



UADY

POSGRADO
INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y
BIOQUÍMICAS

EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE VECTORES
DE OXIGENO EN MEDIO ACUOSO SOBRE EL
TRANSPORTE DE MASA EN BIORREACTORES
AGITADOS DISCONTINUOS

TESIS

PRESENTADA POR

IQI. DARÍO ALCIDES GUILLÉN DUARTE

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



UADY

POSGRADO
INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y
BIOQUÍMICAS

**“EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE VECTORES
DE OXIGENO EN MEDIO ACUOSO SOBRE EL
TRANSPORTE DE MASA EN BIOREACTORES
AGITADOS DISCONTINUOS”**

TESIS

PRESENTADA POR

IQI. DARÍO ALCIDES GUILLÉN DUARTE

EN OPCIÓN AL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



UADY

POSGRADO
INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y
BIOQUÍMICAS

Mérida, Yuc., 17 de octubre de 2019

Oficio Num.: PICQB/194/2019

Asunto: Autorización de digitalización

La tesis "Efecto de la concentración de vectores de oxígeno en medio acuoso sobre el transporte de masa en biorreactores agitados discontinuos" presentada por el I.Q.I. Darío Alcides Guillén Duarte, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas y Bioquímicas, ha sido aprobada en cuanto a su contenido científico y en cuanto a lo establecido en el Manual de Procedimientos del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas, por lo que se le autoriza la digitalización de los ejemplares correspondientes.

Directores de la tesis

Dr. Sergio Antonio Baz Rodríguez

Dr. Julio Cesar Sacramento Rivero

Sinodales

Dr. Ángel Guillermo Zitalpopoca Soriano

Dr. Luis Enrique Vilchiz Bravo

Dr. Norberto García Cruz

Firmas

ATENTAMENTE
"LUZ, CIENCIA Y VERDAD"

DRA. MAIBA RUBI SEGURA CAMPOS
COORDINADORA DEL POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS



POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS
Y BIOQUÍMICAS

AGRADECIMIENTOS

El reconocimiento con el que quisiera iniciar es para, la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán por ser día con día una institución en continuo crecimiento y mejora en sus sistemas de formación para los futuros profesionales en el área de las Ciencias exactas e Ingenieriles. A la coordinación del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas (PICQB), en especial a la Dra. Maira Segura Campos, por su valiosa atención y paciencia. Al Dr. Sergio Baz, por sus instrucciones, paciencia y apoyo durante esta etapa profesional, al cual he concluido. También quisiera agradecer al CONACYT, por ser la institución que financió este proyecto, así como el apoyo de becas que subsidió a los programas de Posgrados en las distintas Instituciones del País.

Seguidamente, hago una distinción a aquellos profesores con quienes tomé clases en los semestres durante la licenciatura y maestría. Entre ellos a la M. en C. Delta María Sosa Cordero por su apoyo en el entendimiento de los conocimientos matemáticos necesarios que se requirieron para el entendimiento de una parte del fenómeno en estudio. Así también a sus consejos sobre técnicas y manejo de la información. Al Dr. Luis Antonio Chel Guerrero por su asesoría en los conceptos estadísticos para el diseño experimental. Al Dr. Gilberto Canto, por su motivación otorgada en los últimos semestres de la carrera y en los primeros de la maestría. Y sin pasar por alto, también le agradezco a todos aquellos auxiliares de laboratorio por su apoyo y asesoría técnica que me brindaron al momento de usar los materiales y/o equipos de laboratorio que se necesitaron en la parte experimental de este trabajo.

La amistad brindada por amigos de la licenciatura y por algunos compañeros de la maestría fue de gran apoyo antes, durante y al final de la maestría, pues con ellos compartí momentos agradables y de gran aprendizaje y reflexión para un desarrollo más íntegro como profesional y como persona.

Por último, a quienes más merecen mis agradecimientos, son mi familia. Mis padres, me han otorgado su apoyo y amor incondicional., me han enseñado valores básicos para la vida como templanza, disciplina, perseverancia, servicio, honestidad y humildad. Agradezco a mi hermana Amaly, quien, a pesar de vivir en otra ciudad, ha sido de mis mejores amigos sobre todo en los momentos más complicados; a mi tía Doris por contagiarme esa alegría y motivación para superarme día con día y fijarme metas, a mi prima Nory, pues ella siempre fue empática conmigo durante todo este tiempo de formación, a mis amigos que en su momento y en la medida de sus posibilidades me apoyaron con sus sugerencias.

Finalmente, le agradezco a Dios por permitirme vivir y darme todas esas capacidades que me permitieron llegar hasta el final de esta etapa de mi vida. Por permitirme poder hacer una pequeña aportación a la Ciencia.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería de Procesos de la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), bajo la dirección del Dr. Sergio Antonio Baz Rodríguez y el Dr. Julio César Sacramento Rivero y formo parte del Proyecto CONACYT número 243423 “Análisis del efecto de la composición de medios acuosos sintéticos sobre la hidrodinámica y la transferencia interfacial de masa en biorreactores gas-líquido” financiado por el CONACYT, y con el apoyo de una beca cuyo CVU es 787965, por el Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas (PICQB) de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY).

RESUMEN

Algunas sustancias inmiscibles en agua usadas como aditivos o sustratos en bioprocesos en medios acuosos con aireación pueden mejorar o reducir el transporte de solutos gaseosos como el oxígeno. Tales son los casos de algunos hidrocarburos y aceites vegetales. Localmente se estima que son capaces de mejorar el transporte interfacial de oxígeno. Sin embargo, sus efectos sobre el área interfacial (promotores de coalescencia de burbujas) y las limitaciones en su emulsificación son aspectos que aún requieren de investigación y son relevantes para el transporte volumétrico de masa en ingeniería de bioprocesos. En este trabajo se estudiaron experimentalmente los efectos sobre la transferencia de oxígeno de dos tipos de sustancias orgánicas con efecto de vector de oxígeno reportado (aceite de soya y dodecano), a diferentes concentraciones en medio acuoso, y distintas velocidades de aireación (2, 4 y 6 L/min) y agitación mecánica (500 y 750 rpm). Para ello se determinaron los parámetros característicos de transporte de masa para el oxígeno: coeficiente volumétrico ($k_L a$), coeficiente local (k_L) y área específica interfacial (a) empleando dos métodos: el dinámico de absorción y el de Danckwerts. Se observó que, a las concentraciones evaluadas (0.18, 0.37, 0.55, 0.74% v/v), el dodecano actuó como vector de oxígeno, teniendo valores promedio de $k_L a$ 195% veces mayores a los observados en sistemas con aceite vegetal. Sin embargo, no se observó una tendencia clara con respecto a la concentración, indicando que a las concentraciones evaluadas el transporte de masa es independiente de esta variable. En el caso de sistemas con aceite de soya, el coeficiente, $k_L a$, también fue independiente de la concentración (1,2,3,4 y 10 % v/v), y no se detectó actividad como vector de oxígeno, probablemente debido a efectos sobre el área interfacial (reducción debido a mayor coalescencia entre burbujas). Por otra parte, la velocidad de aireación (2, 4 y 6 L/min) favoreció el incremento del $k_L a$. Posiblemente debido a la elevada variabilidad espacial de la redispersión y ruptura de los chorros ascendentes de burbujas en la región del impulsor, no se detectó un efecto favorecedor de mayores velocidades (6 L/min) de agitación sobre $k_L a$. Finalmente, los resultados obtenidos por el método de Danckwerts fueron físicamente irrazonables, probablemente debido a una incorrecta ejecución del método. A pesar de las inconsistencias en algunos resultados experimentales, este trabajo aporta suficiente evidencia para resaltar que el dodecano tiene una acción significativa como vector de oxígeno, presentando ventajas debido al uso de bajas concentraciones y una adecuada dispersión de la fase orgánica en el medio acuoso.

ABSTRACT

Some water immiscible substances used as additives or substrates in bioprocesses in aqueous media with aeration can improve or reduce the transport of gaseous solutes such as oxygen. Such are the cases of some hydrocarbons and vegetable oils. It is locally estimated that they are capable of improving the interfacial transport of oxygen. However, their effects on the interfacial area (bubble coalescence promoters) and limitations in their emulsification are aspects that still require research and are relevant for volumetric mass transport in bioprocess engineering. In this work was studied experimentally the effects on oxygen transfer of two types of organic substances with reported oxygen vector effect (soybean oil and dodecane), at different concentrations in aqueous medium, and different aeration velocities (2, 4 and 6 L/min) and mechanical agitation (500 and 750 rpm). For this purpose, the characteristic parameters of mass transport for oxygen were determined: volumetric coefficient ($k_L a$), local coefficient (k_L) and specific interfacial area (a) using two methods: absorption dynamic and Danckwerts. It was observed that, at the evaluated concentrations (0.18, 0.37, 0.55, 0.74% v/v), the dodecane acted as oxygen vector, having average values of $k_L a$ 195% higher than those observed in vegetable oil systems. However, no clear trend was observed with respect to concentration, indicating that at the concentrations evaluated the mass transport is independent of this variable. In the case of systems with soybean oil, $k_L a$ was also independent of concentration (1, 2, 3, 4 and 10 % v/v), and no activity was detected as an oxygen vector, probably due to effects on the interfacial area (reduction due to greater coalescence between bubbles). On the other hand, the aeration velocity favored the increase of the $k_L a$. It is possible that due to the high spatial variability of the re-dispersion and rupture of the rising bubble jets in the impeller region, no favourable effect of higher agitation velocities on the $k_L a$ was detected. In the end, the results obtained by the Danckwerts method were physically unreasonable, probably due to an incorrect execution of the method. Despite the inconsistencies in some experimental results, this work provides sufficient evidence to highlight that dodecane has a significant action as an oxygen vector, presenting advantages due to the use of low concentrations and an adequate dispersion of the organic phase in the aqueous medium.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
RECONOCIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	xiii
NOTACIÓN	xvi
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES.....	3
Principios de transferencia de masa gas-líquido	3
<i>Transporte difusivo</i>	3
<i>Transporte convectivo</i>	4
<i>Transporte a través de la interfase</i>	5
<i>Modelo de la doble capa</i>	6
Descripción y uso de reactores agitados intermitentes o por lotes	8
Medios de cultivo	9
Efectos de vectores de oxígeno en la transferencia de masa $k_L a$	9
<i>Antiespumantes</i>	11
Determinación experimental de $k_L a$ y a	13
<i>Método dinámico</i>	13
<i>Método de Danckwerts</i>	14
HIPÓTESIS	17
JUSTIFICACIÓN.....	19
OBJETIVOS	21
Objetivo general	21
Objetivos particulares	21
MATERIALES Y MÉTODOS	23
Diseño experimental	23
Recursos experimentales	24

Materiales	25
Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_L a$)	26
Determinación del área interfacial específica (a) y el coeficiente local de transferencia de masa (k_L) mediante el método de Danckwerts	28
<i>Obtención de los parámetros ($k_L a$)</i>	29
<i>Obtención de las propiedades fisicoquímicas</i>	30
<i>Obtención del coeficiente volumétrico del oxígeno $k_L a_{O_2}$</i>	31
<i>Obtención del coeficiente individual de transferencia de masa para el oxígeno k_{L,O_2}</i>	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
<i>Análisis de varianza para el $k_L a_{O_2}$ obtenido mediante el método dinámico</i>	33
<i>Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ obtenido por el método dinámico</i>	34
<i>Diseño experimental para el $k_L a_{O_2}$ obtenido en el método de Danckwerts</i>	43
<i>Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ obtenido por el método de Danckwerts</i>	44
CONCLUSIONES	51
REFERENCIAS	53
ANEXOS	61
Anexo1: Modelo de renovación de superficie de Danckwerts	61
<i>Reacción de primer orden entre un gas disuelto y un solvente</i>	61
Anexo 2: Resultados obtenidos por el método dinámico y por el de Danckwerts	70

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.- Movimiento difusivo $(J_i)_{Dif}$ del componente A (determinado por el gradiente de concentraciones) y movimiento global del sistema $(J_i)_{Conv}$ (determinado por la sustancia que tiene mayor peso molecular)	4
Figura 2.- Modelo de la doble Capa (Mueller et al, 2002)	6
Figura 3.- Etapas del método dinámico (García-Ochoa & Gómez, 2009)	14
Figura 4.- Montaje del sistema experimental.....	25
Figura 5.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 2 L/min en el método dinámico.	38
Figura 6.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 4 L/min en el método dinámico.	38
Figura 7.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 6 L/min en el método dinámico	39
Figura 8.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 2 L/min en el método dinámico	39
Figura 9.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 4 L/min en el método dinámico.....	40
Figura 10.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 6 L/min en el método dinámico.	40
Figura 11.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a flujo volumétrico de aire para el aceite de soya.....	42
Figura 12.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a flujo volumétrico de aire para el n-dodecano.....	42

Figura 13.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 2 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	46
Figura 14.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 4 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	46
Figura 15.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 6 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	47
Figura 16.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el $C_{12}H_{26}$ a 2 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	47
Figura 17.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el $C_{12}H_{26}$ a 4 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	48
Figura 18.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el $C_{12}H_{26}$ a 6 $\frac{L}{min}$ en el método de Danckwerts.....	48
Figura 19.- Modelo de renovación de superficie con reacción química.....	62
Figura 20.- Modelo de Danckwerts linealizado.....	69
Tabla 1. Esquema de factores y niveles para el diseño experimental del dodecano (Bloque A).	23
Tabla 2. Esquema de factores y niveles para el diseño experimental del aceite de soya (Bloque B).....	23
Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) para el $k_L a_{O_2}$ del método dinámico .	33
Tabla 4. Análisis de varianza (ANOVA) para el $k_L a_{O_2}$ por el método de Danckwerts	43
Tabla 5. Velocidades de aireación con sus respectivos valores del $k_L a_{O_2}$ (1/seg) para el aceite de soya.....	70

Tabla 6. Velocidades de aireación con sus respectivos valores del $k_L a_{O_2}$
(1/seg) para el n-dodecano. 71

NOTACIÓN

A	Área Efectiva (m^2)
a	Área interfacial específica ($1/m$)
C^*	Concentración de saturación del soluto en la superficie (mol/L)
C_{HCl}	Concentración del ácido clorhídrico HCl (mol/L)
$C_{Na_2CO_3}$	Concentración del carbonato de sodio (mol/L)
C_i	Concentración del componente i (kg/L)
$C_{CO_2, Gas}$	Concentración del dióxido de carbono CO_2 en el gas ($Kmol/m^3$)
$C_{CO_2}^*$	Concentración saturada del gas en la solución de acuerdo al modelo de Danckwerts ($kmol/m^3$)
C_L	Concentración del gas en el seno del líquido (mol/L)
C_{Gi}	Concentración del gas en la interfase gaseosa (mol/L)
C_{Li}	Concentración del gas en la interfase líquida (mol/L)
C_G	Concentración del gas en la mezcla gaseosa (mol/L)
C_{NaOH}	Concentración del hidróxido de sodio (mol/L)
C_2	Concentración del oxígeno medida en el tiempo final (t_2) en el método dinámico (ppm)
C_1	Concentración del oxígeno medida en el tiempo inicial (t_1) en el método dinámico (ppm)
$C(x,t)$	Concentración del soluto a una distancia x en un tiempo determinado t (mol/L)
C_s	Concentración del soluto procedente de la segunda fase en el método dinámico (ppm)
C_{L_0}	Concentración inicial del gas en la fase líquida, obtenida mediante el método dinámico (ppm)
$D_{CO_2}^*$	Coefficiente de difusión o Difusividad del CO_2 en la solución (m^2/s)
D_i	Coefficiente de difusión o difusividad del componente i (m^2/s)

