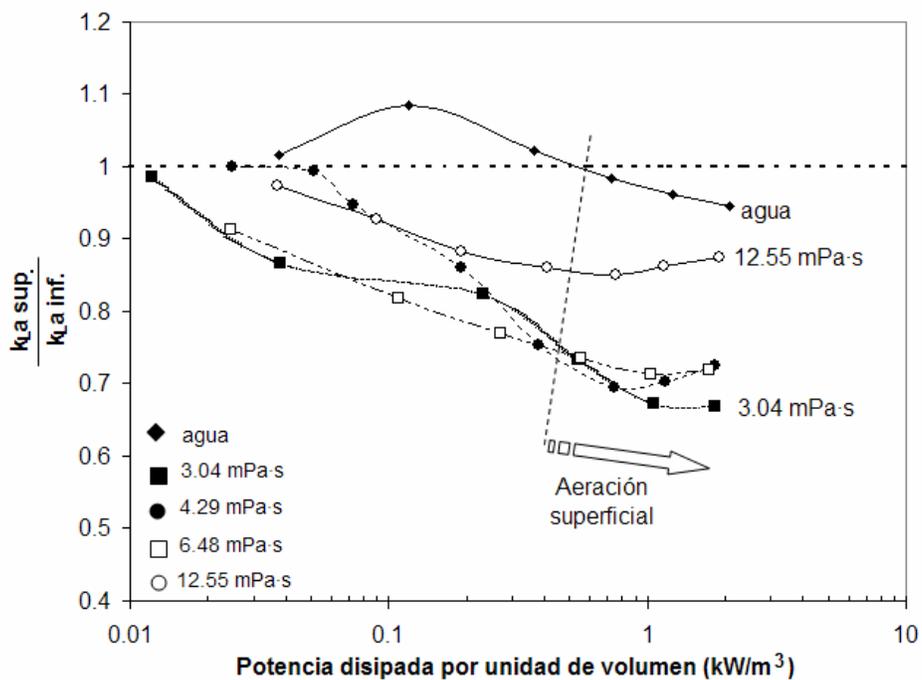


(b) 2.0 vvm

Figura 23. Diferencias locales de  $k_{La}$ , expresadas por el cociente sonda superior/sonda inferior, obtenidos con el MDP en función de las condiciones hidrodinámicas regentes en el sistema.



(a) 0.5 vvm



(b) 2.0 vvm

Figura 24. Diferencias locales de  $k_L a$ , expresadas por el cociente sonda superior/sonda inferior, obtenidos con el MD en función de las condiciones hidrodinámicas regentes en el sistema.

Otra observación importante es que las diferencias regionales de  $k_L a$  van disminuyendo a medida que la viscosidad de las soluciones aumenta. Dicha tendencia no se sujetó a las condiciones de la dispersión ni a la presencia de aeración superficial (Figura 23b y 24b). La siguiente discusión va dirigida a explicar dichas diferencias locales de  $k_L a$ .

Si suponemos que el  $k_L$  no varía significativamente a lo largo del tanque para una misma solución cuya viscosidad es constante, podemos decir que las variaciones de  $k_L a$  quedan sujetas a distribuciones locales del diámetro de burbuja ( $D_b$ ) y al porcentaje de gas retenido ( $\Phi$ ). Pongamos nuestra atención primeramente en las variaciones del diámetro de burbuja. Alves et al. (2002) reportaron que en líquidos coalescentes y no coalescentes  $D_b$  aumenta desde el borde del impulsor en dirección a la descarga del fluido. En este mismo trabajo mencionaron que el efecto de la aeración no es detectable excepto en medios coalescentes. Laakkonen et al. (2005) por su parte, señalan que el diámetro de burbuja disminuye al aumentar la viscosidad en la parte superior del tanque mientras que en las partes inferiores sucede lo contrario, pasando por una región en donde no se observa una tendencia sistemática. El estudio lo realizaron en un tanque con tres impulsores Rushton con almidón en suspensión.

Diferentes autores han señalado la importancia que tienen tanto los mecanismos de ruptura como de coalescencia en el diámetro final de la burbuja (Coulaloglou y Tavlarides, 1977; Prince y Blanch, 1990; Machon et al., 1997; Laakkonen et al., 2006), así como los diversos modelos empíricos y teóricos que describen cada uno de ellos; i.e. teoría de turbulencia isotrópica. Machon et al. (1997) resaltaron el carácter parcialmente coalescente de soluciones echas con alcohol, las cuales producen tamaños de burbuja, cuando la tensión superficial es similar a la del agua, intermedios entre líquidos puros coalescentes y soluciones no coalescentes, i.e. electrolíticas. Los datos de Machon et al. (1997) sugieren que el efecto de la concentración de electrolitos en el tamaño de burbuja es gradual en condiciones dinámicas en contraste con líquidos estancados (Alves et al. 2002).

El mecanismo de ruptura está dado básicamente por los esfuerzos de corte que provocan las paletas de la turbina Rushton sobre las burbujas emergentes del dispersor de gas. La fusión posterior de burbujas, es decir, la coalescencia; sucede en regiones distantes del impulsor y es generada por la coalición de una población de burbujas dispersas en el líquido. El mecanismo por el que se lleva a cabo dicha fusión puede ser dividido en tres etapas (Prince y Blanch, 1990): (i) colisión de dos burbujas bajo ciertas condiciones de turbulencia, (ii) drenado del líquido interpuesto en la película líquida que separa ambas burbujas, y (iii) ruptura de la película líquida al llegar a un grosor crítico. En el presente estudio, la etapa donde actúa el efecto del incremento de la viscosidad es diferente a aquella inhibida en soluciones electrolíticas o alcohólicas ya que las burbujas no se cargan eléctricamente ni se reduce la tensión superficial. En nuestro caso la eficiencia de coalescencia disminuye al reducirse la velocidad de drenado del líquido interpuesto entre las dos burbujas (Coulaloglou y Tavlarides, 1977; Laakkonen et al., 2006). Básicamente dicha inhibición de coalescencia, disminución de  $D_b$  y por tanto aumento de  $a$ , es lo que explicaría el aumento de  $k_L a$  en las soluciones de glucosa empleadas en este trabajo.

Estos argumentos sugieren que las soluciones de glucosa con baja viscosidad, entre 3.04 y 6.48 mPa·s, tienen un carácter parcialmente coalescente ya que: (1) el aumento de la viscosidad reduce la eficiencia de coalescencia, lo que produce  $D_b$  menores en las partes superiores del fermentador y por tanto un aumento de  $k_L a$  en la zona de la sonda superior, considerando  $\Phi$  uniforme en todo el tanque; y (2) el carácter no coalescente es mitigado por

el aumento del flujo de gas en el líquido: las diferencias locales de  $k_L a$  son evidentes a 2.0 vvm.

La dinámica de la retención de gas es más difícil de explicar. Ya se mencionó que es común observar un incremento de  $Db$  al alejarse del impulsor en dirección al flujo de líquido. La pregunta por contestar es: ¿y cuál es el flujo de líquido en un tanque agitado? Contrariamente a lo establecido, Machon et al. (1997), Schäfer et al. (2000) observaron una disminución del tamaño de burbuja en regiones lejanas al impulsor empleando dos diferentes técnicas para determinar  $Db$ . Vemos entonces que la distribución de burbujas pequeñas difiere entre investigadores; y como ya hemos señalado, su presencia tiene gran influencia en el valor de  $\Phi$  local. Algunos investigadores han estudiado el perfil de  $\Phi$  en agua bajo diferentes condiciones hidrodinámicas (Calderbank, 1958, Laakkonen et al. 2005 y 2006); faltan, sin embargo, estudios relacionados con los perfiles de  $\Phi$  al aumentar la viscosidad del sistema. Pese a la dificultad de definir los perfiles de  $Db$  y  $\Phi$  en tanques agitados para distintas condiciones hidrodinámicas y viscosidades ensayadas, nos puede quedar claro que tanto la disminución de  $Db$  como el aumento de  $\Phi$  llegan a un valor crítico donde no varían más aunque se siga incrementando la concentración de solutos (Machon et al. 1997) bajo ciertas condiciones hidrodinámicas y geométricas del sistema. En la sección 5.3 señalamos que la solución de 12.55 mPa·s mostró una excesiva formación de espuma que cubría no sólo la parte superior del líquido, sino que inclusive lo desplazaba por debajo del nivel inicial. Esto indica que al aumentar la viscosidad,  $\Phi$  llega a tal cantidad que ya no puede ser contenida en el seno del líquido separándose así en forma de una masa espumosa por debajo de la superficie del mismo. Este comportamiento de las soluciones se retomará en la tercera parte de la discusión.

#### 6.4 Importancia de la resistencia de la membrana y de la película líquida en los valores de $k_L a$

Para conocer el aporte de la dinámica de las sondas en los valores del coeficiente de transferencia, se volvió a calcular  $k_L a$  esta vez sin tomar en cuenta, por una parte; la resistencia de la membrana y de la película líquida, y por otro lado, sólo la formación de película líquida. Los porcentajes de subestimación se resumen en el Cuadro 7.

El mismo nos muestra claramente que la inclusión de la resistencia de la membrana es fundamental para obtener valores confiables de  $k_L a$ , más aún por arriba de la condición de descarga o cuando el flujo se vuelve más turbulento. De manera general, el aporte de los tiempos característicos de las sondas en el valor de  $k_L a$  es de 10% cuando los tiempos de transferencia de oxígeno son nueve veces mayores. En el fluido más viscoso (12.55 mPa·s), cuando el área entre las curvas normalizadas de presión y oxígeno disuelto es notablemente mayor que  $bH_L$ , la importancia de las resistencias se reduce a 10% inclusive para altas velocidades de agitación. Un fenómeno similar sucede analizando solo la formación de la película líquida. Mientras que esta es básicamente despreciable en agua, se vuelve importante en las viscosidades intermedias. De manera inesperada, su influencia en el valor de  $k_L a$  se reduce a tan solo 2.51% para el fluido más viscoso, 12.55 mPa·s. La razón de esto es de nuevo las grandes diferencias de áreas entre las curvas de presión y oxígeno disuelto con respecto al valor de  $bH_L$ .

Cuadro 7. Porcentajes de subestimación de  $k_L a$  al no tomar en cuenta los tiempos característicos de las sondas y la formación de la película líquida.

Fluido	Subestimación al despreciar la resistencia de la membrana y el parámetro L	Subestimación al despreciar el parámetro L
Agua	5 a 26% (N > 300 rpm)	1.79% como máximo
$\mu_4$ (3.04 mPa·s)	5 a 31% (N > 300 rpm)	5 a 9% (N > 500 rpm)
$\mu_5$ (4.29 mPa·s)	5 a 26% (N > 300 rpm)	3 a 7% (N > 500 rpm)
$\mu_6$ (6.48 mPa·s)	7 a 19% (N > 300 rpm)	5.2% como máximo
$\mu_3$ (12.55 mPa·s)	5 a 10% (N > 300 rpm)	2.51% como máximo

### TERCERA PARTE

#### 7.0 Evaluación de los valores de $k_L a$ .

Esta última parte comienza con una comparación de los  $k_L a$  determinados por ambos métodos dinámicos. El método dinámico de presión resultó ser más confiable que el método convencional al incrementarse la viscosidad de las soluciones. Posteriormente se comparan los valores experimentales de  $k_L a$  con diversos modelos matemáticos tanto para los valores de  $k_L$  y  $a$  por separado como para el producto de los mismos. Los resultados señalan que las soluciones de 3.04 a 6.48 mPa·s se comportan como soluciones parcialmente coalescentes, tal como se mencionó en la parte anterior de la discusión. Las variaciones de  $k_L a$  en las soluciones de 3.04 y 12.55 mPa·s se pudieron explicar analizando el cambio de  $k_L$  calculado con respecto al parámetro L y de  $a$  en relación con el diámetro de burbuja calculado. Al final se presentan un par de ecuaciones empíricas para correlacionar todo el conjunto de datos obtenidos por ambas sondas. En esta parte fue preciso incluir un valor  $\mu_{crit}$  en la función de dependencia de  $k_L a$  con la viscosidad y con las variables hidrodinámicas del sistema.

#### 7.1 Comparación del método dinámico de presión con el método dinámico convencional

Las ecuaciones [3] y [5] (solución del MD) fueron resueltas para las primeras cinco raíces positivas de la ecuación [4]. Las series iterativas se ajustan rápidamente a los valores experimentales de manera aceptable, como se ilustra en la Figura 25.

Las Figuras 26 y 27 comparan los valores de  $k_L a$  entre el método dinámico de presión (MDP) y el método dinámico convencional (MD) para 0.5 y 2.0 vvm.

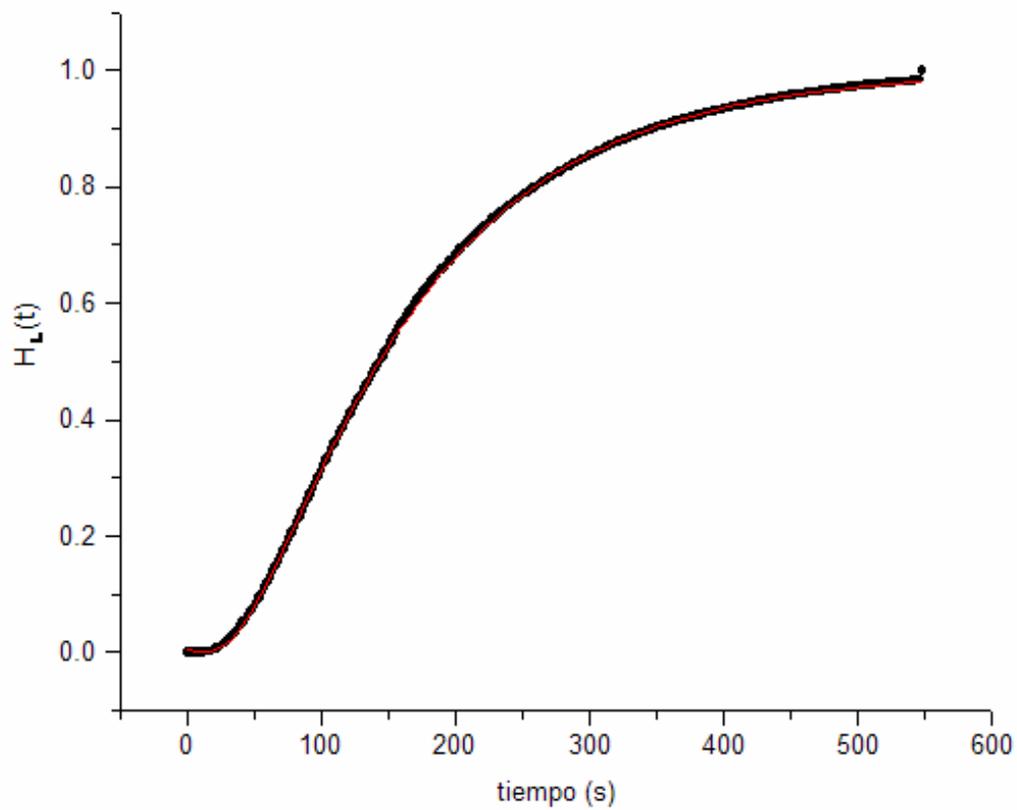
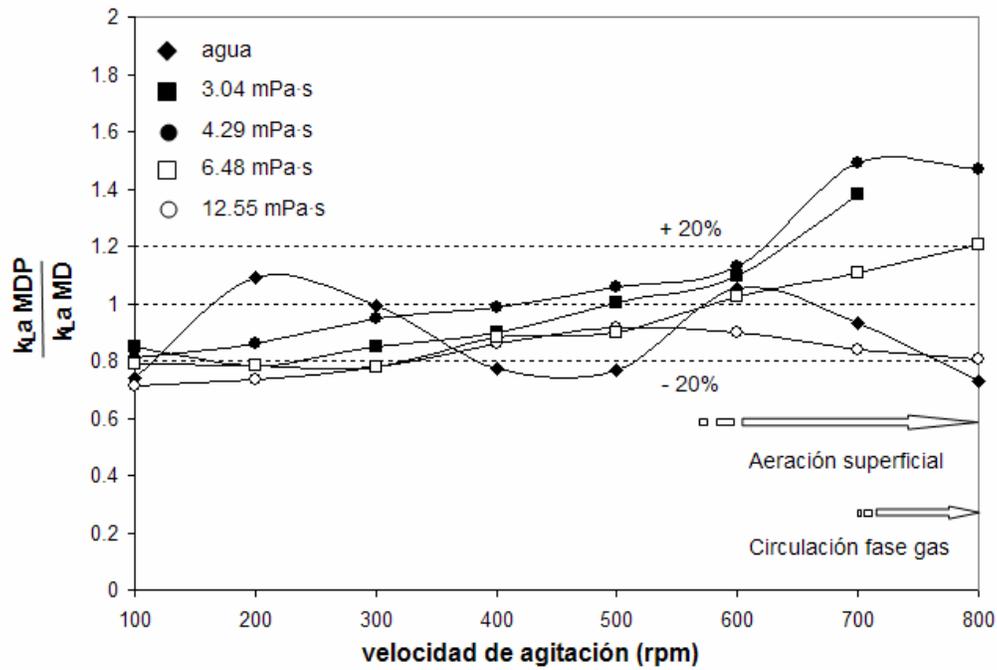
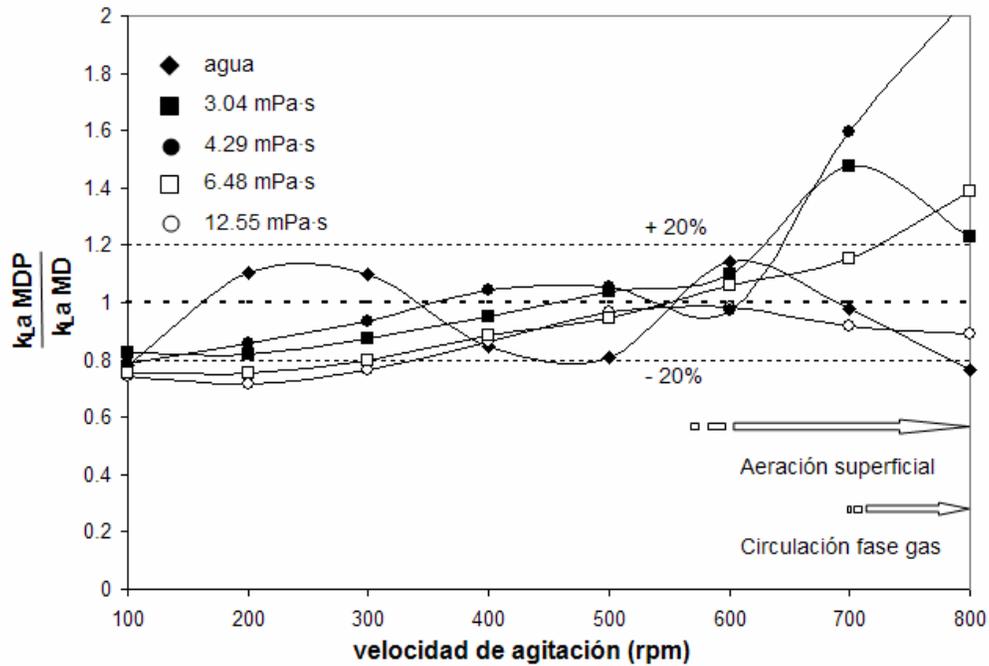


Figura 25. Ejemplo de un ajuste no lineal para la determinación de  $k_L a$  por el MD. Símbolos negros: Datos experimentales, línea roja: Ajuste no lineal de la ecuación [3], 3.73 mPa·s, 1.0 vvm, 700 rpm.

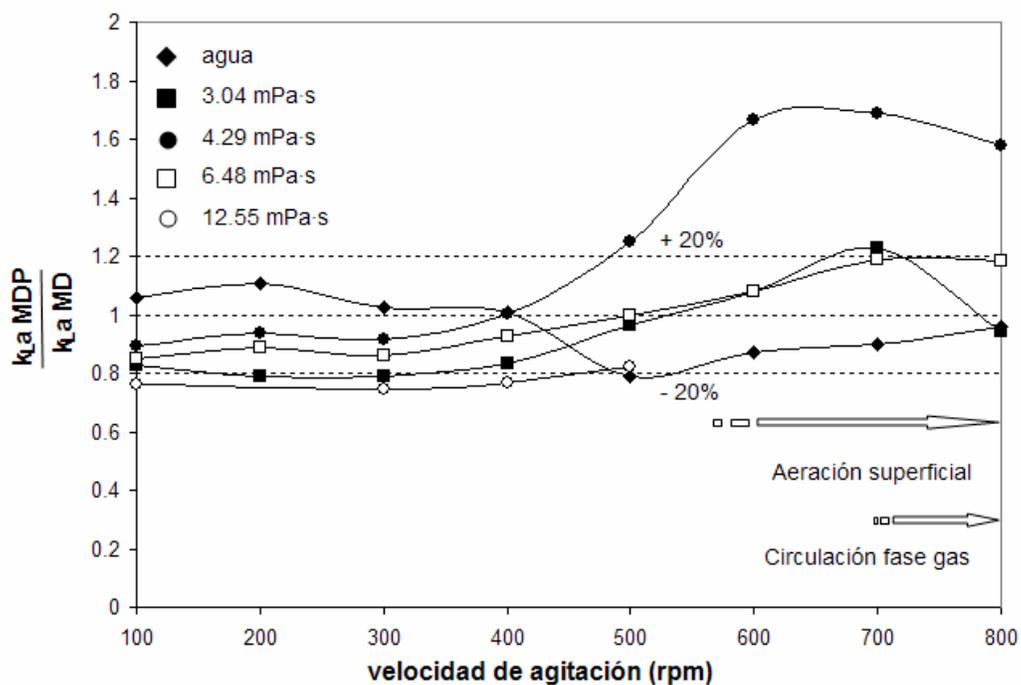


(a) Sonda superior

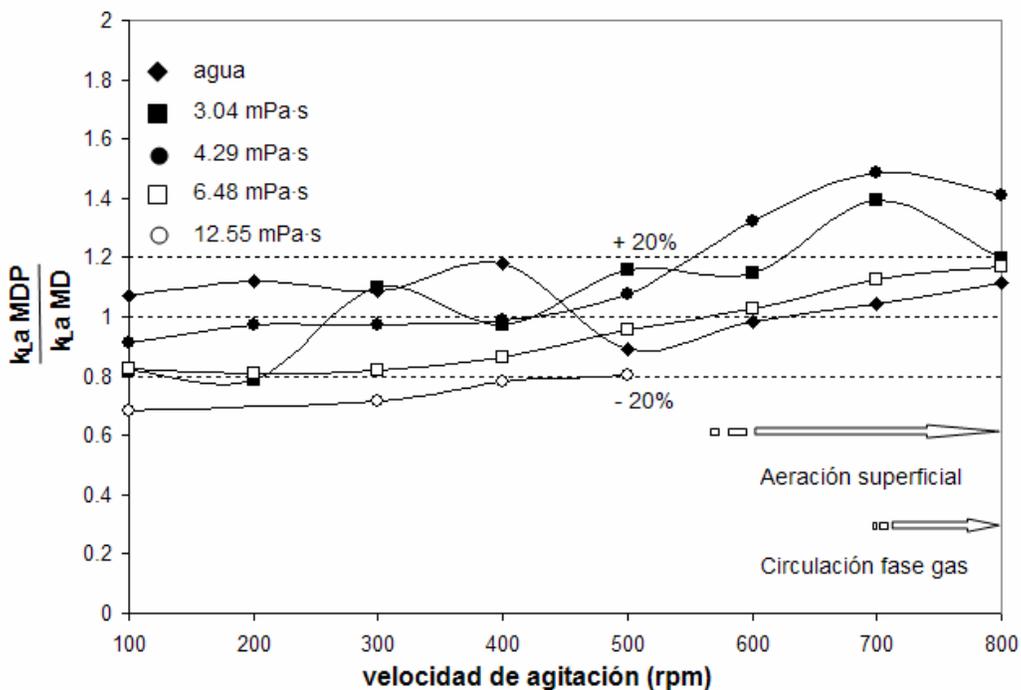


(b) Sonda inferior

Figura 26. Comparación de los valores de  $k_{La}$  a través del cociente MDP/ MD a 0.5 vvm. Las flechas en las Figuras 26 y 27 indican el inicio de la aeración superficial y la condición de circulación de la fase gaseosa.



(b) Sonda superior



(b) Sonda inferior

Figura 27. Comparación de los valores de  $k_{La}$  a través del cociente MDP/MD a 2.0 vvm.

Como se puede apreciar en las Figuras 26 y 27, los valores de  $k_La$  obtenidos por ambos métodos son muy similares en agua con diferencias no mayores al 20%. Esto sugiere que al menos para fluidos puros y coalescentes el método de intercambio de gases y variación de la presión interna producirán coeficientes similares; en todo caso las diferencias serán producidas principalmente por el error experimental.

En los fluidos de menor viscosidad (3.04 y 4.29 mPa·s) se observó una notoria diferencia a velocidades superiores de 600 rpm: el MD produjo valores de  $k_La$  menores a los encontrados por el MDP en ambas sondas. En la Figura 26 (0.5 vvm) se muestra cómo las diferencias empiezan a aparecer a 700 rpm, velocidad a la que se le asignó el comienzo de la condición de circulación para 0.5 y 1.0 vvm (ver Figura 12). Las diferencias son mayores en la sonda inferior, lo que sugiere un reingreso importante de pequeñas burbujas con concentraciones de oxígeno en equilibrio con el líquido en las vecindades del impulsor. Esto cuestiona las aseveraciones propias del MD en relación con el cambio instantáneo de oxígeno en la fase gaseosa. Las diferencias de  $k_La$ , por el contrario, son mayores en la sonda superior a 2.0 vvm. Esto muestra que el aumento de la velocidad de aeración reduce el perfil de circulación de la fase gaseosa: una alta fracción de burbujas pequeñas quedarán retenidas en la parte superior del tanque cercana a la superficie del líquido (la condición de circulación no es tan evidente para 1.5 y 2.0 vvm según la Figura 12). En cualquiera de los dos casos es evidente que el MD es más sensible a la dinámica de la fase gaseosa cuando el tiempo de transferencia de masa llega a ser igual o menor al tiempo de sustitución de las mezclas gaseosas ( $N_2 \rightarrow$ aire), i.e. valores grandes de  $k_La$  (Heijnen et al. 1980). Aquí es preciso subrayar que, aunque los tiempos para alcanzar el estado estacionario fueron menores en el MD que en MDP, los coeficientes calculados por el primero no fueron forzosamente mayores que los determinados por el segundo. Pese a que el grado de subestimación usando el MDP fue menor que con el MD, sería prudente en futuros estudios referir los valores hallados con el MDP con algún método de balance para verificar el grado de desviación real, si es que existe, de dicho método. Además, es importante comprobar con un método estacionario que no exista, en efecto, una disminución de  $k_La$  en condiciones donde los tiempos de circulación de gas pudiesen ser mayores a los tiempos de transferencia de oxígeno (van't Riet y Sonsberg, 1992). Al respecto, Linek et al. (1989) reportaron que no existen diferencias de  $k_La$  determinado por el MDP y una variable del método del sulfito al incrementarse la velocidad de agitación (hasta 1050 rpm) en soluciones de sulfato de sodio 0.5 M en un tanque de 18.2 L.