D_{O_2}	Coeficiente de difusión o difusividad del oxígeno O_2 (m^2/s)
D_{CO_2}	Coeficiente de difusión o difusividad para el CO_2 en agua pura (m^2/s)
$f_{corr,D}$	Factor de corrección para la difusividad del CO_2 (--)
H	Constante de Henry (--)
$J_{i,conv}$	Contribución del movimiento global de la fase o flux convectivo (kg/m^2seg)
$J_{i,Diff}$	Rapidez de transferencia de masa o flux másico (Transporte difusivo) (kg/m^2seg)
$J_{i,int}$	Transporte interfacial de masa ($kmol/m^2seg$)
k_L	Coeficiente de película o coeficiente individual de transferencia de masa en la fase líquida (m/s)
k_{L,O_2}	Coeficiente de película o coeficiente individual de transferencia de masa en la fase líquida para el oxígeno O_2 (m/s)
k_{L,CO_2}	Coeficiente de película o coeficiente individual de transferencia de masa en la fase líquida para el dióxido de carbono CO_2 (m/s)
k_G	Coeficiente de película o coeficiente individual de transferencia de masa en la fase gaseosa (m/s)
$k_L a$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($1/seg$)
$k_L a_{CO_2}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del dióxido de carbono ($1/seg$)
$k_L a_{O_2}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del oxígeno ($1/seg$)
k_1	Constante cinética de reacción de Pseudo-primer orden ($1/seg$)
k_{OH^-}	Constante cinética de reacción de segundo orden ($m^3/kmol*seg$)
K_{H,CO_2}	Constante de Henry para el CO_2 (--)
k	Constante de velocidad de reacción entre el soluto y el medio de acuerdo al modelo de Danckwerts ($m^3/kmol*seg$)
$k_{OH^-}^\infty$	Constante cinética de reacción de segundo orden a soluciones

	diluidas $\left(\frac{m^3}{kmol \cdot seg}\right)$
R_G	Resistencia a la transferencia en la fase gaseosa $\left(\frac{1}{seg}\right)$
R_L	Resistencia a la transferencia en la fase líquida $\left(\frac{1}{seg}\right)$
R_T	Resistencia total a la transferencia $\left(\frac{1}{seg}\right)$
$-r_{A,CO_2}$	Velocidad de absorción del dióxido de carbono (CO_2) $\left(\frac{kmol}{seg}\right)$
s	Factor de renovación de superficie de acuerdo al modelo de Danckwerts $\left(\frac{1}{seg}\right)$
T	Temperatura (K)
t	Tiempo (seg)
t_2	Tiempo final (seg)
t_1	Tiempo inicial (seg)
v	Velocidad promedio molar del vector velocidad $\left(\frac{m}{seg}\right)$
V_{HCl}	Volumen del ácido clorhídrico HCl (mL)
V_{NaOH}	Volumen del hidróxido de sodio NaOH (mL)
$V_{T,L}$	Volumen total del medio líquido (m^3)
$\gamma(t)$	Velocidad de absorción por unidad de área de superficie del líquido $\left(\frac{kmol}{m^2}\right)$

INTRODUCCIÓN

La transferencia de masa entre dos fases (interfacial) es un factor de mucha relevancia para el diseño y la operación de biorreactores en cultivos aerobios, y a veces es un aspecto limitante en el desarrollo de los cultivos. Es particularmente importante en sistemas en los cuales en el medio de cultivo se forma una fase diferente a aquella donde se localiza un nutriente esencial en pro del desarrollo de los microorganismos. Tal es el caso de cultivos sumergidos de microorganismos aerobios, los cuales son aprovechados con la finalidad de generar productos industrializados de gran valor como enzimas, proteínas, antibióticos, etc.

El parámetro más importante para caracterizar la transferencia de masa en sistemas gas-líquido es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_L a$). Este parámetro caracteriza de forma global el grado de facilidad para que la transferencia de masa se lleve a cabo. Lo constituyen: 1) el coeficiente de transferencia de masa (k_L), el cual es un parámetro que caracteriza exclusivamente la transferencia interfacial independiente de la extensión de la interfase y 2) un parámetro de escalamiento, el área específica interfacial (a). Para prácticamente cualquier sistema de transferencia de masa gas-líquido con un soluto gaseoso de baja solubilidad, la medición de estos parámetros es muy importante.

Algunas sustancias orgánicas son empleadas como sustrato en los medios de cultivo y que también pueden tener la función de vectores oxígeno, porque no son tóxicos contra los microorganismos cultivados y su capacidad de solubilización y transporte de oxígeno permite tener bajas velocidades de aireación. Sin embargo, también es posible que favorezcan la coalescencia de burbujas y puedan afectar negativamente el área interfacial, posiblemente reduciendo el transporte de masa a escala global.

Los principales vectores de oxígeno utilizados en la biotecnología son los hidrocarburos, perfluorocarbonos, aceites sintéticos y aceites vegetales (Folescu et al, 2013). Sin embargo, los hidrocarburos, principalmente los alcanos de cadena larga, se han visto como una oportunidad de producción de una amplia gama de productos básicos. Entre los más usados en los bioprocesos y en los que estudios previos se ha comprobado que hay una mejor transferencia de oxígeno es en el uso del n-dodecano, como es el caso de la evaluación de la capacidad de biorremediación de hongos

(Rodríguez-Córdova, Sáez-Navarrete, Ishanoglu, Herrera, & Ginocchio, 2016) y en la biorremediación para el aislamiento de bacterias (Barbato et al., 2016).

También estudios previos han encontrado que algunos vectores de oxígeno, además de cumplir la función descrita en párrafos anteriores, cumplen la función de prevenir y/o destruir la formación de espuma a ciertas condiciones de operación (concentración, velocidad de agitación, suministro de aire, etc.), a estas sustancias se les llama antiespumantes. Su exceso puede ser considerado como un mejoramiento en la transferencia de oxígeno, particularmente si el agente antiespumante es también un nutriente (Dumont & Delmas, 2003; Liu, Chiung, & Wang, 1994; Morão, Maia, Fonseca, Vasconcelos, & Alves, 1999).

Entre los más estudiados son los aceites vegetales (Erlar, Nienow, & Pacek, 2003; Folescu & Blaga, 2013; A. Galaction, Blaga, Ciobanu, Turnea, & Ca, 2015; Goma, 1991; Murthy, 2010; Su, Shen, Gao, Luo, & Wang, 2017; Suhaila & Veluri, 2010; Tai-Hsing Li, Yuh-Fan Su, 1994). Entre las principales aplicaciones y/o usos del aceite de soya son: Como coproducto, con el maíz, de procesamiento en diferentes sistemas de fermentación (Lio, 2012), como sustrato en la producción de enzimas y hongos (M., M., M., H. Dekker, & Venkatesagow, 2012), como sustrato para el cultivo de hongos (Krupodorova & Barshteyn, 2015) y en la producción de combustibles como es el biodiesel (Robert A. Niehaus, Carroll E. Goering, Lester D. Savage, Jr., & Spencer C. Sorenson, 2013).

Partiendo de esta información y de estudios de investigación hechos previamente, se propone la evaluación del efecto que las composiciones que algunas sustancias orgánicas ejercen sobre el transporte de masa y el área interfacial gas-líquido en una columna de burbujeo a distintas velocidades de aireación.

La información obtenida en este proyecto se enfocó en la obtención de los cálculos del coeficiente de transferencia de masa y por ende de la velocidad de transferencia con la aplicación de un aceite vegetal y un hidrocarburo. Los cálculos de transferencia de masa obtenidos y sus respectivos análisis, permitirán un entendimiento más profundo de cómo influyen estas sustancias en la velocidad del transporte de masa.

ANTECEDENTES

Principios de transferencia de masa gas-líquido

La transferencia de masa se refiere al movimiento de moléculas o masa desde un lugar a otro debido a una diferencia de concentración. Este movimiento puede ocurrir dentro de una fase fluida o entre ellas. En el caso de transporte de un soluto desde un gas hasta un líquido, los sistemas que implican burbujeo de la fase gaseosa favorecen el transporte de masa entre dos fases. En dicho transporte bifásico se contemplan tres pasos: Las moléculas de gas se transfieren inicialmente desde la fase gaseosa hasta la superficie del líquido. A partir de este punto, se establece un equilibrio gas-líquido en la interface y finalmente las moléculas de gas se mueven de la interfase al seno del líquido (Mueller et al, 2002).

Transporte difusivo

Los principios que definen el movimiento de las moléculas de un compuesto dentro de una fase son similares a los definidos en la ley de Newton, la cual gobierna la transferencia de momento en el flujo de fluidos, y la ley de Fourier, que define el transporte de calor cuando se presenta un gradiente de temperatura. Así, la ley de Fick (*Ecuación 1*) describe el proceso de transferencia cuando existe un gradiente de concentraciones en el fluido y no ocurre convección. En este proceso de difusión, el movimiento browniano de las moléculas en el fluido es el que provee el transporte (Figura 1) (Mueller et al, 2002).

$$J_{i,Diff} = -D_i \nabla C_i \quad (1)$$

Siendo: J_i , rapidez de transferencia de masa por unidad de área interfacial o flux másico ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$); D_i , el coeficiente de difusión de masa o difusividad del componente i (m^2/s) y C_i es la concentración del componente i (kg/litro). El coeficiente de difusión o difusividad (D_i) se usa para definir la dependencia lineal del flux en el gradiente asociado (Mueller et al, 2002).

Transporte convectivo

Se ha comprobado que la difusión de una especie es el resultado de dos contribuciones: La del gradiente de concentración, propuesta por Fick, y la del movimiento global del fluido, el cual se mueve a una velocidad V . De esta forma, para un sistema binario con una velocidad constante en la dirección "y", la contribución del movimiento global de la fase se expresa en la *Ecuación (2)* (*Figura 1*) (Welty et al, 2008).

$$J_{i,Conv} = C_i v \quad (2)$$

Donde: $J_{i,conv}$, es la contribución del desplazamiento global de la fase (flux convectivo); v , la velocidad promedio molar del vector velocidad. Siendo el subíndice "i", el componente al cual se estudia su desplazamiento.

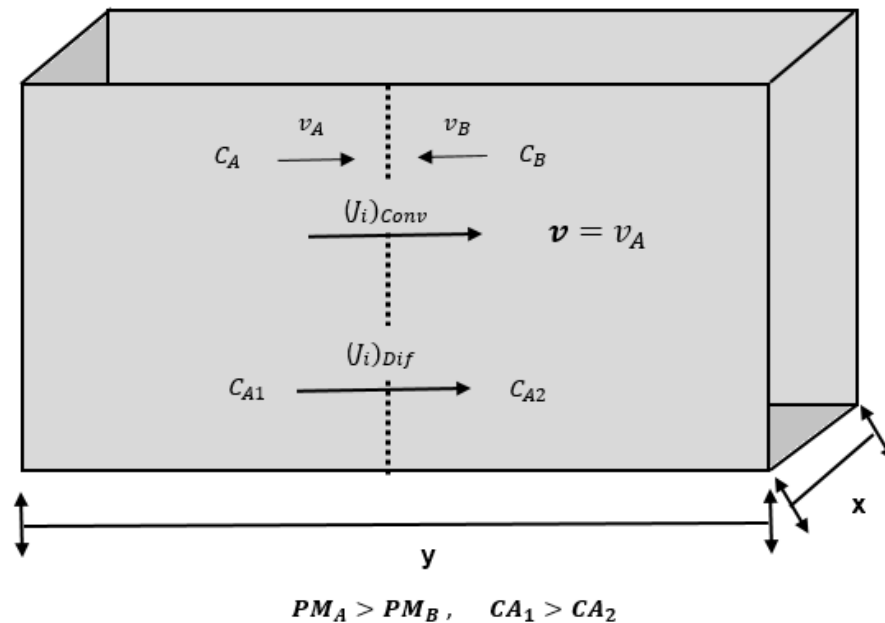


Figura 1.-Movimiento difusivo $(J_i)_{Dif}$ del componente A (determinado por el gradiente de concentraciones) y movimiento global del sistema $(J_i)_{Conv}$ (determinado por la sustancia que tiene mayor peso molecular)

Transporte a través de la interfase

Para el transporte a través de una interface, el flujo de masa se expresa, en términos de una diferencia de concentración medida y un coeficiente k_L , cuyo valor se determina empíricamente, el cual simboliza el coeficiente de película líquida. Esta definición es expresada en la siguiente Ecuación (3), (Mueller et al , 2002).

$$J_{i,int} = k_L (C_s - C_L) \quad (3)$$

Donde: C_s , es la concentración del soluto procedente de la segunda fase; C_L , es la concentración del gas en el seno del líquido y $J_{i,int}$, es el transporte interfacial de masa. Además, el flujo de masa puede expresarse en términos del coeficiente volumétrico en fase líquida, multiplicando por el área interfacial por unidad de volumen de líquido, siendo expresada esta última de la siguiente manera, en la Ecuación 4:

$$a = A/V_{T,L} \quad (4)$$

Por lo que, el flujo de masa queda expresado en la Ecuación (5). El coeficiente de transferencia, $k_L a$, es el producto del coeficiente de película, k_L , y el área interfacial expuesta a la transferencia en un volumen determinado de líquido, a . En cualquier sistema, los valores individuales, k_L y a son difíciles de medir directamente por lo que para efectos prácticos se decide incorporarlos como uno solo, siendo llamado como coeficiente (volumétrico) $k_L a$, y consecuentemente se puede obtener un valor medible en sistemas complejos de aireación y burbujeo (Garcia-Ochoa et al , 2009).

$$J \frac{A}{V_{T,L}} = \frac{dC_i}{dt} = k_L a (C_s - C_L) \quad (5)$$

Modelo de la doble capa

El transporte de masa desde la fase gaseosa hasta la fase líquida puede explicarse a través del modelo de la doble capa. Este consiste en una película líquida y una gaseosa en la interfase gas-líquido, las cuales representan resistencias a la transferencia. Este modelo, propuesto por Lewis y Whitman en 1920, permite colocar en serie las resistencias líquida y gaseosa. (Figura 3)

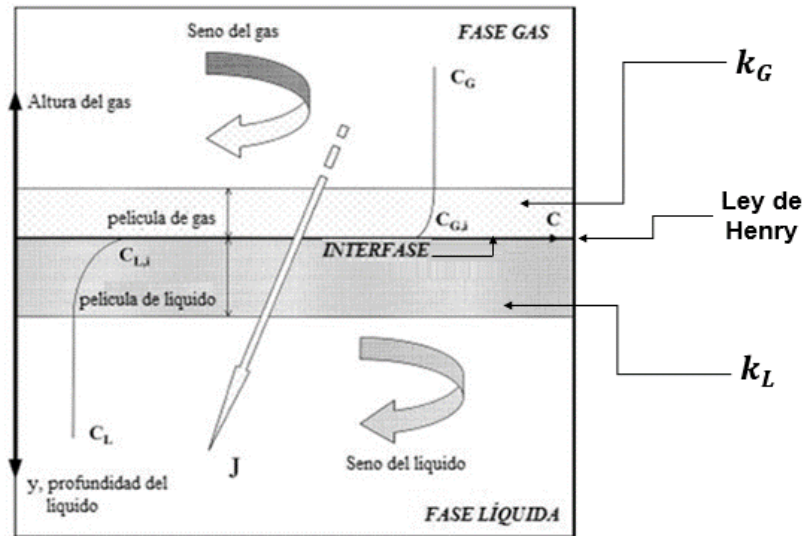


Figura 2.-Modelo de la doble Capa (Mueller et al, 2002)

El flux de gas se expresa utilizando los coeficientes de película del líquido, k_L , y del gas, k_G , pero la diferencia de concentraciones se expresa en cada fase desde los valores en el seno, C_G y C_L hasta los valores en la interfase, C_{Gi} y C_{Li} .

$$J = k_G (C_G - C_{Gi}) \quad (6)$$

$$J = k_L (C_{Li} - C_L) \quad (7)$$

Donde: k_G , es el coeficiente de transferencia de masa en fase gaseosa; k_L es el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida; C_{Gi} es la concentración del gas en

la interfase gaseosa; C_{Li} , es la concentración del gas en la interfase líquida; C_G , es la concentración del gas en la mezcla gaseosa y C_L , es la concentración del gas en el líquido.

La relación entre las concentraciones en la interfase se expresa mediante la forma de la ley de Henry, mostrada en la Ecuación 8. Esta ecuación es una relación de equilibrio en la cual las concentraciones de la interfase tienen la misma actividad o potencial químico (fugacidad). Ambas concentraciones se expresan en las mismas unidades, luego entonces que H, la constante de Henry, se considera como adimensional (Mueller et al , 2002; Dumont et al, 2003) .

$$C_{Gi} = H * C_{Li} \quad (8)$$

Combinando las tres ecuaciones anteriores, se obtiene la relación expresada en la Ecuación 9. Considerando que el primer término de ésta última contiene el inverso de la suma de las resistencias a la transferencia en las capas de líquido, R_L , y de gas, R_G (Ecuación 10); mientras que la fuerza impulsora se expresa en términos de concentraciones medibles en el seno de las fases líquida y gaseosa. El primer término entre paréntesis es el inverso de la resistencia total a la transferencia (R_T) que involucra a las resistencias del lado del líquido y del gas.

$$J = k_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (9)$$

$$k_L = \left[\frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \right]^{-1} \quad (10)$$

Utilizando diversos valores experimentales de la razón de coeficientes, k_G/k_L y de la constante de Henry para un gas dado, se obtiene que la resistencia de la película líquida representa aproximadamente el 99% de la resistencia total. La resistencia de la fase gaseosa es insignificante, lo cual es típico de compuestos de baja solubilidad como lo son el CO_2 , O_2 y N_2 . Para la transferencia de éstos, $K_L \approx k_L$ y la resistencia del

lado del gas se puede ignorar (Garcia-Ochoa et al ., 2009). Así, la turbulencia y el mezclado pueden aplicarse solo al líquido.

Descripción y uso de reactores agitados intermitentes o por lotes

Los reactores intermitentes se emplean para operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos que aún no se han desarrollado en su totalidad, para fabricar productos costosos y para procesos difíciles de convertir en operaciones continuas. El reactor se carga (es decir, se llena) desde un conducto de la alimentación en la parte superior.

Los reactores discontinuos se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones. Típicamente, se utilizan para reacciones en fase líquida que requieren un tiempo de reacción bastante largo como son las fermentaciones (Bai, Anderson, & Moo-Young, 2008; Kapadi & Gudi, 2004; Kourkoutas, Bekatorou, Banat, Marchant, & Koutinas, 2004; Qureshi, Saha, Hector, Hughes, & Cotta, 2008). Es particularmente empleado para llevar a cabo reacciones biológicas que involucran el crecimiento de microorganismos aerobios, y a los cuales se les suministra oxígeno mediante un burbujeo de aire. También se usan cuando se desea solamente una pequeña cantidad de producto. Por esta razón, los reactores discontinuos son seleccionados para trabajar cuando un proceso se encuentra todavía en la fase de ensayo, o cuando el producto deseado es costoso.

Entre las principales ventajas de este equipo es que se pueden obtener altas conversiones dejando reactivos en reactor durante periodos prolongados de tiempo. Las chaquetas de reactor por lotes permiten al sistema cambiar la potencia de calefacción o refrigeración en un flujo de calor de revestimiento constante. Es versátil y se puede usar para hacer productos consecutivamente, además de que es bueno para producir pequeñas cantidades de productos mientras está en la fase de prueba. Es fácil de limpiar.

Entre las principales desventajas que presente este tipo de reactor son: tiene alto costo de mano de obra por unidad de producción, difícil de mantener la producción a gran escala y el tiempo de inactividad prolongado para la limpieza conduce a periodos sin producción.(Fogler, 2008)

Medios de cultivo

La productividad de los procesos biotecnológicos depende fuertemente de la composición del medio en el cual éstos se llevan a cabo. Los medios de cultivo determinan el ambiente químico o nutricional que propicia las condiciones para la producción de metabolitos microbianos (Zhang et al ., 1999). Atendiendo la naturaleza de los medios de cultivo, pueden ser químicamente definidos (sintéticos) o indefinidos (naturales). Los medios definidos se componen de sustancias químicas distribuidas en proporciones conocidas, mientras que los medios complejos incluyen en su formulación ingredientes de origen natural cuya composición no es completamente conocida. (Zhang et al ., 1999)

En los medios de cultivo se requieren de fuentes de carbono, oxígeno, nitrógeno y otros componentes, que son nutrientes esenciales para llevar a cabo sus funciones metabólicas. Particularmente, las fuentes de carbono se suministran principalmente en la forma de sustancias orgánicas para microorganismos heterótrofos. En algunos casos, los aceites vegetales e hidrocarburos pueden servir de sustrato, ya sea con la finalidad de producir una sustancia de interés a partir del cultivo, o bien con fines de tratamiento de aguas para su degradación en el caso de saneamiento de aguas contaminadas. (Li et al, 1994;Wang, 2002; Jianlong, 2000)

Debido a la presencia de diversos metabolitos, la aeración y la agitación, los cultivos de microorganismos, pueden presentar formación de espumas, la cual dificulta el transporte de oxígeno a la fase acuosa. Los aceites vegetales mencionados en el párrafo anterior, junto con otros polímeros, pueden además ayudar a la regulación en la formación de espumas, causadas por la alta aireación o agitación en el medio de cultivo y por la naturaleza y composición de éste mismo, (Vardar-Sukan, 1998; Junker, 2007); además que pueden ocasionar un largo incremento en el área no efectiva para la transferencia de masa de oxígeno entre el aire y el agua. (Prins et al , 1987;Vardar-Sukan, 1998b;Karakashev et al , 2012; Routledge, 2012).

Efectos de vectores de oxígeno en la transferencia de masa $k_L a$

Las sustancias orgánicas que son empleadas como sustrato en los medios de cultivo también pueden tener la función de vectores de oxígeno. Estos últimos son capaces de

mejorar la transferencia de oxígeno cuando se añade al medio de cultivo de microorganismos, debido a su mayor capacidad de solubilización de oxígeno en comparación con el agua (15-20 veces).

Estos no son tóxicos contra los microorganismos cultivados. Su capacidad de solubilización y transporte de oxígeno permite tener bajas velocidades de aireación (Galaction et al, 2005). Ya que, de lo contrario, generaría turbulencia y eso a la vez generaría burbujas grandes y finalmente se obtendría un k_L bajo comparado con el que se obtendría en el flujo de burbujas pequeñas y distribuidas homogéneamente.

La adición de vectores de oxígeno (de una segunda fase líquida) determina la aparición de tres fases en el medio de cultivo: la fase de gas (aire), la fase acuosa y la fase orgánica líquida, y la formación de nuevas áreas interfaciales entre el gas y las fases líquidas. (Folescu et al, 2013). Los principales vectores de oxígeno utilizados en la biotecnología son los hidrocarburos, perfluorocarbonos, aceites sintéticos y aceites vegetales. (Folescu et al, 2013)

Entre las observaciones más importantes que se han hecho en investigaciones previas es que para el caso de un hidrocarburo como vector de oxígeno, este es absorbido a las superficies de las burbujas, con o sin la formación de una película continua, la difusión del oxígeno desde el aire a la fase líquida es primero a través de los vectores de oxígeno y luego a través de la fase acuosa. (A. I. Galaction et al., 2005)

El uso de un hidrocarburo en un proceso biológico introduce varios desafíos de proceso relacionados con la naturaleza del substrato. Muchos de estos desafíos son comunes a todas las fermentaciones de hidrocarburos, independientemente del producto formado, e incluyen la inflamabilidad, la volatilidad y la inhibición del crecimiento celular (especialmente en las longitudes de cadena de carbono bajas). (Clarke et al , 2006)

Sin embargo, los hidrocarburos, principalmente los alcanos de cadena larga, se han visto como una oportunidad de producción de una amplia gama de productos básicos. Los productos químicos que se han producido biológicamente de alcanos incluyen aminoácidos, ácidos orgánicos, carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas, coenzimas y antibióticos, biosurfactantes y ácidos dioicos. (Clarke et al,

2008). Entre los más usados en los bioprocesos y en los que estudios previos se ha comprobado que hay una mejor transferencia de oxígeno es en el uso del n-dodecano. (Clarke et al, 2008; Correia et al, 2010; Da Silva et al , 2006 ; Jianlong, 2000; Li & Chen, 1994;Wang, 2002)

Además, el n-dodecano, ha tenido otras funciones muy importantes en los bioprocesos y que también se han hecho diferentes estudios, como son: Fijación del nitrógeno (Roy, Shukla, & Mishra, 1988), para el mejoramiento de producción de fármacos para la piel (Y. Li, Liang, Wang, Ma, & Wen, 2019), para la producción de hidrocarburos aromáticos a través de bacterias (Lee, Bang, Lee, & Jeong, 2019), como solvente orgánico hidrofóbico en la producción de compuestos lipofílicos (Oda, 2017), como parte del substrato en la degradación microbiana del petróleo (Walker & Colwell, 1974), en la biorremediación para el aislamiento de bacterias (Barbato et al., 2016), en la reducción del sulfato mediante oxidación anaerobia del n-dodecano en un cultivo bacteriano (Kropp, Davidova, & Suflita, 2000), para la evaluación de la capacidad de biorremediación de hongos (Rodríguez-Córdova et al., 2016), en el cultivo de hongos (Bizukojc & Ledakowicz, 2015), como vector de oxígeno en los procesos de fermentación (Blaga, Ciobanu, Cașcaval, & Galaction, 2018), como suministrados de oxígeno en la biosíntesis de ácidos (Cao, Wang, Luo, Yin, & Wan, 2018), para el control del oxígeno disuelto en fermentaciones (Wei, Tang, & Lu, 2017), en el mejoramiento de la producción de lípidos (Guerreiro, Constantino, Lima-Costa, & Raposo, 2019) y otros más.

Antiespumantes

Estudios previos han encontrado que algunos vectores de oxígeno, además de cumplir la función descrita en párrafos anteriores cumplen la función de prevenir y/o destruir la formación de espuma a ciertas condiciones de operación (concentración, velocidad de agitación, suministro de aire, etc.), a estas sustancias se les llama Antiespumantes. Su exceso puede ser considerado como un mejoramiento en la transferencia de oxígeno, particularmente si el agente antiespumante es también un nutriente. (Dumont & Delmas, 2003; Morão, Maia, Fonseca, Vasconcelos, & Alves, 1999)

Su adición tiene un efecto importante y complejo sobre las tasas de transferencia de masa gas-líquido (J. Zhang et al., 2007) principalmente sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, $k_L a$, el cual se discute mejor por separado

teniendo en cuenta los efectos sobre el coeficiente de transferencia de masa, k_L , y el área interfacial específica, a . (Morão et al, 1999; Zhang et al., 2007).

Para el área interfacial se tienen dos efectos: el primero es un incremento de la tensión superficial pues retiene el gas más fácilmente en el líquido (Dumont et al, 2003; Kawase et al, 1987), y el otro es el aumento de la coalescencia, ya que, al formarse una burbuja muy grande a partir de dos pequeñas, disminuye el área interfacial.

Para el coeficiente de transferencia de masa, k_L : es importante considerar las siguientes variables independientes que determinan el incremento o decremento de este fenómeno, entre las más importantes son: el tipo y concentración del agente antiespumante, la viscosidad, la fuerza iónica, la velocidad de agitación y el flujo de aireación. (Morao et al, 1999)

Entre los aceites vegetales más estudiados son los aceites vegetales (Erlar et al., 2003; Folescu & Blaga, 2013; A. Galaction et al., 2015; Goma, 1991; Murthy, 2010; Su et al., 2017; Suhaila & Veluri, 2010). Y dentro de este grupo la más usada es el aceite de soya.

Entre las principales aplicaciones y/o usos del aceite de soya como aditivo en bioprocesos son: en la producción de biopesticidas (W. Zhang et al., 2015) y enzimas, (Rech, et al, 2012); en la construcción de materiales super-hidrofóbicos renovable y biodegradable para la separación de aceite y agua. (Cheng, An, Li, Huang, & Zeng, 2017), como coproducto, con el maíz, de procesamiento en diferentes sistemas de fermentación (Lio, 2012) , en la síntesis de proteínas microbianas (Suryapratama & Suhartati, 2012), como substrato en la producción de enzimas y hongos (M. et al., 2012), en la producción de biosurfactantes (Suryanti, Hastuti, Wahyuningsih, Mudasir, & Muliawati, 2019), como substrato en la lipólisis del rumen y en la biohidrogenación (Van Nevel & Demeyer, 2007), en la producción de enzimas (Bhosale & Kadam, 2015), como substrato para el cultivo de hongos (Krupodorova & Barshteyn, 2015) y en la producción de combustibles como es el biodiesel.

Sin embargo, las sustancias orgánicas mencionadas arriba son aplicadas muy a menudo en cultivos de microorganismos, pero que no se conoce individualmente su efecto sobre el transporte de masa ni los rangos de concentración en los que actúan

como vectores de oxígeno o como antiespumantes. El estudio de los antiespumantes en medio acuoso, sin microorganismo, puede dar información para el mejor entendimiento de cómo su presencia afecta el transporte de masa de muchas sustancias, concretamente, la del oxígeno.

Determinación experimental de $k_L a$ y a

Para determinar experimentalmente el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, $k_L a$ y el área interfacial específica, a , suele recurrirse a la absorción de gases poco solubles en agua, de manera que el paso limitante sea la fase líquida. Existen varios métodos que por lo general son no biológicos (Dondé, 2013) para determinar los parámetros de transferencia de masa. Estos a su vez se clasifican en químicos y físicos, entre los cuales los más comunes son el método dinámico (físicos) y el método de Danckwerts (químicos).

Método dinámico

Para la determinación del coeficiente volumétrico $k_L a$, se suele aplicar el método descrito por Richards en 1961, o mejor conocido como método dinámico. (Dondé Castro Mario, Rocha Uribe Antonio, 2013; Garcia-Ochoa & Gomez, 2009) Este método consiste en el que el líquido es desgasificado con Nitrógeno hasta llegar a una concentración cero de oxígeno y luego aquel es saturado al 100% de oxígeno mediante el suministro de aire (Figura 3).