El porcentaje de gas retenido en pequeñas burbujas no es un factor despreciable, no en vano Vasconcelos y Alves (1991) adjuntaron al título de su trabajo “el problema de retención del gas residual”. Galaction et al. (2004) hallaron que el aumento de la agitación redujo, en ciertos intervalos y dependiendo de la velocidad de aeración, el valor de  $k_La$  en caldos fermentativos. Los autores concluyeron que el aumento de la adsorción celular en burbujas con diámetros cada vez menores era la responsable de dicha disminución del coeficiente. Sin embargo, es difícil rechazar la posibilidad de que el aumento del porcentaje de gas retenido haya también influido en los valores de los coeficientes obtenidos. Estos autores trabajaron con caldos de fermentación para bacterias, levaduras y hongos y emplearon el método dinámico convencional para la determinación de  $k_La$ .

A parte de la condición de circulación de la fase gaseosa, la aeración superficial también presenta un efecto, quizás superior al primero, en los valores de  $k_La$ : al inicio del intercambio de gases en el MD parte del nitrógeno almacenado en el espacio entre la tapa del tanque y la superficie del líquido será introducido al mismo por efecto de la aeración

superficial. Este suministro extra de nitrógeno le resta lugar a la transferencia de oxígeno reduciendo así los valores de  $k_{La}$ . A modo de expresar el tiempo de residencia de la fase gaseosa en el espacio señalado, Kamen et al. (1995) propusieron el parámetro  $\theta$  definido como el volumen de gas almacenado sobre el nivel del líquido entre  $Q_G$ . En nuestro caso  $\theta$  toma valores entre 0.5 y 2.0 minutos para 2.0 y 0.5 vvm respectivamente.

Un fenómeno más se observó a velocidades menores de 500 rpm: con el aumento de la viscosidad y la velocidad de aeración, los valores de  $k_{La}$  obtenidos por el MD fueron haciéndose ligeramente mayores que los del MDP. Para la solución de 12.55 mPa·s el método dinámico convencional produjo valores 31% superiores a los determinados con el MDP. Este comportamiento se observa en ambas sondas, preferentemente a altas velocidades de aeración. La sobreestimación de  $k_{La}$  por el MD suponiendo un mezclado perfecto de ambas fases ya ha sido reportada por Linek et al. (1993a) en sistemas con múltiples impulsores. Los autores indicaron un ajuste inadecuado de los datos experimentales con las ecuaciones de balances de materia. La razón de la sobreestimación de  $k_{La}$  por el método dinámico convencional en viscosidades cada vez mayores se debe al aumento de los tiempos de absorción y desorción de los gases durante su intercambio a medida que el coeficiente de transferencia de masa,  $k_L$ , disminuye. Como consecuencia, los gradientes de concentración de oxígeno absorbido y nitrógeno desorbido no pueden ser modelados por la ecuación [3]. Por esta razón, las desviaciones del ajuste no lineal deberán ser mayores al disminuir el mezclado de las fases o la turbulencia del sistema, es decir; al disminuir el número de Reynolds. En la Figura 28 se muestran algunos ejemplos de ajustes no lineales a 100 rpm con sus respectivos valores  $\chi^2$ . Este valor es empleado por el programa *Origin* 3.0 como parámetro de ajuste y sólo es cero cuando los datos experimentales son iguales a los valores calculados. Por ejemplo, el ajuste presentado en la Figura 25 corresponde a un valor  $\chi^2$  de  $7.89 \times 10^{-6}$ .

La Figura 28 muestra cómo los valores experimentales se alejan del comportamiento descrito por la ecuación [3] al aumentar la viscosidad, i.e. el valor de  $\chi^2$  aumenta. El modelo de mezclado perfecto en ambas fases ya ha sido criticado en diversas publicaciones (Nishikawa y Nakamura, 1981; Nocentini et al., 1993; Gogate y Pandit, 1999). El modelo de flujo tapón, o en inglés, “Plug-flow”, en la fase gaseosa se apega más a las condiciones de mezclado y gradientes de concentración en soluciones de alta viscosidad. El modelo de flujo tapón precisa de un tratamiento matemático más complicado ya que requiere la solución de una ecuación diferencial parcial para describir los perfiles de concentración de oxígeno con respecto al tiempo y a la coordenada axial.

En la sección 6.4 se discutió cómo el aporte de la dinámica de la sonda en el valor de  $k_{La}$  puede ser despreciado en la solución con 12.55 mPa·s. Esto nos hace inferir que la ecuación [2] puede emplearse sin el auxilio de los parámetros correspondientes a las características transitorias de las sondas siempre que la dinámica de la fase gaseosa pueda ser despreciada. La Figura 29 muestra la solución de la ecuación [2] según Sobotka et al. (1982) para dos condiciones hidrodinámicas. El valor del coeficiente es igual a la pendiente de la curva al graficar los valores de  $\ln (M_f - M_i / M_f - M(t))$  contra el tiempo. Los valores de  $k_{La}$  se obtuvieron después de cierto tiempo de estabilizada la señal inicial (30 a 120 s).

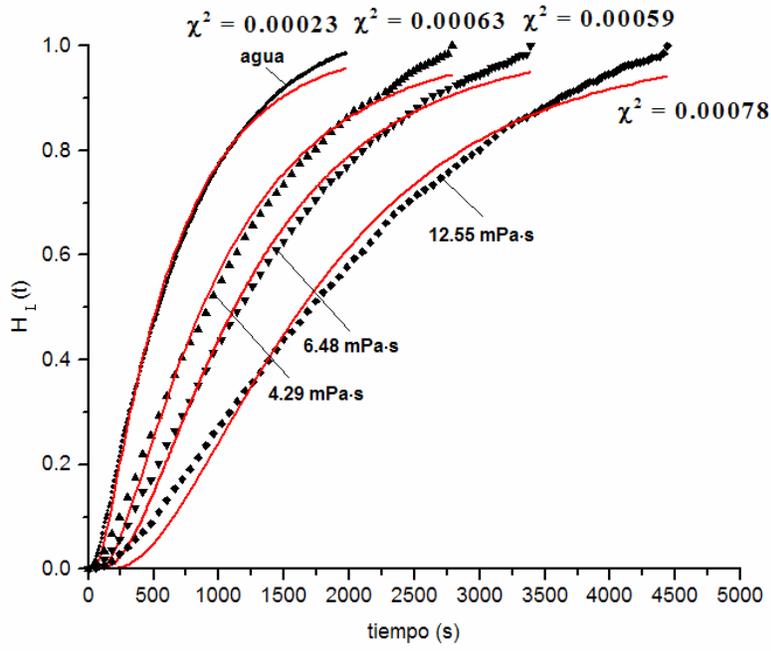


Figura 28. Ejemplos de ajustes no lineales de la ecuación [3] con los datos normalizados de oxígeno disuelto obtenidos por el MD con la sonda superior a 1.0 vvm y 100 rpm. Círculos: Agua; triángulos: 4.29 mPa.s, triángulos invertidos: 6.48 mPa.s, rombos: 12.55 mPa.s, líneas rojas continuas: Ajuste del modelo matemático.

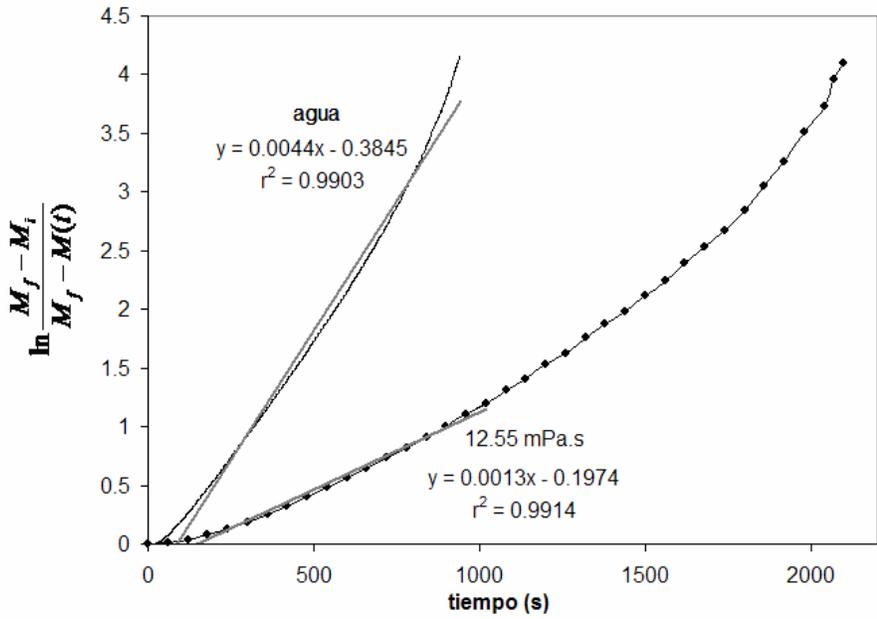


Figura 29. Solución por integración de la ecuación [2] para obtener los valores de  $k_{La}$  para agua y para la solución de 12.55 mPa.s a 1 vvm, 300 rpm en la sonda superior.

Como se observa, la solución de 12.55 mPa.s presenta una desviación considerable del comportamiento lineal esperado, es por ello que sólo se consideró la pendiente inicial del conjunto de datos registrados. Dicha desviación es mayor que aquella encontrada en agua, lo que significa que el decremento de la rapidez, disminución de  $k_L$ , de la absorción de oxígeno y desorción de nitrógeno crea un perfil de concentraciones, cambio no instantáneo de gases, que alteran las formas de las curvas obtenidas por el MD. Las pendientes iniciales, valores de  $k_L a$ , determinadas con el método convencional resultaron ser muy semejantes al  $k_L a$  hallado con el método dinámico de presión para la solución de 12.55 mPa.s (Cuadro 8). De la misma manera, el valor de  $k_L a$  calculado para el agua según la Figura 29 es muy similar al obtenido por el MDP (0.0044 s<sup>-1</sup> según el MD y 0.0038 s<sup>-1</sup> según el MDP).

Cuadro 8. Cálculo de  $k_L a$  por el método dinámico convencional empleando la ecuación [2] a 1.0 vvm para la solución de 12.55 mPa.s.

N (rpm)	$k_L a \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$			
	Sonda superior		Sonda inferior	
	<i>MDP</i>	<i>MD</i> (pendiente inicial)	<i>MDP</i>	<i>MD</i> (pendiente inicial)
100	0.58	0.50	0.59	0.50
200	0.85	0.80	0.89	0.80
300	1.27	1.30*	1.33	1.50
400	2.13	2.20	2.22	2.40
500	3.53	3.90	3.91	4.20
600	4.91	5.10	5.72	5.70

\* Calculo ejemplificado en la Figura 29 .

Cabe señalar que los parámetros de ajuste no tuvieron mejoras significativas al restringirse aún más las variaciones de las sondas en el estado estacionario final, es decir; tomando el promedio de los datos que variaran menos de 2%, en lugar de 2.5%, por espacio de cinco minutos para el método dinámico convencional (ver Metodología).

### 7.2 Comparación de los métodos dinámicos con ecuaciones empíricas para el cálculo del diámetro de burbuja, porcentaje de gas retenido y coeficiente de transferencia $k_L$

Diversos autores (Alves et al., 2002; Sardeing et al. 2006; Clarke et al. 2006) han expuesto las ventajas o necesidades de analizar el cambio de  $k_L a$  a partir de las variaciones individuales del coeficiente de transferencia,  $k_L$ , y el área interfacial por unidad de volumen,  $a$ . En el presente trabajo se calcularon valores de  $k_L a$  a partir de modelos empíricos que incluyen el porcentaje de gas retenido, el diámetro de burbuja y el coeficiente de transferencia de masa. La comparación de los coeficientes calculados con los coeficientes experimentales fue útil para caracterizar el comportamiento de las soluciones de glucosa. En principio se pensó que una correlación de  $k_L a$  como tal no funcionaría dada su limitada aplicación en sistemas donde difieren las propiedades fisicoquímicas de las soluciones. Por lo tanto, el trabajo se concentró en buscar la mejor combinación de ecuaciones existentes para  $k_L$ ,  $D_b$  y  $\Phi$ , ajustándose obviamente a las propiedades

fisicoquímicas e hidrodinámicas del sistema, que resultara en un  $k_L a$  cercano al experimental. También se incluyeron algunas correlaciones conocidas para el  $k_L a$ .