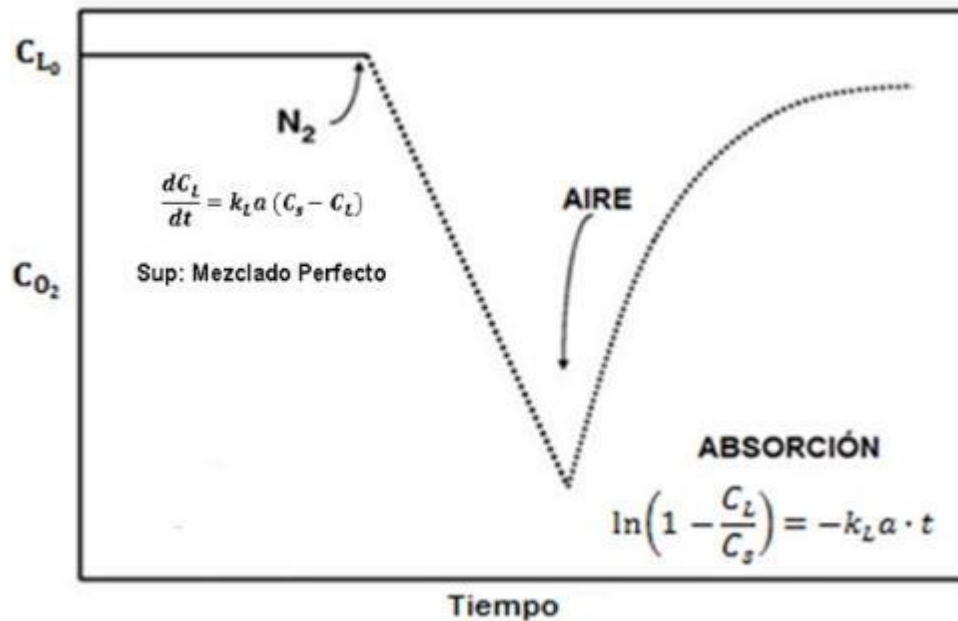


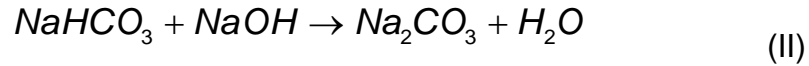
Figura 3.- Etapas del método dinámico (García-Ochoa & Gómez, 2009)

Las concentraciones del oxígeno disuelto en ambas concentraciones se monitorean mediante un sensor de Oxígeno para luego mediante un modelo matemático de estadística se obtenga el valor del $k_L a$. (Zosel, Oelner, Decker, Gerlach, & Guth, 2011)

La ventaja de este método es que es más exacto al medir las concentraciones en un amplio rango de tiempo y puede ser aplicado paralelamente con otros métodos que lo complementan; sin embargo, tiene las desventajas de que el sensor es muy caro y puede generar errores grandes de medición si no está bien calibrado además de que la información que se obtiene (magnitud del $k_L a$) resulta insuficiente cuando se desea saber toda la hidrodinámica del sistema en estudio pues no se tienen todos los parámetros para analizar.

Método de Danckwerts

Este método es basado en el modelo de renovación de superficie de Danckwerts (ver el Anexo 1 al final de este documento) el cual consiste (P. V. Danckwerts, Kennedy, & Roberts, 1963; Roberts & Danckwerts, 1962) en la oxidación del CO_2 mediante los iones OH^- del $NaOH$ dando lugar a las siguientes reacciones:



Se puede observar que la proporción de moles que se consumen en la Reacción (I) entre ambos reactivos es de 1:1 por lo que al determinar la concentración del NaOH también podremos estimar la del CO_2 . De igual forma la relación entre los productos de NaOH y el Na_2CO_3 es de 1:1 por lo que al determinar la concentración de NaOH mediante titulación con HCl se puede determinar la concentración del Na_2CO_3 . (Chang, 2007)

Al obtener la concentración del $NaOH$ se puede obtener la velocidad de absorción del CO_2 , por lo que se puede considerar la siguiente expresión:

$$-r_{A,CO_2} = C_{CO_2}^* a_{efec} \sqrt{k_{L,CO_2}^2 + k_1 D_{CO_2}^*} \quad (III)$$

Donde: $-r_{A,CO_2}$, es la velocidad de absorción del dióxido de carbono; a_{efec} , es el área efectiva; $D_{CO_2}^*$, es la difusividad del gas en la solución; k_{L,CO_2} , es el coeficiente individual de transferencia de masa para el CO_2 ; k_1 , es la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden y $C_{CO_2}^*$, es la concentración saturada del gas en la solución. Con la Ecuación III se puede obtener el k_{L,CO_2} y a_{efec} mediante la linealización de aquella. Para más detalles de los despejes ver el Anexo al final de este trabajo.

Las propiedades físicas y la constante cinética de reacción de pseudo primer orden involucradas en la ecuación anterior se pueden obtener mediante correlaciones, en las que están en función de la concentración del NaOH y del Na_2CO_3 . (Aferka et al., 2011; Duss, Meierhofer, & Nutter, 2001; Kunze et al., 2015)

La ventaja de este método químico es que, al igual que el método físico, es menos tardado en obtener los parámetros de la transferencia de masa, se requiere de menos sustancias para su aplicación y se obtienen simultáneamente ambos parámetros: El coeficiente local, k_L , y el área efectiva de transferencia a_{efec} . La desventaja que puede tener es que las concentraciones para hallar la constante cinética no sean válidas para las condiciones de operación a emplear en el experimento, además de que la concentración de $NaOH$ genera una reacción muy rápida que no permite obtener muchos datos para un buen análisis. Sin embargo, estas desventajas son más fáciles de evitar por lo que este método resulta ser el más óptimo comparado con las mencionadas anteriormente considerando tiempo, recursos y la naturaleza (turbidez o claridad) de las sustancias a analizar.

HIPÓTESIS

El cambio de concentración del vector de oxígeno (dodecano y aceite de soya) y las condiciones de agitación permiten explicar cualitativa y cuantitativamente los cambios en el comportamiento la transferencia de oxígeno gas-líquido en medios acuosos aireados en biorreactores agitados.

JUSTIFICACIÓN

En vista de que algunas de estas sustancias pueden actuar tanto como vectores de oxígeno (facilitador local del transporte de oxígeno) y como antiespumantes (limitador global del transporte de oxígeno), es probable que existan rangos de concentración en que las sustancias actúen de una u otra forma. Es relevante identificar si existen estos rangos cuando se trabajan sustancias particulares. El estudio del efecto que ejercen las estas sustancias orgánicas sobre la transferencia de oxígeno permite generar conocimiento que aplicable en diseño y análisis de bioprocesos aerobios (Murthy, 2010). Es por eso que el alcance de este trabajo fue correlacional ya que identifica la relación que existe entre las diferentes concentraciones de las sustancias orgánicas que se van a emplear y su efecto la transferencia de O_2 .

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el efecto de la composición en medio acuoso de un aceite vegetal (soya) y un hidrocarburo (n-dodecano) con actividad de vector de oxígeno y/o antiespumante sobre el transporte de masa de oxígeno en un reactor agitado continuo a distintas velocidades de suministro de gas y de agitación mecánica.

Objetivos particulares

- Evaluar experimentalmente, mediante los métodos dinámico y de Danckwerts, el coeficiente volumétrico ($k_L a$) de O_2 para las dos sustancias en el medio acuoso variando concentraciones, velocidades de aireación y velocidades de agitación mecánica.
- Estimar experimentalmente, mediante el método de Danckwerts, el coeficiente del lado del líquido para el transporte de O_2 (k_L) y el área específica interfacial (a) para los sistemas de estudio.
- Comparar el efecto de las concentraciones en la transferencia de O_2 de las dos sustancias orgánicas con actividad antiespumante a distintas velocidades de aireación y velocidades de agitación mecánica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño experimental

Para evaluar el efecto que ejerció la concentración de las sustancias orgánicas con posible actividad antiespumante y de vector de oxígeno sobre : 1) El transporte de masa ($k_L a$, k_L) y 2) el área interfacial gas-liquido (a) se trabajó en un reactor agitado a distintas velocidades de aireación y de agitación, empleando un diseño experimental de tipo factorial con bloques al azar pues interviene el estudio de los efectos de tres factores (concentración, aireación y velocidad de agitación mecánica) (Montgomery, 2004) y además se tienen dos bloques: el aceite vegetal y el hidrocarburo. Antes de realizar el diseño experimental propuesto se procedió a emplear *la transformación de potencia de Box-Cox* mediante el uso del *software Statgraphics centurión XVI* con el objetivo de que los datos obtenidos se distribuyeran normalmente y así poder realizar el análisis de varianza (ANOVA).

Los experimentos que se realizaron según el diseño experimental propuesto se resumen en las Tablas 1 y 2 para el n-dodecano y el aceite de soya, respectivamente, considerando que se hicieron 3 réplicas para cada experimento.

Tabla 1. Esquema de factores y niveles para el diseño experimental del n-dodecano (Bloque A).

Factor	Número de niveles	Definición de niveles
Concentración	4	0.18, 0.37, 0.55, 0.74% v/v
Velocidad de aireación	3	2, 4 y 6 L/min
Velocidad de agitación	2	500 y 750 rpm

Tabla 2. Esquema de factores y niveles para el diseño experimental del aceite de soya (Bloque B)

Factor	Número de niveles	Definición de niveles
Concentración	5	1, 2, 3, 4 y 10 % v/v
Velocidad de aireación	3	2, 4 y 6 L/min
Velocidad de agitación	2	500 y 750 rpm

Las concentraciones mencionadas en la tabla anterior correspondientes a los dos diferentes componentes para trabajar fueron seleccionadas ya que para el caso del aceite de soya su aplicación en el rango de concentraciones mencionado ha demostrado un crecimiento lineal del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno ya que de lo contrario habría un aumento notable de la viscosidad aparente del medio de cultivo debido a la dispersión de aceite lo cual alteraría los incrementos de transferencia de oxígeno. (Morão et al., 1999)

Cabe mencionar que para caso experimental se realizaron pruebas por duplicado con tres repeticiones.

Finalmente, para el caso del hidrocarburo, estudios previos han demostrado indicios que en el rango de concentración mencionado se obtiene una mayor transferencia de oxígeno (Clarke et al, 2008)

Recursos experimentales

El proyecto de investigación se llevó a cabo en la Facultad de Ingeniería Química, en los laboratorios de Ingeniería Química (UADY), y se emplearon los siguientes recursos, mostrados en la Figura 4:

- Reactor agitado continuo modelo H-6252-E, marca Hampden Engineering Corp. East Longmeadow. Adaptado para que opere intermitentemente pues la salida del reactor se convierte en orificio de alimentación o suministro de aire o nitrógeno a través de un difusor poroso.
- 1 sensor de oxígeno disuelto, calibrado previamente (Visiferm DO, Hamilton) con sistema para adquisición directa mediante USB a una computadora personal.
- Material de cristalería variado, reactivos para el método Danckwerts de medición de $k_L a$.

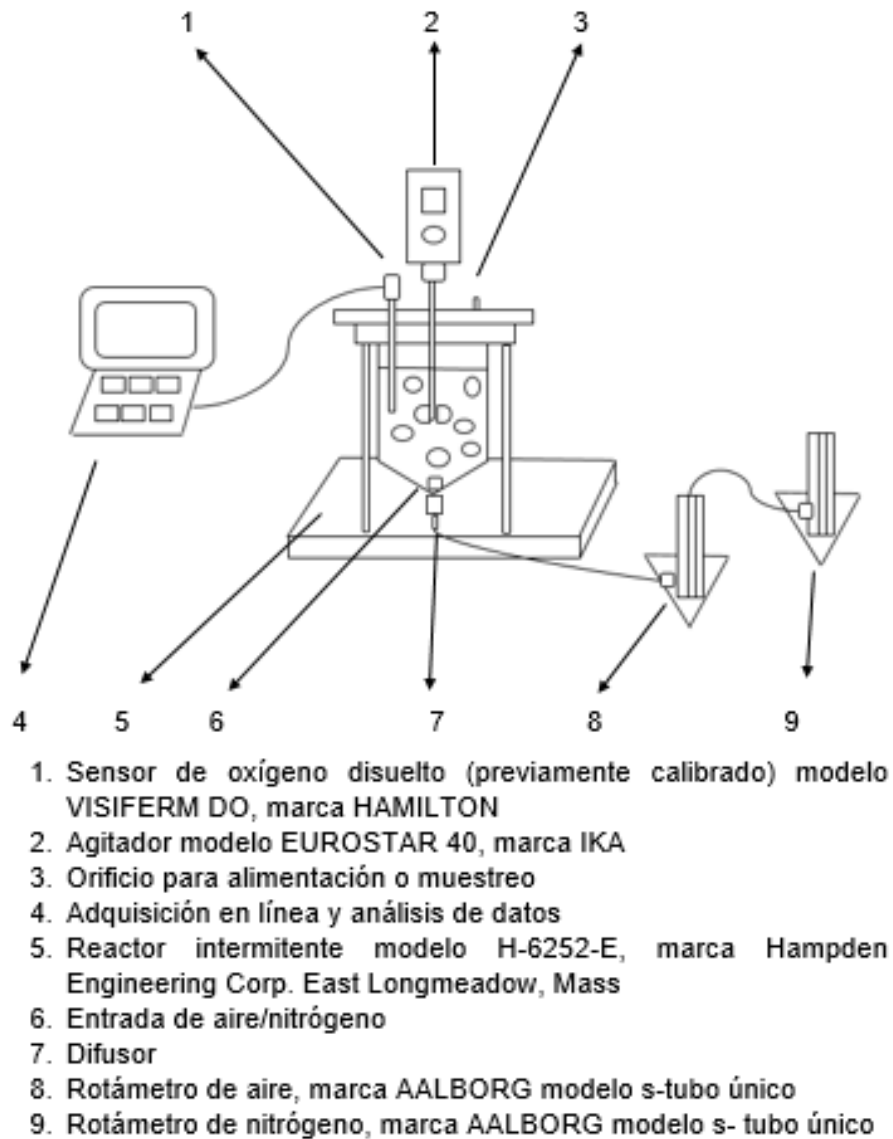


Figura 4.- Montaje del sistema experimental

Materiales

Se contó con las siguientes sustancias de trabajo:

- Aceite de soya (Antiespumante) de marca comercial
- Solución de 99% de n-dodecano (Vector de oxígeno en soluciones de 0.18%, 0.37%, 0.55% y 0.74% v/v) de Sigma Aldrich
- Agua bidestilada del proveedor local Riviera Maya

- Nitrógeno gaseoso del proveedor INFRA del Sur
- Aire comprimido
- Solución de NaOH al 0.25 M obtenida a partir del producto en solido del proveedor FERMONT
- Solución de HCl al 0.05 M del proveedor FERMONT
- Solución de fenolftaleína al 0.5 m/v del proveedor FERMONT

Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_L a$)

Para la obtención del $k_L a$ se empleó el método dinámico, con agitación mecánica durante las dos etapas, el cual consiste en hacer que; en la primera etapa la fase líquida, para cada prueba, el nitrógeno es alimentado al medio para disminuir la concentración de oxígeno disuelto hasta llegar a un valor cercano o igual a cero (desorción). Posteriormente, en la segunda etapa, al medio acuoso se le suministra aire comprimido (el cual es una mezcla de gases de oxígeno, CO_2 y otros) hasta alcanzar la máxima concentración del oxígeno y por ende saturarlo (absorción). En esta segunda etapa se registraron los datos en función del tiempo en que sucedió este fenómeno.

Cabe mencionar que, durante la segunda etapa del método dinámico, la absorción, se aplicó simultáneamente el método químico (método de Danckwerts); ya que, en el suministro de oxígeno, también se suministró CO_2 debido a que es parte de la misma mezcla de gases (aire comprimido).

En este método se utilizó la Ecuación (5) integrada entre dos tiempos diferentes. (Tribe, Briens, & Margaritis, 1995). Donde: C_1 y C_2 , son las concentraciones medidas en los tiempos t_1 y t_2 ; C_s es la concentración del soluto procedente de la segunda fase.

$$\ln \frac{C_s - C_2}{C_s - C_1} = -k_L a (t_2 - t_1) \quad (11)$$

La etapa dinámica de desorción consistió en eliminar el oxígeno de la fase líquida, mediante el suministro de nitrógeno (Garcia-Ochoa & Gomez, 2009), hasta que la concentración del gas en cuestión fue igual a cero. Bajo estas condiciones: $t_1 = 0$, $C_1 =$

C_{L_0} , al aplicarlas a la Ecuación 11 y mediante propiedades de logaritmos se obtiene la Ecuación 12 (Garcia-Ochoa & Gomez, 2009). Donde C_{L_0} , es la concentración inicial del gas en la fase líquida y C_L , es la concentración del gas en el seno del líquido.

$$\ln\left(\frac{C_{L_0}}{C_L}\right) = -k_L a t \quad (12)$$

Después, el líquido fue puesto en contacto con el aire y se midió experimentalmente la concentración del O_2 con el tiempo. Cuando el O_2 fue suministrado por el aire se aplicaron a la Ecuación 11 las siguientes condiciones $C_1 = 0$ en el tiempo $t_1 = 0$. Entonces, la Ecuación (11) adquirió la siguiente forma (Garcia-Ochoa & Gomez, 2009):

$$\ln\left(1 - \frac{C_L}{C_s}\right) = -(k_L a) t \quad (13)$$

Las Ecuaciones (12) y (13) describen el comportamiento del oxígeno disuelto cuando su concentración en el medio se redujo (desorción) y cuando se reinició la aireación (absorción). A la Ecuación (13) se le aplica exponencial y se despeja C_L para obtener la Ecuación (14) y mediante una regresión no lineal se obtuvo el valor del $k_L a$.

$$C_L = C_s \left(1 - e^{-k_L a t}\right) \quad (14)$$

Cabe destacar que el método dinámico termina cuándo se aplican la etapa de absorción, para luego continuar con la desorción y así iniciar de nuevo el método para otra replica. No obstante, es necesario manifestar que, durante la ejecución de la última etapa, la absorción, se aplicó simultáneamente el método químico (método de Danckwerts), el cual se describe a continuación.

Determinación del área interfacial específica (a) y el coeficiente local de transferencia de masa (k_L) mediante el método de Danckwerts

Obtención de la constante cinética de reacción (k_1)

La constante cinética de reacción se obtuvo mediante una correlación de estudios previos que se realizaron a soluciones diluidas de NaOH, (Gondal, Asif, Svendsen, & Knuutila, 2015) en un rango de temperaturas de 25 °C a 64°C (Ecuación 15.1). Considerando también la fuerza iónica que ejercieron las sustancias reactantes y las que se formaron durante la reacción (Pohorecki & Moniuk, 1988) (Ecuación 15.2).

$$\ln k_{OH^-}^{\infty} = 26.173 - \frac{5090.9}{T} \quad (15.1)$$

$$\sum B_{ion} I_{ion} = 0.17C_{Na_2CO_3} + 0.29C_{NaOH} \quad (15.2)$$

Además, la constante cinética de reacción a soluciones diluidas guarda una relación con la constante cinética de reacción de segundo orden (Ecuación 15.3). Por lo que al convertir la Ecuación (15.1) a logaritmo base 10 y al sustituirla en la Ecuación (15.3) se tiene la expresión mostrada en la Ecuación (15.4).

$$\log \frac{k_{OH^-}}{k_{OH^-}^{\infty}} = \sum B_{ion} I_{ion} \quad (15.3)$$

$$k_{OH^{-1}} = 10^{11.37 - \frac{2210.95}{T} + 0.17C_{Na_2CO_3} + 0.29C_{NaOH}} \quad (15.4)$$

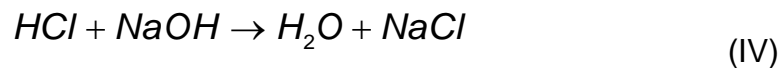
Además, para obtener la constante cinética en unidades requeridas acorde al modelo, es necesario considerar que:

$$k_{OH^{-1}} = \frac{k_1}{C_{NaOH}} \quad (15.5)$$

Obtención de los parámetros ($k_L a$)

Fue necesario una desorción para poder tener una medición más exacta del cambio de concentración del gas participante en la reacción, por lo que durante esta etapa no debió de haber reacción (Linek, Moucha, & Kordač, 2005). Previo a la absorción se procedió a preparar la concentración del componente a analizar (aceite de soya o n-dodecano), considerando también el volumen necesario para de *NaOH* para obtener la solución esperada.

La obtención de la velocidad de absorción se obtuvo mediante el método de titulación con una solución de HCl al 0.05 M (Kunze et al., 2015; Vázquez, Cancela, Riverol, Alvarez, & Navaza, 2000b). Considerando la Ecuación IV:



Se puede observar que ambos reactivos tienen una proporción de 1:1, además tanto el HCl como NaOH son un ácido y una base fuerte, respectivamente, por lo que la cantidad del NaOH se neutralizará en su totalidad con el HCl.(Chang, 2007; L. Dingrando, K. Gregg, N.Hainen, 2003)

Partiendo de lo anterior se pudo aplicar la Ecuación (V). Siendo: V_{NaOH} , el volumen del NaOH que se tomó como muestra en un tiempo t que fue de 5 mL; C_{NaOH} , la concentración del NaOH que se encontró cada intervalo de tiempo t ; V_{HCl} , el volumen del HCl necesario para neutralizar completamente a la base fuerte y C_{HCl} es la concentración del HCl empleada en todas las muestras de NaOH que fue de 0.05 M.

$$V_{NaOH} C_{NaOH} = V_{HCl} C_{HCl} \quad (V)$$

El intervalo de tiempo fue de 2.5 minutos. Al obtener los cambios de concentración del *NaOH* se procedió a obtener el valor de la velocidad de absorción. Con la Ecuación 16 se pudo hallar el área efectiva mediante una regresión lineal (P. V. Danckwerts et al., 1963; El-Shawarby & Elssa, 1980), en el que la variable dependiente fue la velocidad

de absorción del CO_2 ($-r_A$) y la independiente fue la constante cinética de reacción (k_1).

$$-r_{a,CO_2} = C_{CO_2}^* a_{efec} \sqrt{k_{L,CO_2}^2 + k_1 D_{CO_2}^*} \quad (16)$$

La pendiente de la ecuación (16) es igual al producto de la difusividad con el cuadrado del producto de la concentración del gas en el líquido con el área interfacial. Mediante un despeje se obtuvo a_{efec} . El área interfacial específica se obtuvo al dividir el valor del área efectiva entre el volumen total de solución (2.250 L). Al obtener el área interfacial específica (a) se pudo obtener el valor de k_L del CO_2 , al sacarle raíz cuadrada al valor de la ordenada al origen y a este último dividirlo entre el producto de la solubilidad con el valor del área interfacial específica (a).

Obtención de las propiedades fisicoquímicas

- La concentración del CO_2 en el líquido

La concentración del CO_2 en el líquido se obtuvo empleando la constante de Henry, partiendo de información obtenida en trabajos previos acerca de la concentración del CO_2 en el gas (400 ppm), se emplea la Ecuación VI.

$$K_{H,CO_2} = \frac{C_{CO_2}^*}{C_{CO_2,Gas}} = 0.8317 \quad (VI)$$

- La Difusividad del CO_2 en la solución

La difusividad del CO_2 en la solución se calculó empleando la correlación para especies iónicas en soluciones salinas (Duss et al., 2001) (Ecuación 17). Dónde $D_{CO_2}^*$ es la difusividad del CO_2 en la solución, D_{CO_2} es la difusividad del CO_2 en el agua pura (Ecuación 18) y $f_{corr,D}$ es el factor de corrección para la difusividad (Ecuación 19).

$$D_{CO_2}^* = D_{CO_2} f_{corr,D} \quad (17)$$

$$D_{CO_2} = 10^{-8.1764 + \frac{712.5}{T} - \frac{259100}{T^2}} \quad (18)$$

$$f_{corr,D} = 10^{\frac{C_{NaOH}(257.654 - 0.4464T) + C_{Na_2CO_3}(326.66 - 0.00106T)}{752 + 1.877T - 0.00355T^2 + 37C_{NaOH} + 105C_{Na_2CO_3}}} \quad (19)$$

Obtención del coeficiente volumétrico del oxígeno $k_L a_{O_2}$

La obtención del coeficiente volumétrico de transferencia de masa (lado izquierdo de la ecuación) se obtuvo mediante la multiplicación del coeficiente individual de transferencia de masa y el área interfacial efectiva (Ecuación VII):

$$k_L a_{(CO_2)} = k_{L,CO_2} * (a) \quad (VII)$$

Mediante una correlación se pudo obtener el $k_L a$ del oxígeno (Ecuación 20). Se pudo observar una diferencia en los coeficientes volumétricos de transferencia de masa a través de la diferencia de difusividades de ambos gases, pues la difusividad del oxígeno es más grande que la del dióxido de carbono. (Cents, De Bruijn, Brilman, & Versteeg, 2005).

$$\frac{k_L a_{CO_2}}{k_L a_{O_2}} = \left(\frac{D_{O_2}}{D_{CO_2}} \right)^{2/3} = 0.89 \quad (20)$$

Obtención del coeficiente individual de transferencia de masa para el oxígeno k_{L,O_2}

Al obtener el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del oxígeno $k_L a_{O_2}$ se procedió a dividir este último valor entre el valor del área interfacial específica; ya que este último parámetro engloba la medida de una mezcla de gases y no de uno solo en específico. Tal operación se expresa en la Ecuación 21:

$$k_{L,O_2} = \frac{k_L a_{O_2}}{a} \quad (21)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de varianza para el $k_L a_{O_2}$ obtenido mediante el método dinámico

Se realizó el diseño factorial por bloques al azar en el cual los dos bloques son las dos sustancias (aceite de soya y el dodecano) con tres factores a considerar (la concentración volumétrica de la sustancia, la velocidad de aireación y la velocidad de agitación).

La variable de respuesta a analizar fue el $k_L a_{O_2}$ obtenido en el sensor por el método dinámico. Se empleó el mismo software mencionado anteriormente para el análisis de varianza (ANOVA) obteniendo la siguiente información en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) para el $k_L a_{O_2}$ del método dinámico

Fuente	Suma de Cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Bloque	0.000932872	1	0.000932872	20.39	0.0000
B: Concentración	0.000635885	4	0.000158971	3.48	0.0134
C: Velocidad de Aireación	0.000394322	2	0.000197161	4.31	0.0183
D: Velocidad de Agitación	0.0000222398	1	0.0000222398	0.49	0.4886
RESIDUOS	0.00247001	54	0.000045741		
TOTAL	0.0042657	62			

En la Tabla ANOVA se descompone la variabilidad del $k_L a$ del sensor en contribuciones debidas a 4 factores. Los valores $-p$ prueban la significancia estadística de cada uno de aquellos. En este caso los efectos que más afecta estadísticamente, acorde al programa, son los efectos de bloque, concentración y velocidad de aireación por tener un valor $-p$ menor a 0.05.

El efecto del bloque tiene una influencia inherente en el coeficiente $k_L a_{O_2}$ pues la naturaleza de cada sustancia en su función como facilitador o no de del transporte de masa, está ya establecida.

La concentración también influyó en la variable de respuesta ($k_L a_{O_2}$) pues la presencia de sustancias adicionadas genera una segunda fase líquida y por ende una nueva área de acarreo del oxígeno, afectando la transferencia de masa tal como lo han mencionado trabajos previos (A. I. Galaction, Cascaval, Oniscu, & Turnea, 2004; A. I. Galaction et al., 2005). Sin embargo, una cosa es el comportamiento estadístico y otra la concordancia con fenomenología asociada a los experimentos y los resultados observados. Las tendencias particulares del comportamiento de la transferencia de masa y sus razones se discutirán en las siguientes secciones.

Para el caso del hidrocarburo, como se mencionó al inicio de este trabajo, el proceso de transferencia en el cual cumple la función de vector de oxígeno consiste en que las gotas son absorbidas a las superficies de las burbujas y por consiguiente se genera un área de transferencia que está en función de los cambios de concentración que el hidrocarburo pueda experimentar, tal y como lo reportaron trabajos anteriores. (Bioscience & Wang, 2002; Clarke & Correia, 2008b; Correia et al., 2010; Da Silva, Calado, et al., 2006; A. I. Galaction et al., 2005; Jianlong, 2000)

Finalmente, en cuanto al factor velocidad de aireación se puede ver que influyó en la variable de respuesta porque la velocidad de aireación es inversamente proporcional al tiempo en que las burbujas ascienden desde el difusor hasta la interface gas-líquido. Mientras más rápida sea la velocidad (régimen turbulento) menor será el tiempo de residencia y por ende menor será el tiempo de adhesión que habrá entre las burbujas y las gotas de aceite o del hidrocarburo; favoreciendo en menor grado al transporte de masa.

Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ obtenido por el método dinámico

En las Figuras 5 a 10 se visualizan los comportamientos de transferencia de oxígeno en sus distintas concentraciones del aceite de soya y del dodecano a las velocidades de aireación de 2 ,4 y 6 L/min respectivamente. Independientemente de la significancia estadísticas reportada con respecto a las concentraciones (el aceite de soya tuvo un coeficiente de variación del 86.03% y el n-dodecano de 74.79%), los datos no presentan tendencias claramente definidas de incremento o reducción con respecto al porcentaje de aceite de soya ni tampoco con respecto a la velocidad de agitación. Tres posibilidades que podrían explicar este comportamiento inesperado son las siguientes:

1) El $k_L a$ es independiente de la concentración de las sustancias adicionadas y de la velocidad de agitación. Esta alternativa puede ser razonable para la primera afirmación, aunque existe constancia de otros trabajos (Dumont, Andrés, Le Cloirec, Andrès, & Le Cloirec, 2006; Dumont & Delmas, 2003; Rols, Condoret, Fonade, & Goma, 1990; Routledge, 2012b) de que tanto el aceite vegetal como el dodecano actúan como vectores de oxígeno. Podrían haberse dado las circunstancias experimentales (la altura del impulsor en el reactor con relación al medio líquido, el desgaste del sensor y/o del difusor), que redujeran esta capacidad de mejorar el coeficiente volumétrico, posiblemente una variación sin tendencia del área interfacial. Sin embargo, es poco probable que a mayor velocidad de agitación se detecte un menor valor para el parámetro mencionado, pues en tanto las velocidades de gas sean moderadas, es bien conocido que su valor aumenta siempre que aumente la agitación y mezclado del medio. (Ahmad, Holland, & McKay, 1994; Karimi et al., 2013)

2) Los patrones de flujo y la topología de las burbujas de gas fueron muy variables. Las trayectorias de los conglomerados de burbujas que salían de difusor probablemente fueron variantes, al igual que la distribución de sus tamaños. Tanto el difusor como el impulsor estuvieron ubicados sobre el eje central del biorreactor. El chorro de burbujas que salía del difusor atravesaba la región del impulsor el cual, idealmente, las debía dispersar además de favorecer la ruptura de burbujas grandes en otras más pequeñas. Sin embargo, si el flujo de burbujas de gas tenía una trayectoria oscilante, no todo el chorro de burbujas entraba a la zona de influencia mecánica del impulsor, provocando que su dispersión y la generación de burbujas más pequeñas haya tenido comportamientos oscilatorios, además de que pudo haberse desviado, por mucho o poco, de su eje rotacional porque impulsor no estuvo fijo mediante un sello rotacional eso también haya hecho que la mezcla no sea homogénea y ni mucho menos el corte. Esto concordaría con la falta de tendencia del $k_L a$ con respecto a la concentración y la velocidad de agitación, siendo que el área interfacial variable debido a tamaños variable de burbuja ocasionaría el enmascaramiento de cualquier efecto de vector de oxígeno que pudiera tener el aceite vegetal.