Ya que las ecuaciones empleadas para el Db (Calderbank, 1958) se basan en el balance de fuerzas superficiales con los esfuerzos de corte (Machon et al., 1997; Alves et al. 2002), no se tomaron en cuenta los valores correspondientes a 100 y 200 rpm, es decir; donde impera la hidrodinámica de una columna de burbujeo. Para efectos de poder comparar los  $k_L a$  calculados con los experimentales se utilizó el promedio de los datos registrados por ambas sondas. Los Cuadros 9 y 10 resumen todas las correlaciones empíricas empleadas; también se incluye un cuadro comparativo (Cuadro 11) de las condiciones experimentales llevadas a cabo por Calderbank (1958) y las empleadas en el presente trabajo. Los valores del coeficiente de difusión de oxígeno en las soluciones de glucosa se calcularon empleando la ecuación propuesta por Ju et al. (1988):

$$\log \frac{D_{AB\text{solución}}}{D_{AB\text{agua}}} = -0.725 \log \frac{\mu_{\text{solución}}}{\mu_{\text{agua}}} \quad [19]$$

Cuadro 9. Ecuaciones empíricas empleadas para el cálculo de  $k_L a$ .

	<b>Ecuación</b>	<b>Referencia</b>	<b>Ecuación</b>
Dispersiones coalescentes	$k_L a = 0.026 \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^{0.4} v_s^{0.5} (P_g/V_L \text{ en } W/m^3)$	van't Riet y Tramper (1991)	[20]
Dispersiones no-coalescentes	$k_L a = 0.002 \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^{0.7} v_s^{0.2} (P_g/V_L \text{ en } W/m^3)$	van't Riet y Tramper (1991)	[21]
Fluidos newtonianos	$k_L a D^2 / D_{AB} = 0.06 Re^{1.5} Fr^{0.19} Sc^{0.5} (\mu v_s / \sigma)^{0.6} (ND / v_s)^{0.32}$	Yagi y Yoshida (1975)	[22]

Cuadro 10. Ecuaciones empíricas empleadas para el cálculo del coeficiente de transferencia  $k_L$ , el porcentaje de gas retenido y el diámetro de burbuja.

	<b>Ecuación</b>	<b>Referencia</b>	<b>Ecuación</b>
área interfacial por unidad de volumen	$a = \frac{6\Phi}{Db}$		[23]
coeficiente de transferencia de masa	$k_L = 0.13 (P_{gv} v)^{1/4} Sc^{-2/3}$ burbujas pequeñas esféricas y rígidas	Kawase y Moo-Young, 1990	[24]
	$k_L = 0.13 (P_{gv} v)^{1/4} Sc^{-1/2}$ burbujas grandes con superficie móvil	Kawase y Moo-Young, 1990	[25]
<b>LÍQUIDOS PUROS</b>			
fracción de gas retenido $\Phi$	$\Phi = \left( \frac{v_s \Phi}{v_l} \right)^{1/2} + 0.000216 \frac{P_{gv}^{2/5} \rho^{3/5}}{\sigma^{3/5}} \left( \frac{v_s}{v_l} \right)^{1/2}$	Calderbank, 1958	[26]

	$\frac{\Phi}{1-\Phi} = 0.5 \frac{v_s^{2/3}}{(gDb)^{1/3}} \frac{\rho}{\rho - \rho_G}$	Kudrewiski y Rabe, 1986	[27]
diámetro de burbuja (Db)	$Db = 4.15 \frac{\sigma^{3/5}}{\rho^{3/5} P_{gv}^{2/5}} \Phi^{1/2} + 0.0009$	Calderbank, 1958	[28]

<b>SOLUCIONES</b>			
fracción de gas retenido $\Phi$	$\frac{\Phi}{1-\Phi} = 0.5 \frac{v_s^{2/3}}{(gDb)^{1/3}} \frac{\rho}{\rho - \rho_G}$	Kudrewiski y Rabe, 1986	
<i>soluciones no formadoras de espuma*</i>	$\Phi = 0.01 v_s^{-0.36} Q_G^{0.36} \mu^{-0.056} \left[ \left( \frac{P_g}{V_L} \right) + (\rho v_s g) + \frac{P_{EXP}}{V_L} \right]^{0.27}$ ( $P_g/V_L$ en $W/m^3$ )	Loiseau y Midoux, 1977	[29]
<i>soluciones formadoras de espuma</i>	$\Phi = 0.0052 v_s^{0.24} \left[ \left( \frac{P_g}{V_L} \right) + (\rho v_s g) + \frac{P_{EXP}}{V_L} \right]^{0.57}$ ( $P_g/V_L$ en $W/m^3$ )	Loiseau y Midoux, 1977	[30]
diámetro de burbuja (Db)	$Db = 2.25 \frac{\sigma^{3/5}}{\rho^{3/5} P_{gv}^{2/5}} \Phi^{0.4} \left( \frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.25}$ dispersiones de burbujas de gas en soluciones de electrolitos	Calderbank, 1958	[31]
	$Db = 1.9 \frac{\sigma^{3/5}}{\rho^{3/5} P_{gv}^{2/5}} \Phi^{0.65} \left( \frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.25}$ dispersiones de burbujas de gas en soluciones de alcoholes	Calderbank, 1958	[32]

\*también aplicable para agua y glicerol

$P_{EXP}$ , el poder de expansión isotérmica del gas, se obtuvo a partir de la siguiente ecuación (Loiseau y Midoux, 1977):

$$P_{EXP} = \frac{1000 \rho_G Q_G RT}{M_A \ln \left( \frac{P_{Sparger}}{P_T} \right)} \quad [33]$$

Cuadro 11. Cuadro comparativo entre las condiciones experimentales del presente trabajo y las reportadas por Calderbank (1958).

Variable	Calderbank	este trabajo
tensión superficial (mN/m)	21.7 a 73.5	73.66
densidad ( $kg/m^3$ )	790 a 1600	997 a 1188
viscosidad (mPa.s)	0.5 a 28	0.89 a 12.55
$P_g/V_L$ ( $kW/m^3$ )	0.263 a 5.27	0.03 a 2.58 (sin incluir 100 y 200 rpm)
$v_s$ (m/s)	0.003048 a 0.018	0.0018, 0.0035, 0.0053, 0.007

La Figura 30 muestra la relación de los coeficientes calculados y los determinados experimentalmente para agua, 3.04 y 12.55 mPa·s. La ecuación [20] de van't Riet para líquidos coalescentes sobreestimó ( $> 2$ ) los valores de  $k_L a$  tanto para agua como para las soluciones de 4.05 a 6.48 mPa·s, y fue seis veces mayor para la solución de 12.55 mPa·s. La ecuación [21] para fluidos no coalescentes produjo valores dos a seis veces mayores que los hallados experimentalmente.

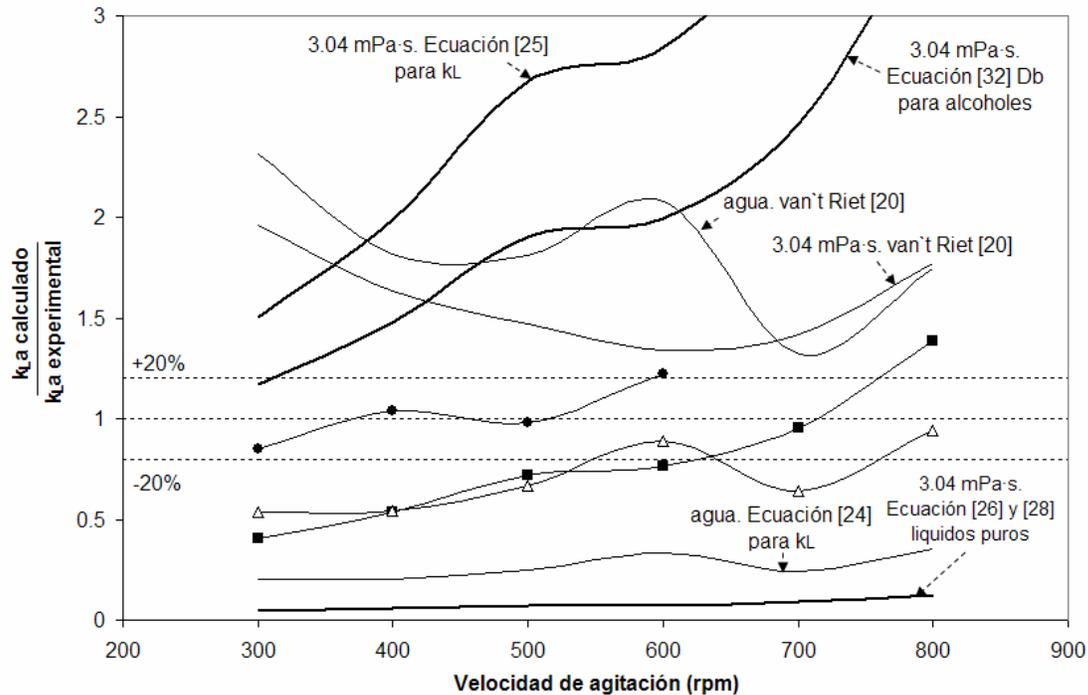


Figura 30. Comparación de los  $k_L a$  calculados con los experimentales determinados con el MDP a 1.0 vvm. Triángulos: Agua ( $k_L$  calculado con ecuación [25],  $\Phi$  con ecuación [26] y Db con ecuación [28]). Cuadros llenos: 3.04 mPa·s ( $k_L$  calculado con ecuación [24],  $\Phi$  con ecuación [27] y Db con ecuación [31]). Círculos: 12.55 mPa·s ( $k_L$  calculado con ecuación [24],  $\Phi$  con ecuación [27] y Db con ecuación [31]).

De igual forma, la ecuación de Yagi y Yoshida [22] proporcionó valores de  $k_L a$  al menos dos veces mayores que los determinados experimentalmente. A manera de ilustración, en la misma figura se muestran algunos resultados derivados del uso incorrecto de modelos para describir la transferencia de masa, a continuación se mencionan algunos ejemplos:

La ecuación [25] referida a la transferencia de masa en burbujas grandes con superficie móvil no describe satisfactoriamente los datos experimentales para las soluciones de glucosa. Tampoco resulta apropiado emplear las ecuaciones de líquidos puros [26] y [28] o la de Db referida a soluciones de alcoholes [32]. Esta última ecuación predice un diámetro de burbuja mucho más pequeño al tratarse de soluciones con propiedades tensoactivas (Alves et al. 2002). Para el caso del agua, los valores calculados difieren de los experimentales si se emplea la ecuación [24], i.e. burbujas pequeñas, esféricas y rígidas, en combinación con la ecuación [28] propuesta por Calderbank (1958).

El conjunto de ecuaciones que mejor describieron los perfiles de  $k_La$  en agua en función de las condiciones hidrodinámicas fueron: la ecuación [25] de  $k_L$  para burbujas grandes con superficie móvil, la ecuación [26] para  $\Phi$  y la ecuación [28] para  $Db$ , ambas propuesta por Calderbank (1958). En el caso de las soluciones de 3.04 a 12.55 mPa·s fueron la ecuación [24] referida a  $k_L$  para burbujas pequeñas, esféricas y rígidas, la ecuación [27] para  $\Phi$  y la ecuación [31] referida a  $Db$  para soluciones electrolíticas. Es interesante observar que aunque las soluciones electrolíticas no comparten las mismas propiedades fisicoquímicas que las soluciones de glucosa; la reducción de  $Db$  de estas últimas al aumentar la viscosidad puede modelarse con ecuaciones desarrolladas para las primeras. Esto nos hace sugerir que el  $Db$  resultante en soluciones con comportamiento no coalescentes es independiente de la etapa irrupcida en el mecanismo de coalescencia (Prince y Blanch, 1990). El  $Db$  final quedará definido entonces por las fuerzas de corte ejercidas por el impulsor.

La adecuación de los modelos matemáticos con los datos experimentales fue mayor en la solución más viscosa (12.55 mPa·s). La Figura 31 muestra la relación de los datos calculados y los experimentales para las soluciones de menor y mayor viscosidad determinados con ambos métodos dinámicos.