3) Errores experimentales y metodológicos. A la luz de lo indicado en el párrafo anterior, las mediciones aparentemente son sensibles a ligeras variaciones en la disposición espacial relativa entre el difusor y el agitador. El rotor del impulsor no estuvo fijo mediante un sello mecánico que garantizara que ocuparía exactamente la misma posición en los diferentes experimentos, sino que se fijaba en la línea central del reactor a lo largo de un espacio que a pesar de ser estrecho, podría permitir variaciones pequeñas, del orden de los milímetros pero que podrían representar un

cambio en la dirección de incidencia del chorro de burbujas sobre el difusor. Cualquier alteración en el mezclado y la redispersión de burbujas implicaría que el punto de medición del sensor variaría su captación de medidas. Finalmente, la presencia de aceite vegetal o hidrocarburo pudo afectar gradualmente el funcionamiento de la membrana selectiva del sensor de oxígeno disuelto o contribuir al taponamiento del difusor, aspecto que fue omitido durante el desarrollo experimental.

En cuanto a la descripción de las figuras con relación a los valores y tendencias particulares de cada velocidad de aireación, se mencionan a continuación.

A la velocidad de 2 L/min (Figura 5), para la velocidad de 500 rpm se observa que el valor del $k_L a$ para el agua disminuyó 43.93% al aumentar la concentración del aceite de soya al 1%. Además, que conforme aumentaba la concentración del aceite de soya el valor del $k_L a$ se mantiene constante. Sin embargo, cuando se experimentó a la concentración del 10% se observó que el valor del coeficiente tuvo un incremento del 106.53%.

A 750 rpm se observó que al 3% cuyo valor (0.00491 L/min) fue 2 veces mayor que el del agua pura (0.00245 L/min). Finalmente, en las últimas dos concentraciones con las que se trabajó (4% y 10%) se observó que los cambios que hubo en el $k_L a$ fueron mínimos con respecto al del 3%, por lo que el valor se mantuvo constante.

A la velocidad intermedia de aireación, 4 L/min (Figura 6), se observa que a 500 rpm el $k_L a$ tuvo un decremento del 83.44% entre 0 y 1 % v/v y el efecto de la concentración sobre $k_L a$ no fue significativo en las concentraciones con que se trabajó (1% al 10%). Para 750 rpm se observó que en las primeras 2 concentraciones el valor se mantuvo constante; sin embargo, a partir del 3% el valor aumentó 109.6% con relación al del 2y en las concentraciones posteriores al 3% (4% y 10%) se obtuvieron valores del $k_L a$ muy cercanos al del 3%, pudiéndose afirmar así que se mantuvo constante pero siempre siendo 2.27 veces más grande que el del agua pura (0.0033524 L/seg).

En la velocidad de aireación de 6 L/min (Figura 7) se observó (tanto a 500 rpm como a 750 rpm), que conforme aumentaba la concentración para el aceite, el valor del $k_L a$ no

tuvo cambios significativos en sus valores y que incluso no alcanzaron a igualar al valor del agua pura.

En la figura 8 se observan los resultados correspondientes a la velocidad de $2 \text{ } \frac{\text{L}}{\text{min}}$. A 500 rpm se observó que conforme aumentó la concentración los valores del $k_L a$ no se ven favorecido, es decir se mantienen constantes. A 750 rpm se observó que conforme aumentaba la concentración, el hidrocarburo no experimentó cambios significativos en su valor de $k_L a$, al menos hasta el 0.18%. Sin embargo, entre 0.18% y 0.37% v/v se observa un incremento del 83.98%, siendo que además se obtiene el máximo valor del $k_L a$ obtenido en el rango de concentraciones trabajado (0-0.74% v/v), siendo este último 9.6 veces mayor que el del agua pura.

Para la velocidad intermedia de aireación (Figura 9): $4 \text{ } \frac{\text{L}}{\text{min}}$, se observó que a 500 rpm el valor del $k_L a$ tuvo un decremento del 52.26% entre el 0 y 0.18% v/v. Además, el valor del coeficiente se mantuvo constante hasta la concentración del 0.37%, pues a partir de esta concentración el valor del $k_L a$ comenzó a incrementarse, y de hecho al 0.74% el valor del coeficiente fue 2.45 veces mayor que el del agua pura. Para la segunda velocidad de agitación mecánica, 750 rpm, se puede ver que conforme aumentó la concentración hubo un incremento del $k_L a$, de tal forma que al 0.37% v/v el valor del coeficiente fue 10.9 veces mayor que el agua pura.

A la velocidad más alta de aireación, $6 \text{ } \frac{\text{L}}{\text{min}}$, (Figura 10), a 500 rpm se observó que entre el 0 y 0.18% hubo un decrecimiento del 58.25 %, mientras que en el resto de las concentraciones trabajadas los cambios que hubieron no fueron estadísticamente significativos por lo que el $k_L a$ se mantuvo constante. A 750 rpm se observó que el valor del $k_L a$ no tuvo cambios estadísticamente significativos hasta la concentración 0.37% v/v), decreció en un 39.61% con relación al agua pura; sin embargo, el aumento de la concentración al 0.55% v/v se incrementó el $k_L a$ en un 85.1%. Finalmente, en la última concentración, 0.74% v/v, hubo un decremento del 62.4% con relación al obtenido en la concentración anterior y un decremento del 30.38% con relación al del agua pura.

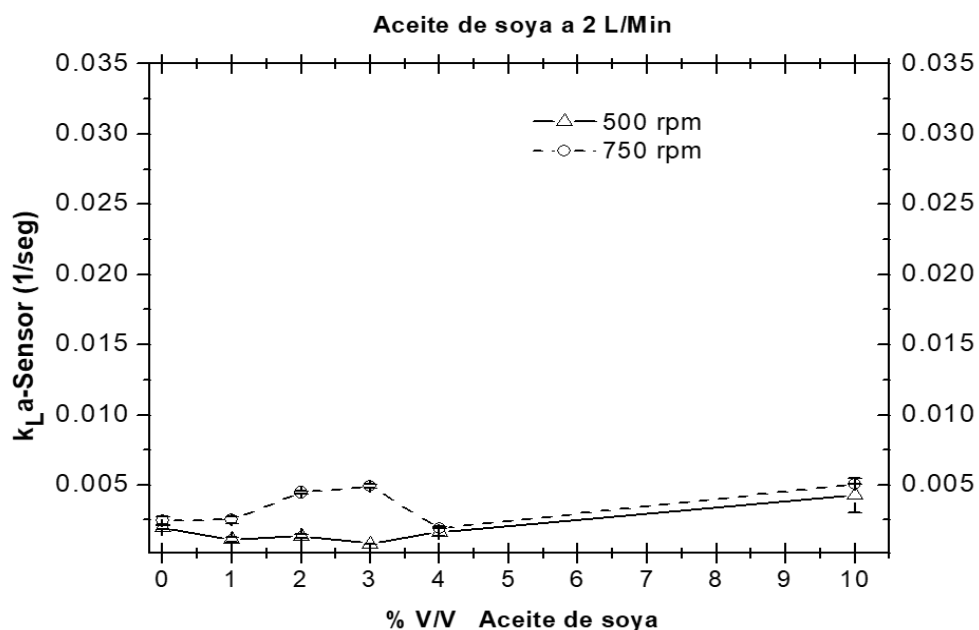


Figura 5.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 2 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método dinámico.

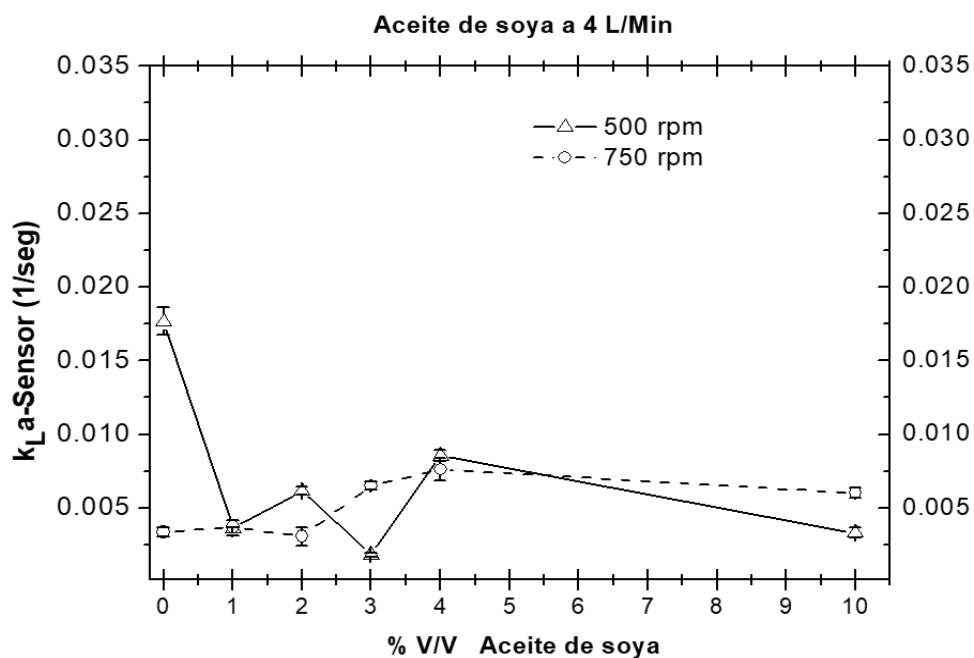


Figura 6.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 4 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método dinámico.

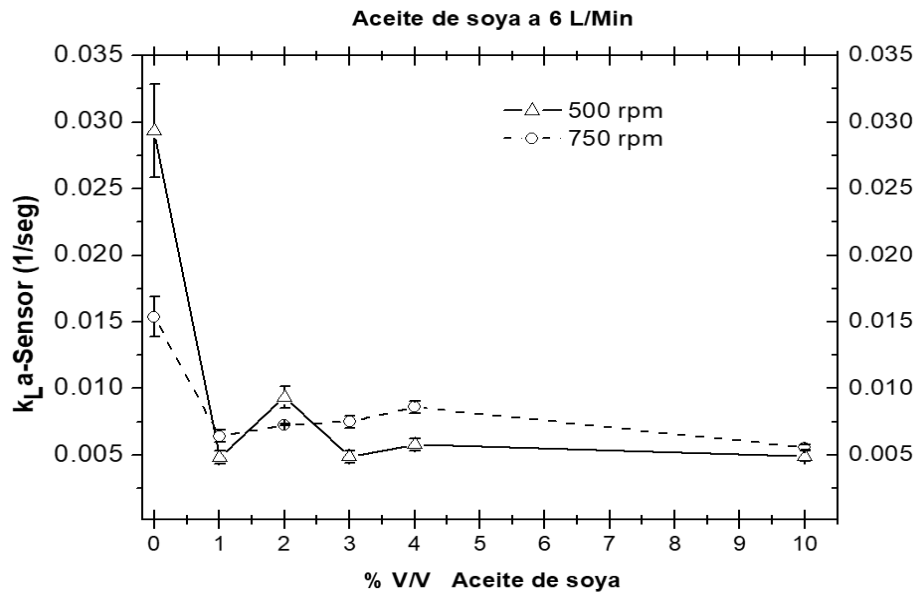


Figura 7.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del aceite de soya a 6 L/min en el método dinámico

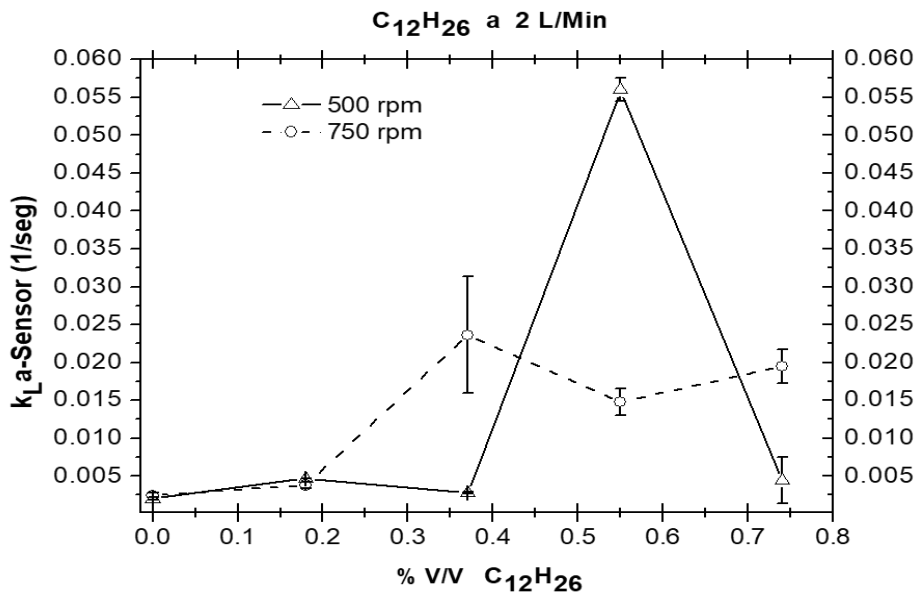


Figura 8.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 2 L/min en el método dinámico

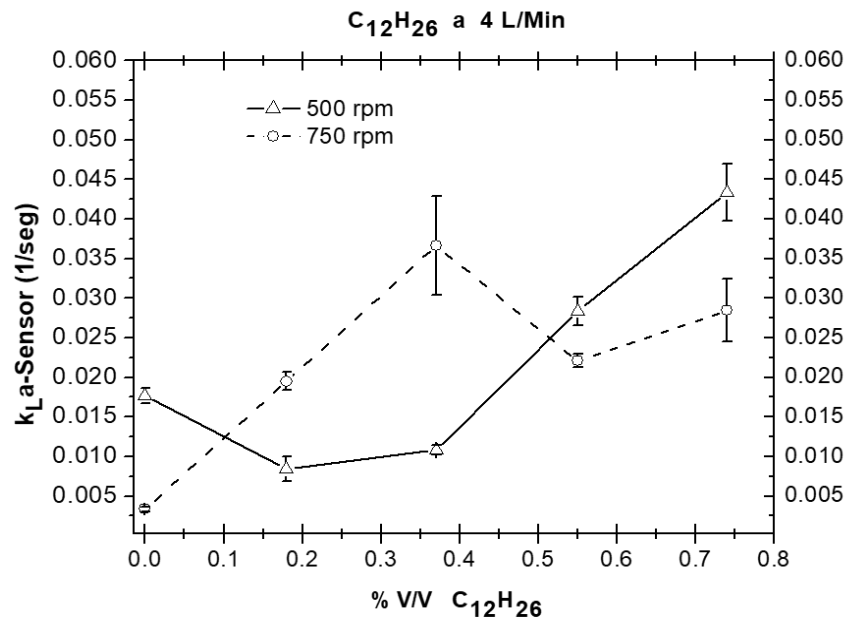


Figura 9.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 4 $\frac{L}{min}$ en el método dinámico

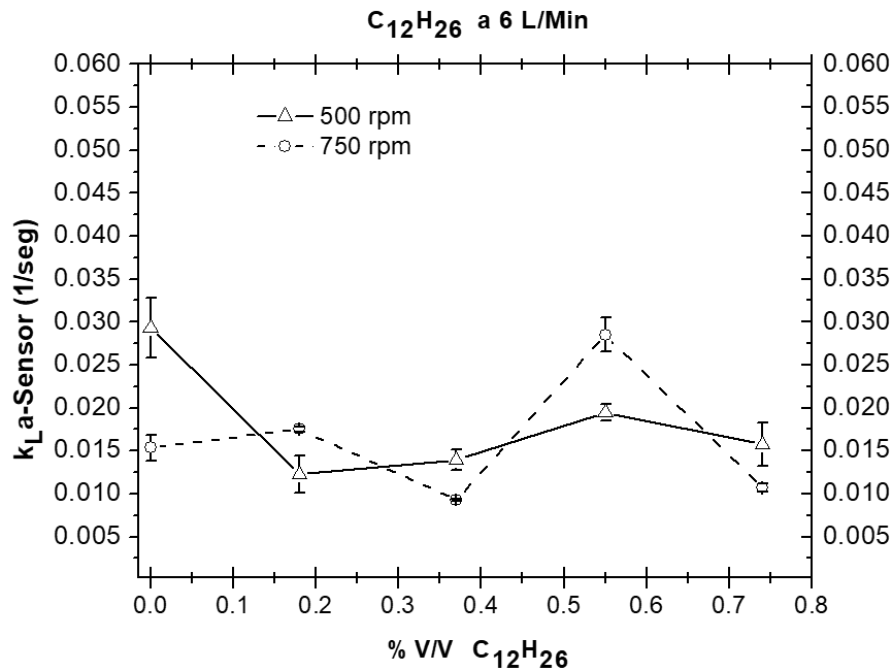


Figura 10.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a la concentración del $C_{12}H_{26}$ a 6 $\frac{L}{min}$ en el método dinámico.

Pese a la falta de resultados confiables en cuanto al efecto de la agitación mecánica y la concentración de especies, hay aspectos interesantes que vale la pena resaltar:

1. Se observó un claro aumento del $k_L a_{O_2}$ cuando se aumentó el flujo volumétrico de aire (ver Figuras 11 y 12). La velocidad de ascenso de las burbujas y su población se incrementaron conforme se aumentó la alimentación de gas. A mayores velocidades de ascenso el espesor de las capas límites se reduce y el transporte interfacial se incrementa. (Dumont & Delmas, 2003; Krishna & Van Baten, 2003; Nishikawa, Kayama, Nishioka, & Nishikawa, 1994) Por otra parte, una mayor población de burbujas implica una mayor área interfacial. (Krishna & Van Baten, 2003; Nishikawa et al., 1994) El efecto de la velocidad de gas es lo suficientemente insensible a alteraciones menores en patrones de flujo o el mezclado y es una variable gobernante preeminente en el transporte interfacial de masa.

2. Los valores globales del $k_L a_{O_2}$ fueron mayores en sistemas conteniendo dodecano que en sistemas con aceite vegetal. De hecho, en promedio los $k_L a_{O_2}$ de sistemas con hidrocarburo (considerando las tres velocidades de aireación) fueron, en promedio 195.011 % veces mayor que para los sistemas con aceite vegetal. Esto indica la acción como vector de oxígeno de esta sustancia a las concentraciones evaluadas, las cuales dieron valores del coeficiente, diferentes al amplio rango de concentraciones que trabajó Galaction. (A. I. Galaction et al., 2004, 2005) No obstante en la velocidad intermedia de aireación ($4 \text{ } \frac{L}{\text{min}}$) se observa una linealidad de incremento entre la concentración y el $k_L a_{O_2}$ para concentraciones bajas, lo cual es acorde a lo que Silva reportó en su trabajo (Da Silva, Mendes, et al., 2006); y que también se observa un corte o máximo en el incremento constante al cuál Rols afirma que puede deberse al aumento aparente de viscosidad (Rols et al., 1990) y que también la tendencia de corte es similar a la que él reportó; y también otros autores coinciden con él. (Jia, Wang, Prihardi Kahar, Park, & Okabe, 1997; Jianlong, 2000)

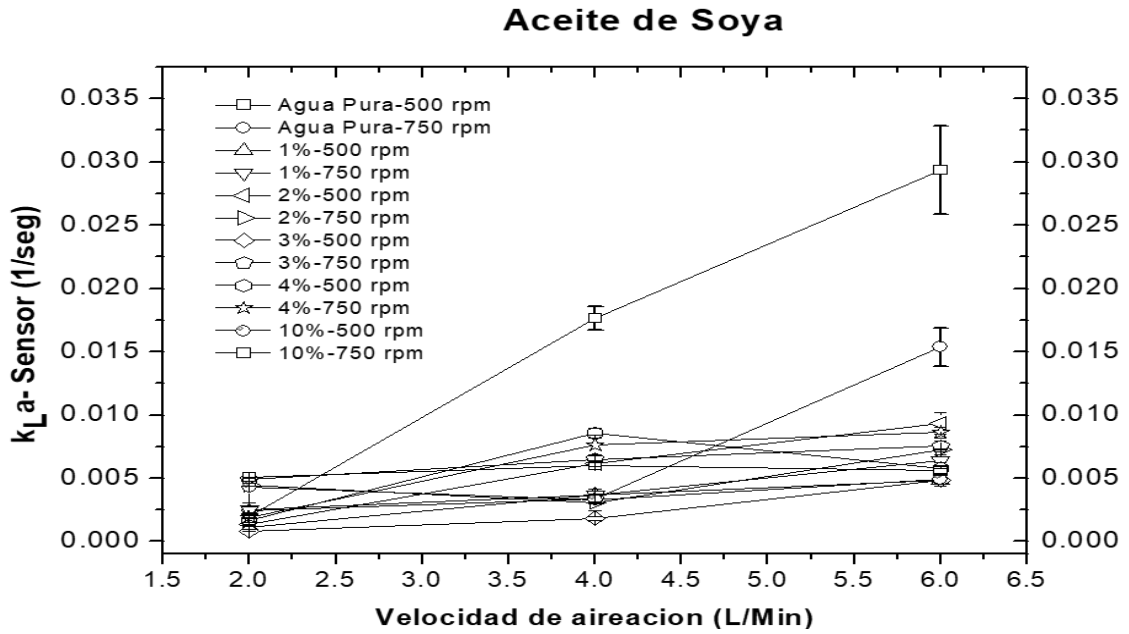


Figura 11.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a flujo volumétrico de aire para el aceite de soya.

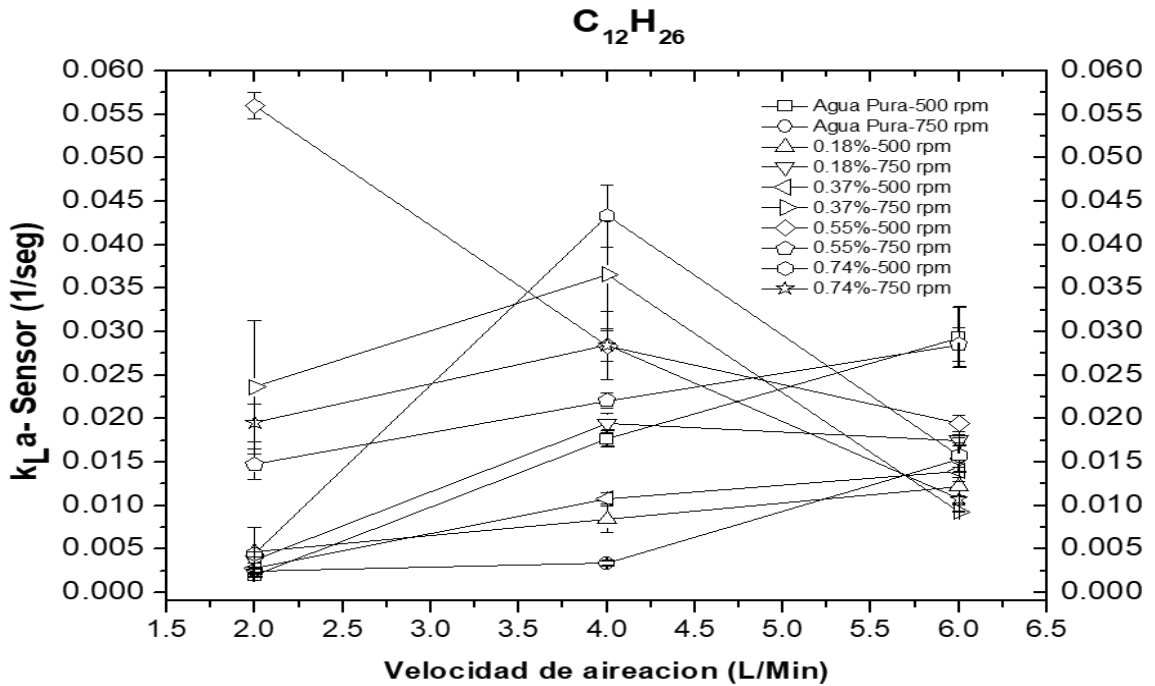


Figura 12.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ con respecto a flujo volumétrico de aire para el n-dodecano

Diseño experimental para el $k_L a_{O_2}$ obtenido en el método de Danckwerts

Al igual que para los resultados obtenidos en el método dinámico, también se aplicó la transformación de potencia de Box-Cox, pues también era necesario tener una distribución normal de los valores para realizar el diseño experimental mediante el mismo software estadístico mencionado con anterioridad.

Tabla 4. Análisis de varianza (ANOVA) para el $k_L a_{O_2}$ por el método de Danckwerts

Fuente	Suma de Cuadrados	G. L	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Bloque	0.00252739	1	0.00252739	51.05	0.0000
B: Concentración	0.000967891	4	0.000241973	4.89	0.0050
C: Velocidad de Aireación	0.0000664931	2	0.0000332466	0.67	0.5202
D: Velocidad de Agitación	0.00000534246	1	0.00000534246	0.11	0.7454
RESIDUOS	0.00118814	24	0.0000495059		
TOTAL	0.00496884	32			

En la Tabla ANOVA se descompone la variabilidad del $k_L a_{O_2}$ de Danckwerts en contribuciones debidas a 4 factores y la información del análisis de varianza (ANOVA) se visualiza en la tabla 3. Al aplicar el diseño experimental, se observa que, de acuerdo al programa, los efectos que más influyeron en el coeficiente, fueron el bloque (tipo de sustancia) y la concentración por tener valores-P menores a 0.05.

Como ya se mencionó antes, cada sustancia (bloque) tiene influencia inherente en el coeficiente $k_L a_{O_2}$ pues su naturaleza misma de cada componente es muy diferente una de otra y por consiguiente sus propiedades fisicoquímicas (que son requeridas en el método de Danckwerts) tales como la difusividad favorecen o no al transporte de masa.

Al igual que en el ANOVA del método dinámico, la concentración también influyo en la variable de respuesta ($k_L a_{O_2}$) pues la presencia de sustancias que cumplen la función de vector de oxígeno genera una fase orgánica líquida como producto de la unión de gotas de aquellas con las burbujas de aire. Y que aunque no se determinaron los valores de viscosidad en este trabajo, se sabe que dichas sustancias tienen valores diferentes de viscosidad (aunque no se determinaron sus valores en este trabajo), que éstas tienen un efecto en el flujo de transporte en función de los cambios de concentración. (Clarke & Correia, 2008a; Correia et al., 2010; Da Silva, Calado, et al.,

2006; A. I. Galaction et al., 2004; Jianlong, 2000). En este caso, no se observó significancia estadística con respecto a la velocidad de aireación y la velocidad agitación.

Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ obtenido por el método de Danckwerts

En las Figuras 13 a 18 se visualizan los comportamientos de transferencia de oxígeno en sus distintas concentraciones del aceite de soya y del dodecano a las velocidades de aireación de 2, 4 y 6 L/min respectivamente, obtenidos mediante el método de Danckwerts. Los datos obtenidos no presentan cambios en la transferencia de oxígeno ni de incremento ni reducción con respecto al porcentaje de aceite de soya ni tampoco con respecto a la velocidad de agitación, pues los valores son muy bajos y son físicamente irreales. Los resultados obtenidos por el método dinámico, pese a los detalles o errores reportados, están en un orden de magnitud físicamente razonable. Los resultados obtenidos por el método de Danckwerts, por otra parte, son de órdenes de magnitud mucho menores a los rangos físicamente razonables para este tipo de sistemas. Esto lleva como consecuencia el descarte de estos datos por su falta de confiabilidad. Por ende, los datos de área específica interfacial y k_L tampoco son fiables pues se calculan directamente de los valores de $k_L a_{O_2}$.

Las siguientes posibilidades que podrían explicar este comportamiento inesperado son las siguientes:

- 1) La reacción que ocurre entre $NaOH$ y CO_2 involucra a dos reacciones reversibles cuyas constantes de equilibrio son muy grandes y por consiguiente estudios previos han reportado que la reacción es muy rápida, (Cents, Brillman, & Versteeg, 2001; Hikita, Asai, & Takatsuka, 1976; Vázquez, Cancela, Riverol, Alvarez, & Navaza, 2000a; Vázquez et al., 2000b) por lo que debió ser necesario usar una solución amortiguadora de carbonatos y bicarbonatos para mantener constantes la concentración de los iones involucrados en las reacciones parciales (CO_3^{2-} , HCO_3^- y OH^-) así como también los tiempos de medición debieron de ser más cortos para obtener el mayor número de muestras de $NaOH$ en los primeros cinco minutos.
- 2) El uso de sustancias corrosivas como el $NaOH$, así como las mismas sustancias de análisis (aceite e hidrocarburo) desgastaron al difusor empleado más rápido de lo que se consideró, ya que los poros ya no tenían el mismo diámetro en el que salían las burbujas y por consiguiente su funcionamiento ya

no era tan efectivo como el que se esperaba; por lo que es necesario considerar un material más resistente ante el uso de estas sustancias y cambiarlo con mayor periodicidad cuando se observe su desgaste.

- 3) El medio acuoso con el que se trabajaba (y en el cual estaba formado por el aceite vegetal o el n-dodecano, el agua bidestilada y el $NaOH$) para al menos cada velocidad de aireación fue el mismo, siendo que al terminar de tomar muestras para cada réplica se pudieron haber quedado residuos del $NaOH$ o qué también, para el caso del aceite, este haya retenido aquel. Es necesario considerar, para experimentos futuros, su reemplazo con más periodicidad y considerar la cantidad de $NaOH$ que no reaccionó al final de la absorción. Es posible que la concentración del $NaOH$ no pudo ser estimada con la mayor precisión posible pues no había una solución amortiguadora que regulara y/o que mantuviera constantes las concentraciones de los productos, que los residuos acumulados de la réplica anterior no se consideraron para el cálculo de la nueva concentración inicial de la siguiente réplica, y que además es necesario considerar una estandarización mediante una valoración con Ftalato ácido de potasio.
- 4) En la toma de muestras se aplicó la técnica de volumetría para la estimación de la concentración de $NaOH$ que se generaba cada 2 minutos durante la reacción, pero es posible que la técnica empleada tenga un error inherente de medición y que se puede reducir para trabajos futuros si se empleara, para una medición más precisa, un instrumento de medición de pH, para estimar con mayor exactitud y precisión la concentración del $NaOH$ en la absorción.