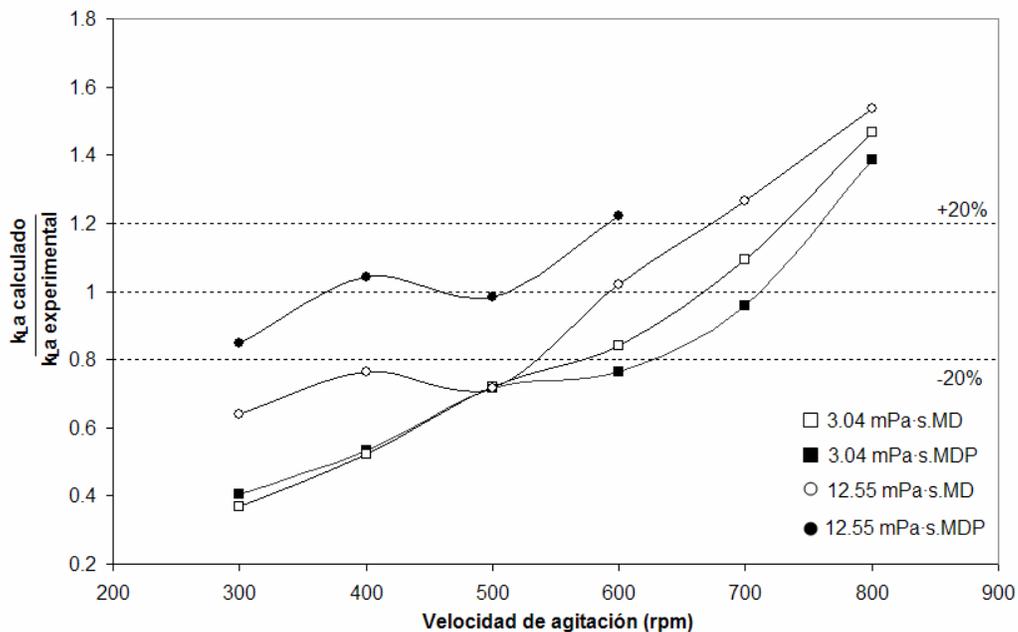


Figura 31. Comparación de los  $k_La$  calculados y experimentales determinados con ambos métodos dinámicos para las soluciones de 3.04 y 12.55 mPa·s a 1.0 vvm.

Existen varios motivos por los que la solución de 12.55 mPa·s se adecua mejor al conjunto de ecuaciones propuestas. Ya habíamos mencionado que el carácter no coalescente de las soluciones de glucosa aumenta al incrementarse la viscosidad del líquido. Alves et al. (2002) mencionaron que los modelos construidos con los principios de ruptura de burbuja en flujo turbulento son válidos cuando no hay coalescencia, aunque no existe un empleo totalmente restringido para fluidos que experimenten algo de ella. Por otra parte, es obvio que el modelo de  $k_L$  para burbujas esféricas y rígidas se adecue mejor al

aumentar la viscosidad por efecto de la reducción del diámetro de burbuja. Algunos autores (Motarjemi y Jameson, 1978, Figueredo y Calderbank, 1979) mencionan que inclusive las burbujas pequeñas presentan cierta movilidad y formas elipsoides, lo cual traería algunas desviaciones al modelo de la ecuación [24]. Cabe mencionar que ni la ecuación de Frössling para burbujas muy pequeñas ni la de Higbie para burbujas móviles producen valores del coeficiente de transferencia de masa cercanos a los obtenidos experimentalmente; dichas ecuaciones fueron empleadas en el trabajo de Motarjemi y Jameson, 1978. Todo esto indica que las soluciones entre 3.04 y 6.48 mPa·s producen  $Db$  intermedios entre líquidos puros coalescentes y soluciones no coalescentes como las electrolíticas, algo similar a lo descrito por Machon et al. (1997) para soluciones de alcoholes cuyo valor de tensión superficial no se aleja mucho al del agua pura.

Las Figuras 30 y 31 también revelan una mayor similitud en los valores,  $k_L a$  modelos /  $k_L a$  experimental  $\approx 1$ , a medida que se incrementa la velocidad de agitación, a excepción de la condición de circulación. Esto es evidente ya que los modelos de  $Db$  se desarrollaron a partir de la teoría de ruptura y la teoría de turbulencia isotrópica la cual se satisface cuando los números de Reynolds son suficientemente grandes (Kawase y Moo-Young, 1990). Es preciso indicar además que el límite inferior de la potencia disipada por unidad de volumen empleada en el presente trabajo fue menor que la empleada por Calderbank (Cuadro 11). Un comportamiento similar a la Figura 31 ocurrió para todas las demás velocidades de aeración excepto para 0.5 vvm. Esto coincide nuevamente con los intervalos de las variables empleadas en ambos trabajos (Cuadro 11).

En la Figura 31 observamos una sobreestimación de  $k_L a$  en el método dinámico convencional con respecto a los modelos matemáticos para la solución de 12.55 mPa·s por debajo de 500 rpm. El desplazamiento promedio es 32.3%, círculos vacíos en la Figura 31. Ya habíamos observado dicha sobreestimación al comparar los métodos dinámicos; esto nos reitera la ineficacia del método dinámico convencional al ser empleado en fluidos que no presenten una sustitución instantánea de la mezcla gaseosa.

La ecuación [29] para  $\Phi$  propuesta por Loiseau y Midoux (1977) también llevó a la obtención de  $k_L a$  cercanos a los experimentales. La figura 32 muestra de nuevo la relación de los  $k_L a$  calculados y los experimentales para las soluciones de 4.29 y 12.55 mPa·s. La gráfica muestra que dicha ecuación, formulada para soluciones no formadoras de espuma, funciona mejor en las soluciones de baja viscosidad, como en la de 4.29 mPa·s, que en la solución de mayor viscosidad, 12.55 mPa·s. Pese a que esta última presentó una considerable formación de espuma en comparación con las demás soluciones, la ecuación [30], formulada para soluciones formadoras de espuma, produjo valores muy por arriba de los experimentales. En la siguiente sección se emplearán los datos calculados de  $\Phi$  utilizando la ecuación [29] para las soluciones de baja viscosidad y la [27] para la de mayor viscosidad para el cálculo de  $a$ .

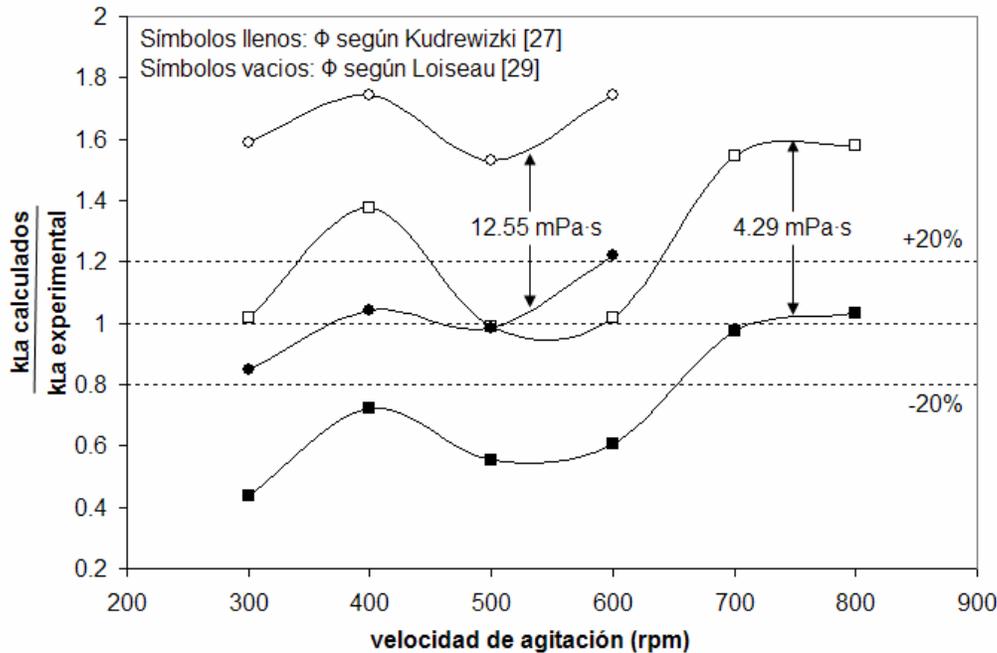


Figura 32. Comparación de los  $k_{La}$  calculados y los experimentales determinados con el MDP y dos modelos para el porcentaje de gas retenido a 1.0 vvm y viscosidades de 4.29 y 12.55 mPa·s.

### 7.3 Dependencia de $k_{La}$ en el diámetro de burbuja y en el coeficiente de transferencia de masa

Una vez definido el conjunto de ecuaciones que mejor describieron los valores experimentales del coeficiente volumétrico de transferencia, se realizó un análisis de la variación de  $k_{La}$  experimental con respecto a  $k_L$  y al área interfacial por unidad de volumen,  $a$ ; en función del parámetro  $L$  y el diámetro de burbuja, respectivamente. Dichos valores se muestran en la Figura 33 para agua y las soluciones de 3.04 y 12.55 mPa·s.

La gráfica fue trazada de tal manera que permita apreciar el efecto global del aumento de la viscosidad sobre  $k_{La}$ . Se eligió el parámetro  $L$  para correlacionar la variación de  $k_L$  ya que su valor refleja al mismo tiempo los cambios de permeabilidad de las soluciones a oxígeno y la intensidad de agitación (Figura 17). La Figura 33 se puede interpretar de la siguiente manera: en primera instancia el parámetro  $L$ , es decir, la resistencia de la película líquida, aumenta al incrementarse la viscosidad, hacia la derecha en el eje superior de las abscisas. Al mismo tiempo se inhibe la coalescencia reduciendo gradualmente el diámetro de burbuja, hacia la derecha en el eje inferior de las abscisas. Al trazarse los valores de  $k_L$  en función del parámetro  $L$  se observa cómo el primero disminuye de forma logarítmica en las soluciones de glucosa con respecto al agua. El decremento para la solución de 3.04 mPa·s es de un orden de magnitud, mientras que para la solución de 12.55 mPa·s es de dos ciclos logarítmicos.

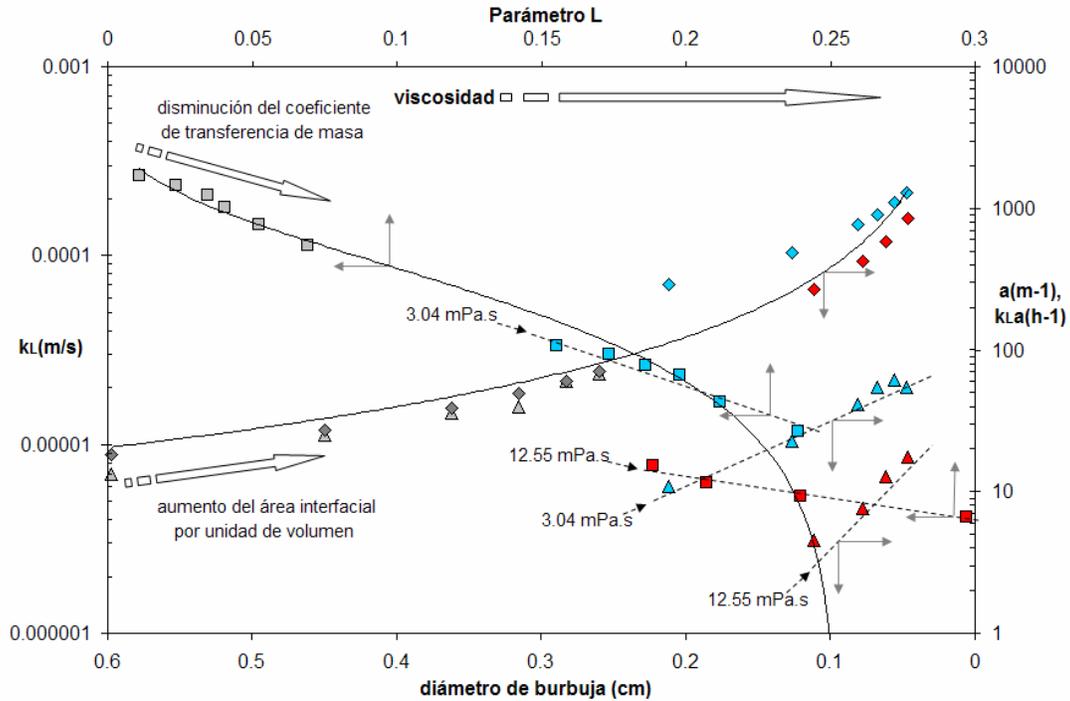


Figura 33. Variación de  $k_L$  y  $a$  calculados en función del parámetro  $L$  y diámetro de burbuja a 1vvm para la sonda inferior. Cuadros: coeficientes de transferencia de masa calculados,  $k_L$ , para agua (cuadros grises), 3.04 mPa·s (cuadros azules), 12.55 mPa·s (cuadros rojos); rombos: áreas interfaciales por unidad de volumen calculadas,  $a$ , para agua (rombos grises), 3.04 mPa·s (rombos azules), 12.55 mPa·s (rombos rojos); triángulos:  $k_L a$  experimentales para agua (triángulos grises), 3.04 mPa·s (triángulos azules), 12.55 mPa·s (triángulos rojos). Las líneas continuas marcan las dependencias de  $k_L$  con el parámetro  $L$  y de  $a$  con el  $D_b$ , la primera con una tendencia de tipo logarítmica ( $r^2=0.97$ ) y la segunda de tipo potencial ( $r^2=0.93$ ). Las líneas discontinuas solo ayudan a identificar los valores referentes al agua y a las soluciones de 3.04 y 12.55 mPa·s.

Por otro lado, la disminución del diámetro de burbuja y el aumento del porcentaje de gas retenido, no mostrado en la figura, hacen que aumente el área interfacial por unidad de volumen; sus valores se muestran a la derecha en el eje de las ordenadas. La disminución de  $k_L$ , junto con el incremento exponencial de  $a$ , hacen que el  $k_L a$  se incremente ligeramente en la solución con 3.04 mPa·s respecto al agua. El mismo mecanismo sucede para la solución de 12.55 mPa·s, sólo que en este caso el decremento de  $k_L$  es más abrupto que el incremento de  $a$ , resultando en un menor valor de  $k_L a$ . De esta manera, empleando las ecuaciones empíricas propuestas en la sección anterior, se puede explicar el aumento de  $k_L a$  en soluciones de glucosa con baja viscosidad.

Antes de pasar a la última sección de la discusión, recapitulemos el efecto global de las condiciones hidrodinámicas del sistema en los valores de  $k_L a$  encontrados en el presente trabajo. Tomando en cuenta todos los resultados hasta ahora presentados, se puede sugerir el siguiente escenario:

La disolución de glucosa en agua destilada reduce gradualmente la eficiencia de fusión de burbujas hasta condiciones enteramente no coalescentes. En este estadio ( $\approx 12$  mPa·s) la viscosidad de la solución no es lo suficientemente grande (como lo es a 107 mPa·s) como para reducir significativamente la ruptura de burbujas por parte del impulsor. La reducción del diámetro de burbuja lleva a una disminución de la velocidad de ascenso aumentando así la población de pequeñas burbujas retenidas en el líquido. El aumento de  $\Phi$  y la disminución de  $Db$  derivan en un aumento de  $k_L a$  respecto al agua. Al incrementarse la viscosidad más allá de 4.3 mPa·s la disminución del coeficiente de transferencia por efecto de la difusión y la solubilidad lleva a una reducción de  $k_L a$  respecto a líquidos puros. Al mismo tiempo que aumenta la viscosidad sucede una saturación de gas en el líquido: por arriba de 12 mPa·s el porcentaje de gas que ya no puede ser retenido en el seno del líquido se separa formando una capa espumosa por debajo del nivel inicial del líquido.

#### 7.4 Correlación empírica propuesta para el cálculo de $k_L a$

La ecuación [34] es comúnmente empleada para correlacionar los valores de  $k_L a$  con las condiciones hidrodinámicas del sistema. Sin embargo, ya se ha empezado a cuestionar su eficacia para relacionar el conjunto de datos obtenidos debido a la variación observada del coeficiente al aumentar la viscosidad.

$$k_L a = A \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^b v_s^c \mu^d \quad [34]$$

Por ello se consideró necesario proponer una ecuación similar que pudiera ajustarse a los perfiles de  $k_L a$  observados en el presente trabajo. Para dicho efecto se propuso integrar un término más a la ecuación original:

$$k_L a = A \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^b v_s^c \mu^d \left| \frac{\mu_{crit}}{\mu_{crit} - \mu} \right|^e \quad [35]$$

donde la potencia disipada está en  $W/m^3$ ,  $v_s$  en  $m/s$  y  $\mu$  en  $Pa \cdot s$ . El término  $\mu_{crit}$ , viscosidad crítica, se refiere al valor de la viscosidad para el cual el aumento del área interfacial por unidad de volumen,  $a$ , presenta un efecto máximo sobre el valor de  $k_L a$  antes de que este disminuya por efecto del coeficiente de transferencia,  $k_L$ . En términos más prácticos, es la viscosidad en donde se obtuvo el mayor valor de  $k_L a$ . De una manera puramente gráfica se asignó un valor  $\mu_{crit}$  de 3.67 mPa·s para la sonda superior y de 3.51 mPa·s para la sonda inferior. Estos valores coinciden aproximadamente con el promedio de las viscosidades para las cuales se observaron los valores más grandes de  $k_L a$ ; entre 3.04 y 4.29 mPa·s. Para encontrar los valores de los parámetros de las ecuaciones [34] y [35] se realizó primero una regresión lineal múltiple en el programa *Excel* de *Microsoft Office* (2003). Posteriormente estos datos se ingresaron como valores iniciales de iteración para realizar un ajuste no lineal múltiple en *SigmaPlot* v.5.0. Los Cuadros 12 y 13 incluyen los valores de los parámetros de dichas ecuaciones con sus respectivos coeficientes de ajuste ( $r^2$ ) para ambas sondas.

También se incluyen los parámetros calculados sin considerar los datos a 800 rpm; donde se observó una disminución de  $k_La$  en régimen turbulento y condición de circulación. Las correlaciones con mayor grado de ajuste, marcadas en los Cuadros con (\*) se muestran representadas gráficamente en las Figuras 34 y 35.

Cuadro 12. Parámetros de ajuste de las correlaciones empíricas de  $k_La$  con los datos experimentales determinados con el MDP en la sonda superior.

$r^2$	A	b	c	d	e
<b>Ecuación [34] todos los datos</b>					
0.8344	0.001591	0.4164	0.3661	-0.1929	
<b>Ecuación [35] todos los datos</b>					
0.9206	0.0007803	0.3979	0.3118	-0.2475	0.2448
<b>Ecuación [35] sin los datos a 800 rpm</b>					
0.9458*	0.0006045	0.4628	0.3353	-0.2435	0.2756

Cuadro 13. Parámetros de ajuste de las correlaciones empíricas de  $k_La$  con los datos experimentales determinados con el MDP en la sonda inferior.

$r^2$	A	b	c	d	e
<b>Ecuación [34] todos los datos</b>					
0.8126	0.0023	0.4826	0.4147	-0.1438	
<b>Ecuación [35] todos los datos</b>					
0.9344	0.0014	0.4513	0.3693	-0.1801	0.2846
<b>Ecuación [35] sin los datos a 800 rpm</b>					
0.9423*	0.000922	0.5244	0.3907	-0.1896	0.2987

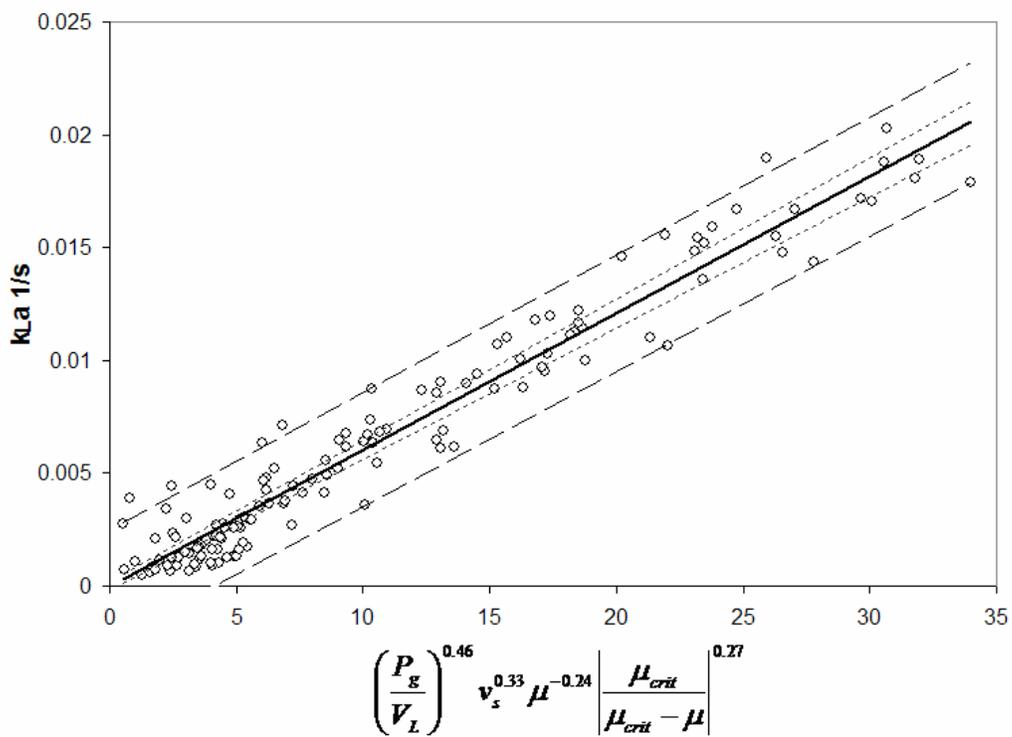


Figura 34. Ajuste de las condiciones hidrodinámicas según la ecuación [35] a los datos experimentales de  $k_La$  obtenidos por el MDP en la sonda superior. Líneas punteadas: intervalo de confianza de 95%, líneas segmentadas: intervalo de predicción de 95%.

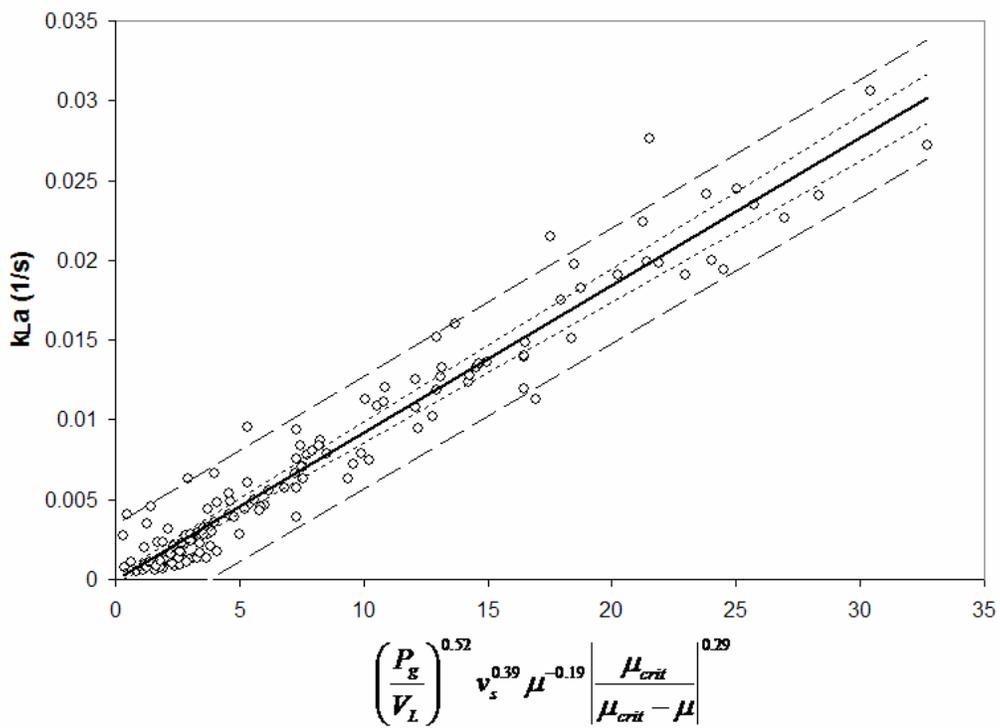


Figura 35. Ajuste de las condiciones hidrodinámicas según la ecuación [35] a los datos experimentales de  $k_L a$  obtenidos por el MDP en la sonda inferior. Líneas punteadas: intervalo de confianza de 95%, líneas segmentadas: intervalo de predicción de 95%.

Como se puede ver, hubo un aumento considerable en el grado de ajuste con la ecuación [35] con respecto a la correlación original [34]. El coeficiente de ajuste no mejoró en esta última aún descartando los datos a 800 rpm. Por otro lado, los datos de las soluciones de glucosa, sin considerar el agua, pueden ser modelados indistintamente con las ecuaciones [34] y [35] sin considerar en esta última el valor  $\mu^d$ . El Cuadro 14 muestra el estadístico *t-student* como una prueba de significación. El valor crítico de *t* para 131 grados de libertad (136 datos - 4 parámetros de dependencia - 1) con 95% de confianza es de 1.978. El valor de *t* para cada parámetro se determina dividiendo su valor absoluto entre su respectivo error estándar, ambos obtenidos por la regresión lineal múltiple.

Cuadro 14. Valores *t-student* de los parámetros de la ecuación [35].

	$P_g/V_L$	$v_s$	$\mu$	$ \mu_{crit}/\mu_{crit} - \mu $
	b	c	d	e
Sonda superior	20.23	6.5	6.73	6.03
Sonda inferior	21.17	6.67	5.5	6.99

Todos los valores *t* de los parámetros son mayores que el valor crítico, lo que significa que podemos afirmar con 95% de confianza que la dependencia de  $k_{La}$  con los parámetros de ajuste no provino de eventos aleatorios (Caulcutt y Boddy, 1983). El parámetro de la potencia disipada por unidad de volumen presenta el mayor grado de significación, propio de un tanque agitado. Todos los demás parámetros tienen grados de significación equivalentes, incluyendo el nuevo término introducido en la ecuación [34]. Vale la pena mencionar que el valor de los exponentes de  $P_g/V_L$  (0.46 y 0.52) y de  $v_s$  (0.33 y 0.39) no coinciden plenamente con la ecuación [20] para dispersiones coalescentes ni con la ecuación [21] para no coalescentes propuestas por van't Riet y Tramper (1991). También se evaluó otro tipo de ajustes no lineales (Linek et al., 1987; Linek et al., 1988) donde el término  $\mu^d$  de la ecuación [34] es sustituido por  $(\rho^{0.367} \cdot D_{AB}^{0.5} \cdot \sigma^{-0.6} \cdot \mu^{-1/6})$ . En este caso, el coeficiente de ajuste,  $r^2$ , no mejoró con respecto a la ecuación original [34].

Como complemento se calcularon los parámetros de las propiedades hidrodinámicas utilizando solamente los datos de agua destilada, sin tomar en cuenta la viscosidad. Las ecuaciones resultantes son las siguientes:

$$k_L a = 0.0174 \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^{0.39} v_s^{0.54} \quad \text{para la sonda superior} \quad [36]$$

$$k_L a = 0.0185 \left( \frac{P_g}{V_L} \right)^{0.43} v_s^{0.576} \quad \text{para la sonda inferior} \quad [37]$$

Como se observa, los parámetros de dichas ecuaciones determinados con el método dinámico de presión en agua coinciden bastante bien con los parámetros de la ecuación [20] para dispersiones coalescentes según van't Riet y Tramper (1991).

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se estudió la aplicabilidad del método dinámico de presión en términos de su desempeño bajo distintas condiciones hidrodinámicas, calidad de las señales emitidas por las sondas y mediante la comparación de los valores de  $k_{La}$  hallados con otro método dinámico y algunas correlaciones empíricas. En respuesta a la hipótesis y a los objetivos del trabajo las principales conclusiones son:

- El MDP es aplicable bajo los regímenes de transición y turbulencia y en todas las condiciones de la dispersión siempre y cuando: (i) el porcentaje de gas no supere la capacidad de retención del sistema, (ii) la columna de espuma no llene completamente el espacio sobre la superficie del líquido y la tapa del contenedor, y (iii) no haya impedimentos para que se alcance el estado estacionario en la concentración de oxígeno disuelto. Este último evento sucede con mayor frecuencia en regiones cercanas a la superficie del líquido como consecuencia de las diferentes presiones parciales de oxígeno halladas en las burbujas individuales.
- No se observó el mismo patrón de ocurrencia de señales distorsionadas reportadas por Carbajal y Tecante (2004) para fluidos newtonianos contenidos en un tanque equipado con un impulsor helicoidal. No obstante, sí se encontraron ciertas señales irregulares en las soluciones con altos  $k_{La}$  (3.04 y 4.29 mPa·s). Pese a que dichas distorsiones no afectaron significativamente los valores del coeficiente, el hecho recalca la importancia de elegir aquellas sondas que presenten menores distorsiones al aumento de presión.
- La condición de circulación de burbujas pequeñas y la presencia de aeración superficial (600 a 700 rpm) provocaron diferencias entre los valores de  $k_{La}$  hallados por el MD y el MDP en aquellas soluciones con altos valores del coeficiente. Para todas las demás velocidades, las diferencias entre ambos métodos no fue mayor al 20%. Por otro lado, se notó una creciente desviación de los datos experimentales a la ecuación de ajuste [3] para el MD a medida que disminuyó  $k_L$  por efecto de la viscosidad.
- Se analizó la influencia de las resistencias de las sondas de oxígeno en los valores de  $k_{La}$ . Las mediciones corroboraron la creciente influencia de las características transitorias de las sondas en los valores del coeficiente a medida que disminuyeron las diferencias de ambas constantes temporales;  $1/k_{La}$  y  $bH_L$ .

En cuanto al análisis de las características de transferencia de masa encontradas en los fluidos trabajados, se incluyen las siguientes conclusiones y perspectivas:

- La ejecución del método dinámico de presión no se vio afectada por la formación de espuma en las soluciones menos viscosas (3.04, 4.29 y 6.48 mPa·s). Tampoco se observó un excesivo crecimiento de la columna de espuma sobre el nivel del líquido en las soluciones de 3.04 y 4.29 mPa·s. Esta última cualidad hace innecesaria la adición de antiespumante en soluciones hechas únicamente con solutos hidrofílicos que no son adsorbidos en la superficie del líquido o en la interfase de las burbujas.
- Se logró caracterizar las soluciones de glucosa trabajadas gracias al análisis de los valores de  $k_{La}$  locales y a la comparación de los valores promediados del coeficiente

con algunos modelos matemáticos disponibles en la literatura. Los fluidos con 3.04 a 6.48 mPa·s se calificaron como soluciones parcialmente coalescentes. La solución de 12.55 mPa·s presentó un mejor ajuste a la ecuación de Db para soluciones electrolíticas, no coalescentes, propuesta por Calderbank (1958). El aspecto de las fases de esta última sugiere que el volumen de gas introducido se halló dentro de los límites de retención del sistema.

- El aumento de  $k_L a$  en ciertos intervalos de viscosidad respecto al agua fue posible gracias al incremento del área interfacial por unidad de volumen. Dicho fenómeno se pudo explicar dentro del entorno predecible por los modelos matemáticos elegidos para el Db,  $\Phi$  y el coeficiente de transferencia  $k_L$ . De manera especial, el parámetro L fue útil para correlacionar los valores calculados de  $k_L$ .
- Para efectos de correlacionar los perfiles de  $k_L a$  experimentales con las condiciones hidrodinámicas del sistema, el término  $\mu_{crit}$  fue propuesto e incluido en la ecuación empírica de dicho coeficiente. Sería recomendable profundizar en la importancia de dicha variable ya que hace alusión a los cambios de las características de transferencia de masa a bajas viscosidades. Para ello sería pertinente determinar con mayor exactitud la  $\mu_{crit}$  no sólo en soluciones de glucosa, sino también en otros fluidos newtonianos formadores o no de espuma contenidos en tanques con distintas geometrías, tipos y número de impulsores. La ecuación propuesta [35] debe ser igualmente modificada para que funcione de manera continua y no discretamente en el límite cuando  $\mu \rightarrow \mu_{crit}$ .

Por ahora se puede afirmar que el MDP es menos proclive a emitir falsos valores de  $k_L a$  que el MD al establecerse la condición de circulación de la fase gaseosa junto con aeración superficial o al aumentar la viscosidad de la fase líquida. En virtud de esto, el siguiente paso es validar el método con el de balance de oxígeno en procesos donde exista un consumo del mismo bajo distintas condiciones de la dispersión. En el futuro, el MDP podría encontrar un nicho de oportunidad en tanques a escala laboratorio, planta piloto e industrial donde no se justifique la adquisición de un analizador de gases. Estos últimos son muy empleados en la industria bioquímica ya que además de proporcionar datos para evaluar el  $k_L a$ , sirven para deducir el desempeño metabólico del biocatalizador. En particular, el MDP podría emplearse en tanques que no superen los 4 m de altura, unos 50,000 L de capacidad, en procesos químicos como el blanqueo de papel, refinamiento del petróleo y en toda operación donde se efectúe una reacción de oxidación.

## REFERENCIAS

- Alves, S.S., Maia, C.I., Vasconcelos, J.M.T., Serralheiro, A.J. (2002). Bubble size in aerated stirred tanks. *Chem. Eng. J.*, **89**, 109-117.
- André, G., Moo-Young, M., Robinson, C.W. (1981). Improved method for the dynamic measurement of mass transfer coefficient for application to solid-substrate fermentation. *Biotech. Bioeng.*, **23**, 1611-1622.
- Andrews, G.F., Fonta, J.P., Marrota, E., Stroeve, P. (1984). The effects of cells on oxygen transfer coefficients I: Cell accumulation around bubbles. *Chem. Eng. J.*, **29**, B39-B46.
- Bhavaraju, S.M., Russel, T.W.F., Blanch, H.W. (1978). The design of gas sparged devices for viscous liquid systems. *A.I.Ch.E.*, **24**, (3), 454-466.
- Blanch, H.W., Clark, D.S. (1997). *Biochemical Engineering*. Marcel Dekker, EUA. Capítulo 5, 343-452.
- Bombač, A., Žun, I. (2006). Individual impeller flooding in aerated vessel stirred by multiple-Rushton impellers. *Chem. Eng. J.*, **116**, 85-95.
- Calderbank., P.H. (1958). Physical rate processes in industrial fermentation. Part I: the interfacial area in gas-liquid contacting with mechanical agitation, *Trans. Ins. Chem. Eng.* **36**, (6), 443-463.
- Carbajal R.I., Tecante A. (2004). On the applicability of the dynamic pressure step method for  $k_{La}$  determination in stirred Newtonian and non-Newtonian fluids, culture media and fermentation broths. *Biochem. Eng. J.*, **18**, 185-192.
- Caulcutt, R., Boddy, R. (1983). *Statistics for Analytical Chemists*. Chapman and Hall, Gran Bretaña. Capítulo 4, 33-46.
- Chapman C.M., Nienow A.W., Cooke M., Middleton J.C. (1983). Particle-gas-liquid mixing in stirred vessels, Part II: Gas-liquid mixing. *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, 82-95.
- Chora, A.R. (2000). Transferencia de masa gas-líquido y consumo de potencia en fluidos newtonianos agitados con un impulsor mixto turbina de disco y hojas planas rectas-listón helicoidal. Tesis. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, México.
- Clarke, K.G., Williams, P.C., Smith, M.S., Harrison, S.T.L. (2006). Enhancement and repression of the volumetric oxygen transfer coefficient through hydrocarbon addition and its influence on oxygen transfer rate in stirred tank bioreactors. *Biochem. Eng. J.*, **28**, 237-242.
- Coulaloglou, C.A., Tavlarides, L.L. (1977). Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1289-1297.

- Dawson, M. (1992). The influence of agitator type on fluid dynamics in oxygen mass transfer in a pilot scale mixing vessel. Ph.D. Tesis, University of Birmingham, citado por Nocentini M., Fajner D., Pasquali G., Magelli F. (1993).
- Denis, A., Thibault, J., Leduy, A. (1990). On the methods for the determination of the oxygen transfer coefficient in mechanically agitated vessels. *Chem. Eng. Comm.*, **94**, 35-51.
- Dickey, D.S. Turbine agitated gas dispersion: power, flooding and hold-up en “Advances in Biotechnology” (1981). Moo-Young M., Robinson C.W., Vezina C. (ed.), p. 483-488, Pergamon Press.
- Dunn, I.J., Einsele, A.J. (1975). Oxygen transfer coefficients by the dynamic method, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 707-720.
- Figueiredo, M., Calderbank, P.H. (1979). The scale-up of aerated mixing vessels for specified oxygen dissolution rates. *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1333-1338.
- Gade, P.A., Andersen, H., Nielsen, J., Villadsen, J. (1994). A novel technique based on  $^{85}\text{Kr}$  for quantification of gas-liquid mass transfer in bioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, (6), 803-810.
- Galaction, A.-I., Cascaval, D., Oniscu, C., Turnea, M. (2004). Prediction of oxygen mass transfer coefficients in stirred bioreactors for bacteria, yeast and fungus broths. *Biochem. Eng. J.*, **20**, 85-94.
- Geankoplis, C.J. (1998) Procesos de transporte y operaciones unitarias, 3ª edición, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México. Capítulo 3, 130-240.
- Gogate, R. P., Pandit A.B. (1999). Survey of measurement techniques for gas – liquid mass transfer coefficient in bioreactors. *Biochem. Eng. J.*, **4**, 7-15.
- Harnby, N., Edwards, M., Nienow, W. (1985). Mixing in the process industries, Butterworth and Co., Reino Unido, citado por Chora, A.R. (2000).
- Heijnen, J.J., van't Riet, K., Wolthuis, A.J. (1980). Influence of very small bubbles on the dynamic  $k_{La}$  measurement in viscous gas-liquid systems. *Biotech. Bioeng.*, **22**, 1945-1956.
- Hosobuchi, M., Yoshikawa, H. Scale-up of microbial en “Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology” (1999). Demain, A.L., Davies, J.E. (ed.), p. 236, 2ª edición, American Society for Microbiology, Washinton, D.C.
- Imai, Y., Takei, H., Matsumura, H.A. (1987). Simple  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  feeding method for  $k_{La}$  measurement in large-scale fermentors. *Biotech. Bioeng.*, **24**, 982-993.

- Ju L.K., Ho C.S., Baddour R.F. (1988). Simultaneous measurements of oxygen diffusion coefficients and solubilities in fermentation media with polarographic oxygen electrodes. *Biotech. Bioeng.*, **31**, 995-1005.
- Kamen, A.A., Garnier, A., André, G., Archambault, J., Chavarie, C. (1995). Determination of mass transfer parameters in surface aerated bioreactors with bubble entrainment. *Chem. Eng. J.*, **59**, 187-193.
- Kawase, Y., Moo-Young, M. (1987). Influence of very small bubble on  $k_La$  measurement in viscous microbiological cultures. *Biotech. Bioeng.*, **30**, 345-347.
- Kawase, Y., Moo-Young, M. (1990). Mathematical Models for Design of Bioreactors: Application of Kolmogoroff's Theory of Isotropic Turbulence. *Chem. Eng. J.*, **43**, B19-B41.
- Kenny, O.-O., Doig, S.D., Ward, J.M., Baganz, F. (2005). A novel method for the measurement of oxygen mass transfer rates in small-scale vessels. *Biochem. Eng. J.*, **25**, 63-68.
- Kudrewizki, F., Rabe, P. (1986). Model of the dissipation of mechanical energy in gassed stirred tanks. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, (9), 2247-2252.
- Laakkonen, M., Moilanen, P., Aittamaa, J. (2005). Local bubble size distribution in agitated vessels. *Chem. Eng. J.*, **106**, 133-143.
- Laakkonen, M., Alopaeus, V., Aittamaa, J. (2006). Validation of bubble breakage, coalescence and mass transfer models for gas-liquid dispersion in agitated vessel. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 218-228.
- Levine, I.N. (1996). Fisicoquímica, Vol I, 4ª edición, McGraw Hill, Madrid. Capítulo 13, 379-403.
- Linek, V., Vacek, V., Beneš, P. (1987). A Critical Review and Experimental Verification of the Correct Use of the Dynamic Method for the Determination of Oxygen Transfer in Aerated Agitated Vessels to Water, Electrolyte Solutions and Viscous Liquids. *Chem. Eng. J.*, **34**, 11-34.
- Linek, V., Vacek, V., Sinkule, J., Beneš, P. (1988a). Measurement of oxygen by membrane-covered probes, Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra. Capítulo 3, 27-69, Capítulo 6, 101-161, Capítulo 8, 183-200, Capítulo 9, 202-285.
- Linek, V., Beneš, P. Vacek, V. (1988b). Dynamic Pressure Method for  $k_La$  Measurement in Large – Scale Bioreactors. *Biotech. Bioeng.*, **33**, 1406-1412.
- Linek, V., Beneš, P., Holeček, O. (1988c). Correlation for volumetric mass transfer coefficient in mechanically agitated aerated vessel for oxygen absorption in aqueous electrolyte solutions. *Biotech. Bioeng.*, **32**, 482-490.

- Linek, V., Vacek, V., Beneš, P., Sinkule, J. (1989). Transient Characteristics of Oxygen Probes with Significant Liquid Film Effects. *Biotech. Bioeng.*, **33**, 39-48.
- Linek, V., Moucha, T., Doušová, M., Sinkule, J. (1993a). Measurement of  $k_La$  by Dynamic Pressure Method in Pilot-Plant Fermentor. *Biotech. Bioeng.*, **43**, 477-482.
- Linek, V., Beneš, P., Sinkule, J., Moucha, T. (1993b). Non-ideal Pressure Step Method for  $k_La$  Measurement. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, (9), 1593-1599.
- Loiseau, B., Midoux, N. (1977). Some hydrodynamics and power input data in mechanically agitated gas-liquid contactors. *A.I.Ch.E.*, **23**, (6), 931-935.
- Machon, V., Pacek, A.W., Nienow, A.W. (1997). Bubble sizes in electrolyte and alcohol solutions in a turbulent stirred vessel. *Trans. Ins. Chem. Eng.*, **75**, Parte A, 339-348.
- Motarjemi, M., Jameson, G.J. (1978). Mass transfer from very small bubble-The optimum bubble size for aeration. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1415-1423.
- Noui-Mehidi, M.N., Wu, J. (2006). Dynamical analysis of gas fluctuations in an aerated vessel. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3140-3148.
- Nienow, A.W., Elson, T.P. (1988). Aspects of mixing in theologically complex fluids. *Chem. Eng. Res. Des.*, **66**, 5-15.
- Nienow, A.W. (1990). Gas dispersion performance in fermented operation. *Chem. Eng. Prog.* febrero, 61-71.
- Nishikawa, M., Nakamura, M., Yagi, H., Hashimoto, K. (1981). Gas absorption in aerated mixing vessels, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, (3), 219-226.
- Nocentini M., Fajner D., Pasquali G., Magelli F. (1993). Gas-liquid mass transfer and holdup in vessels stirred with multiple Rushton turbines: water and water-glycerol solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 19-26.
- Oldshue J.Y. (1983). Mixing Fundamentals and Equipment. *Chem. Eng.*, **13**, 83-108.
- Peppler, H.J., Perlman, D. (1979). Microbial Technology, 2<sup>a</sup> edición, Academic Press, EUA. Capítulo 4, 104-125.
- Prince, M.J., Blanch, H.W. (1990). Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns. *A.I.Ch.E.*, **36**, (10), 1485-1497.
- Rols, J.L., Condoret, J.S., Fonade, C., Goma G. (1990). Mechanism of enhanced oxygen transfer in fermentation using emulsified oxygen-vectors. *Biotech. Bioeng.*, **35**, 427-435.

- Sardeing, R., Painmanakul, P., Hébrard, G. (2006). Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems: A first step to modeling. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 6249-6260.
- Shäfer, M., Wächter, P., Durst, F. Experimental investigation of local bubble size distribution in stirred vessels using phase Doppler anemometry en “Proceedings of the 10th European Conference on Mixing” (2000). van den Akker H.E.A., J.J. Derksen (ed.), p. 205-212, Elsevier, Delft, Holanda.
- Sobotka, M., Prokop, A., Dunn, I.J., Einsele, A. (1982). Review of methods for the measurement of oxygen transfer in microbial systems. *Annual Reports on Fermentation Processes*, **5**, 127-204.
- Solomon, J., Nienow, A.W., Pace, G.W. Non-Newtonian fluid aeration: Power and Hold-up en “Advances in Biotechnology” (1981). Moo-Young G.E., Robinson C.W., Vezina C. (ed.), p. 503-509, (1), Pergamon Press.
- Sonnleinter, B. Instrumentation of small-scale bioreactors en “Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology” (1999). Demain, A.L., Davies, J.E. (ed.), p.221, 2<sup>o</sup> edición, American Society for Microbiology, Washinton, D.C.
- Stanbury, P.F., Whitaker, A., Hall, S.J. (1995). *Principles of Fermentation Technology*. 2<sup>a</sup> edición, Pergamon Press, Elsevier Science, Gran Bretaña. Capítulo 9, 243-275.
- Tatterson, G.B. (1991). *Fluid Mixing and Gas dispersion in agitated tanks*. McGraw-Hill, N.Y., citado por Palomares, L.A., Ramírez, O.T. Bioreactor Scale-down en “The Encyclopedia of Cell Technology” (2000). Spier, R.E. (ed.), p.174-183, The Wiley Biotechnology Series, Vol. 1, John Wiley & Sons.
- Tatterson, G.B. (1994). *Scale-up and design of industrial Mixing Processes*. McGraw Hill, EUA, citado por Chora, A.R. (2000).
- Therning, P., Rasmuson, A. (2006). Mass transfer measurement in a non-isothermal bubble column using uncatalyzed oxidation of sulphite to sulphate. *Chem. Eng. J.*, **116**, 97-103.
- Thomas, C.R. (1990). Problems of shear in biotechnology en “Chemical Engineering Problems in Biotechnology” (1990). Winkler, M.R. (ed.), p. 23-93, Elsevier, Londres.
- Tuffile, C., Pinho, F. (1970). Determination of Oxygen Transfer Coefficients in Viscous Streptomycete Fermentations. *Biotech. Bioeng.*, **12**, 849-871.
- Van't Riet, K., Tramper, J. (1991). *Basic Bioreactor Design*. Marcel Dekker, Inc, EUA. Capítulo 11, 236-273.
- Van't Riet, K., Sonsberg, V. Foaming, mass transfer and mixing: Interrelations in large scale fermentations en “Harnessing Biotechnology for the 21st Century” (1992). Ladish, M.R., Rose A. (ed.), p. 189-192, American Chemical Society, Washinton, D.C.

- Vasconcelos, J.M.T., Alves, S.S. (1991). Direct dynamic  $k_La$  measurement in viscous fermentation broths – the residual hold-up problem. *Chem. Eng. J.*, **47**, B35-B44.
- Yagi, H., Yoshida, F. (1975). Gas absorption by Newtonian and Non-newtonian fluids in sparged agitated vessels. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 488-493.
- Zlokarnik, M. (1978). Sorption characteristics for gas-liquid contacting in mixing vessels. *Adv. Biochem. Eng.*, **8**, 133-151.

## ANEXO

### Determinación de $k_L a$ por el método dinámico de presión

Con las lecturas de las sondas de oxígeno se calcula la señal normalizada  $H_L(t)$  :

$$H_L(t) = \frac{M(t) - M_i}{M_f - M_i} \quad [1A]$$

donde  $M(t)$  es la señal instantánea de la sonda de oxígeno,  $M_i$  y  $M_f$  es la señal inicial y final de la sonda de oxígeno en el estado estacionario, respectivamente. De igual manera se calculan los valores normalizados de presión obtenidos por el transductor de presión:

$$P_{Norm} = \frac{P_T(t) - P_{Ti}}{P_{Tf} - P_{Ti}} \quad [2A]$$

donde  $P_T(t)$  es la presión instantánea,  $P_{Ti}$  es la presión inicial y  $P_{Tf}$  es la presión final. Como se ilustra en la Figura 1A, con los valores normalizados se construye una gráfica contra el tiempo y se calcula el área entre las curvas. Este procedimiento se denomina método de los momentos y es una opción para integrar ecuaciones diferenciales cuando su solución analítica para generar modelos de regresión es complicada. Para el cálculo de  $k_L a$  se emplea la siguiente ecuación:

$$k_L a = \frac{1}{(b_G - b_L) - bH_L} \quad [3A]$$

donde  $b_G - b_L$  representa el área entre las curvas normalizadas de los cambios de presión y las lecturas de oxígeno disuelto en la fase líquida. El término  $bH_L$  de la ecuación [3A] es el momento de las características transitorias de la sonda de oxígeno en la fase líquida que se puede calcular a partir de (Linek et al., 1993b):

$$bH_L = A \left[ \frac{1+L}{(1+L_1)^2} \right] \left[ \frac{1+3L_1}{6k_{m1}} \right] + (1-A) \left[ \frac{1+L}{(1+L_2)^2} \right] \left[ \frac{1+3L_2}{6k_{m2}} \right] \quad [4A]$$

El parámetro  $L$  se calcula con la ecuación [18]. Los parámetros  $A$ ,  $k_{m1}$  y  $k_{m2}$  se obtienen a partir de la regresión no lineal de la siguiente ecuación según los datos experimentales obtenidos por el intercambio de gases en ausencia de película líquida (Linek et al, 1989):

$$H_G(t) = 1 + 2A \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-\pi^2 n^2 k_{m1} t) + 2(1-A) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-\pi^2 n^2 k_{m2} t) \quad [5A]$$

En términos prácticos, los valores de  $A$ ,  $k_{m1}$  y  $k_{m2}$  se pueden obtener a partir del promedio de los parámetros de ajuste para  $n = 27$  y  $n = 28$ , por arriba de estos valores de  $n$  los datos no varían significativamente. El promedio es en razón de que el valor real de las constantes cuando  $n \rightarrow \infty$  se puede aproximar tomando valores entre números nones y pares para  $n$ .  $H_G(t)$  es la respuesta experimental normalizada de la sonda en la fase gaseosa con respecto al tiempo. La resistencia de la película líquida a la transferencia de oxígeno en la primera y segunda región,  $L_1$  y  $L_2$ ; se calculan con base en los coeficientes encontrados en la fase gaseosa, esto es, en ausencia de película líquida considerando la resistencia de la membrana en la primera y segunda región,  $k_{m1}$  y  $k_{m2}$ :

$$L_2 = L_1 \left( \frac{k_{m2}}{k_{m1}} \right)^{1/2} \quad [6A]$$

$$\frac{1}{1+L} = \frac{A}{1+L_1} + \frac{1-A}{1+L_1 \left( \frac{k_{m2}}{k_{m1}} \right)^{1/2}} \quad [7A]$$

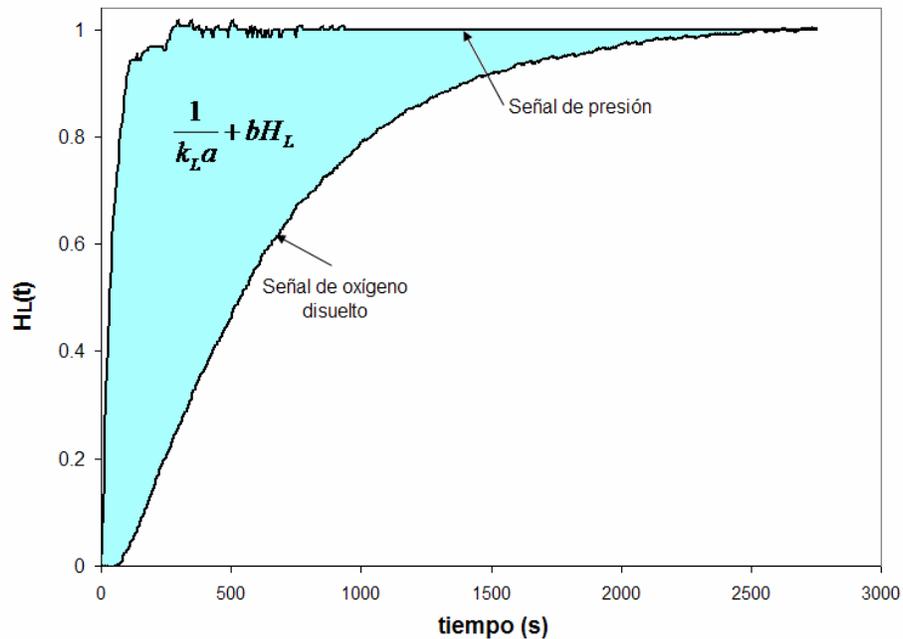


Figura 1A. Área entre las curvas normalizadas de presión y oxígeno disuelto.

Las ecuaciones 5A, 6A y 7A consideran en conjunto la resistencia a la transferencia de oxígeno de la membrana de la sonda y de la película líquida. Los métodos de regresión y de momentos producen valores de  $k_L a$  muy parecidos entre sí cuando se usa el modelo de absorción de oxígeno puro. El método de los momentos produce valores inadecuados de  $k_L a$  cuando este presenta valores superiores a  $0.1 \text{ s}^{-1}$  empleando paralelamente el modelo de absorción de aire; en cuyo caso será necesario utilizar los métodos de regresión (Linek et al., 1993b).