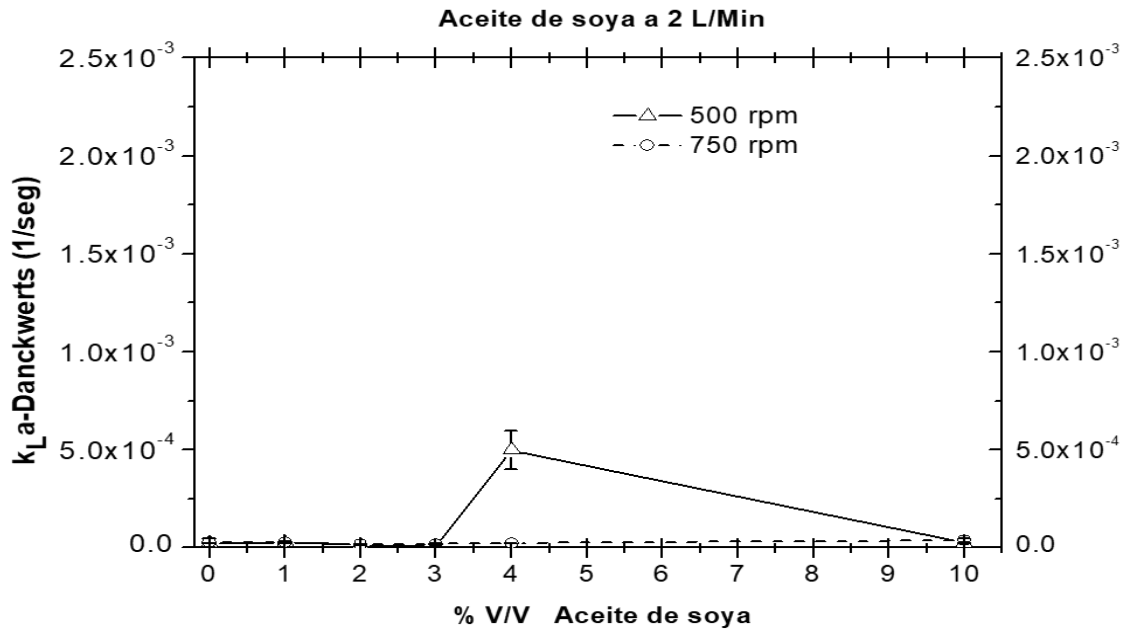


Figura 13.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 2 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts

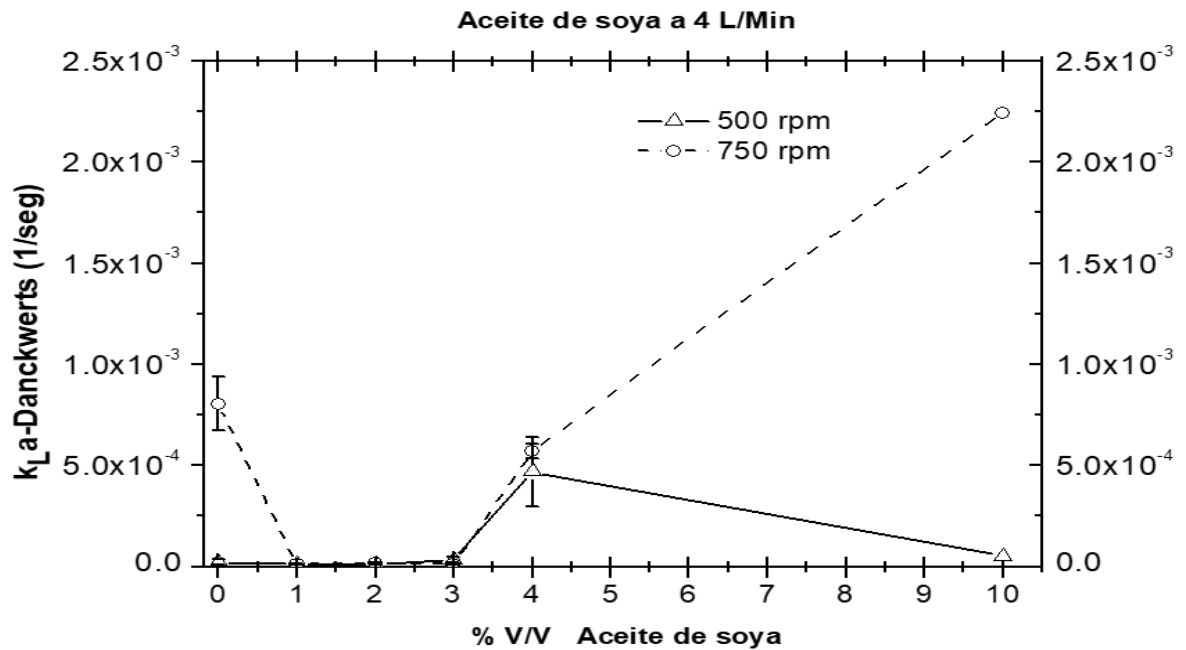


Figura 14.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 4 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts

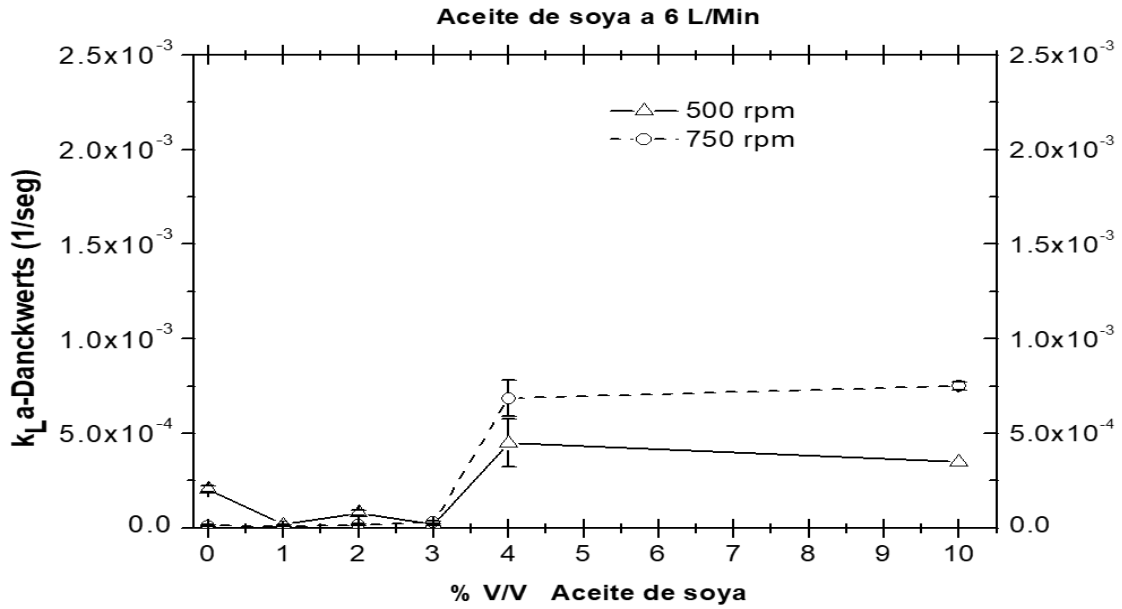


Figura 15.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el aceite de soya a 6 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts

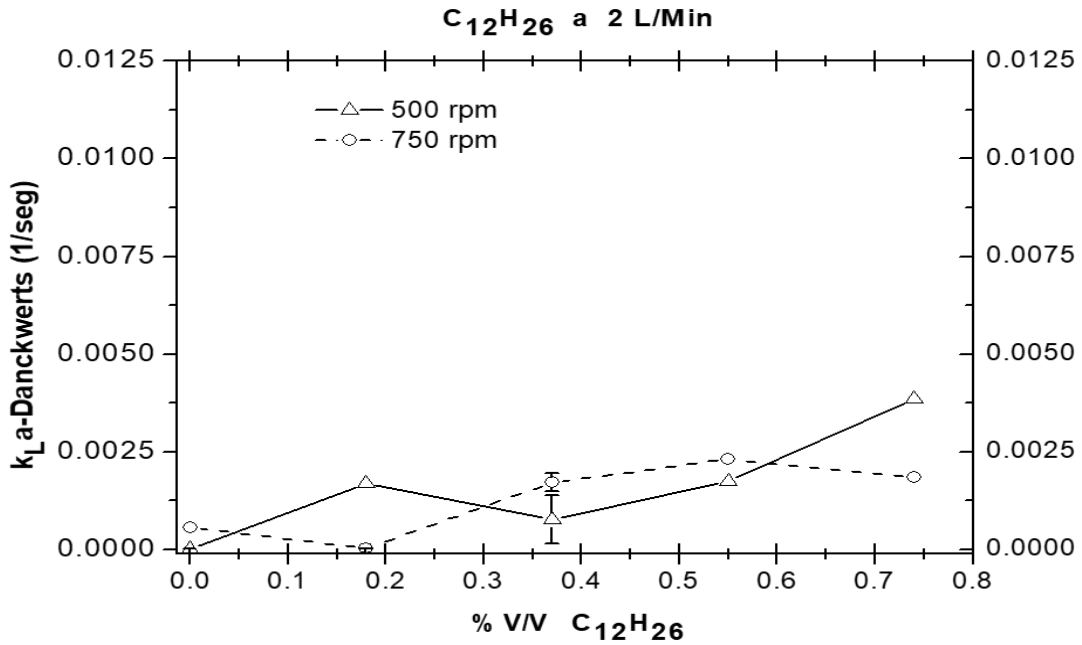


Figura 16.-Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el C₁₂H₂₆ a 2 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts

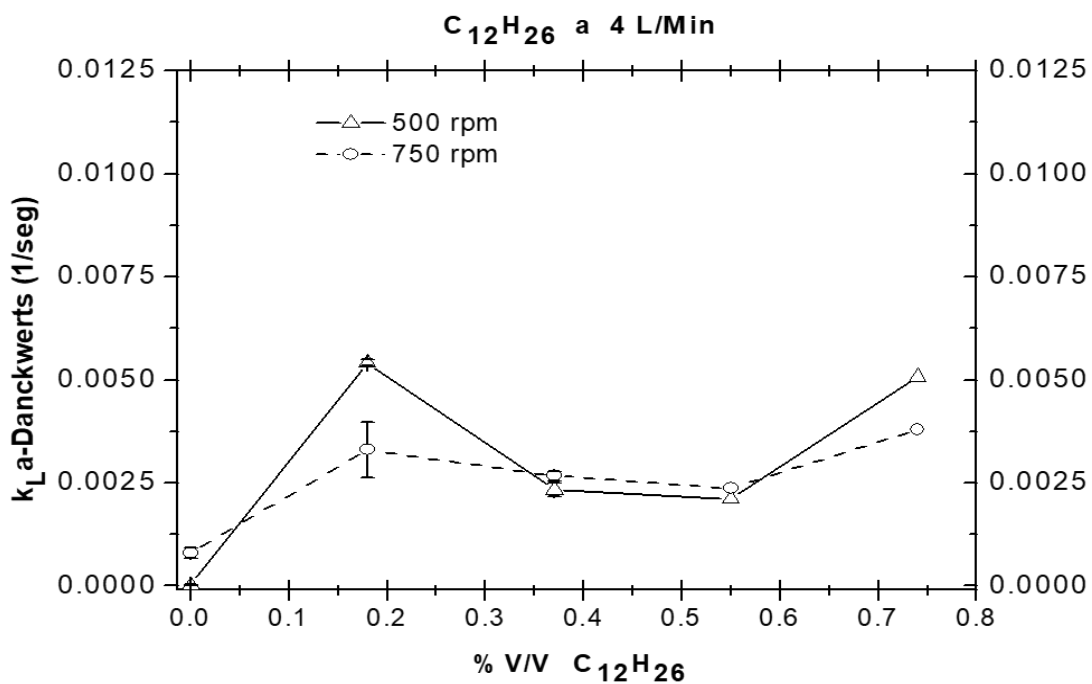


Figura 17.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el $C_{12}H_{26}$ a 4 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts

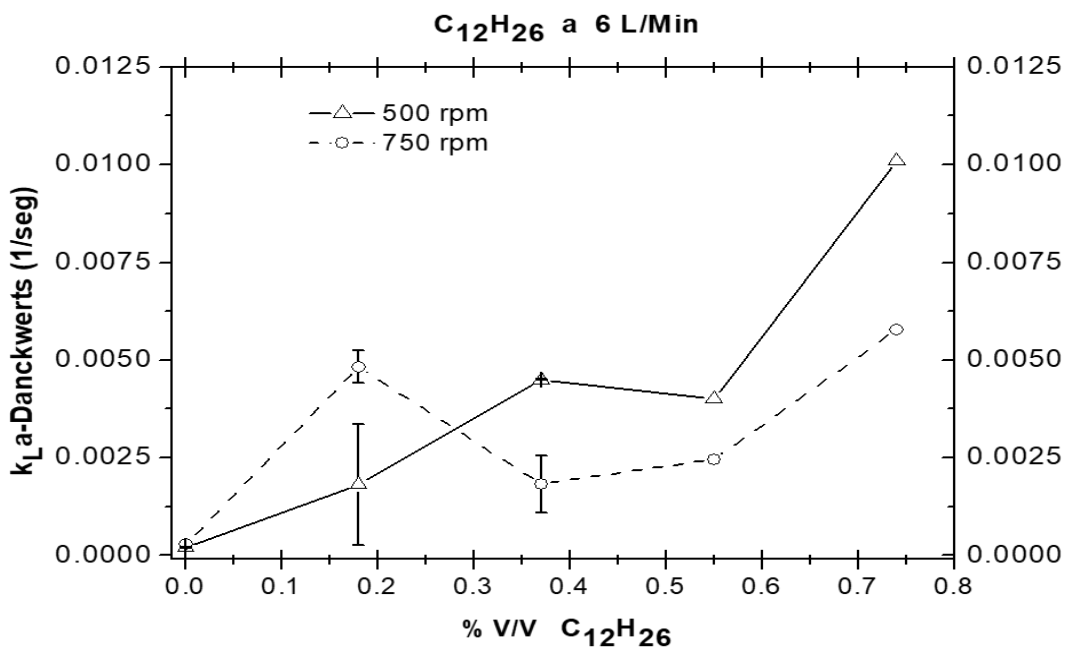


Figura 18.- Coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_L a_{O_2}$ para el $C_{12}H_{26}$ a 6 $\frac{L}{\text{min}}$ en el método de Danckwerts.

Todos los datos mostrados en las gráficas anteriores (tanto del método de Danckwerts como el del método dinámico) son presentados en tablas en el anexo 2, de ambas sustancias, al final de este trabajo.

CONCLUSIONES

- El dodecano actuó como vector de oxígeno de forma mucho más significativa que el aceite vegetal. A diferencia del aceite, probablemente el dodecano no tuvo actividad antiespumante paralela que reduzca el área interfacial. En promedio los $k_L a_{O_2}$ de sistemas con hidrocarburo fueron, 195 % veces mayor que para los sistemas con aceite vegetal.
- Uno de los intereses de la tesis, que fue determinar rangos de concentración en los cuales se observen tendencias en las actividades de vector de oxígeno y/o antiespumante de las sustancias evaluadas, no se consiguió. No se detectaron tendencias claras del comportamiento del $k_L a_{O_2}$ con respecto a las concentraciones evaluadas. Es probable que los rangos de concentración evaluados no capturaron una región de cambios o tendencias significativas claras, pese a que fueron establecidos a partir de un análisis guía desde el estado del arte.
- El efecto de la velocidad de aireación fue claramente benéfico para la transferencia volumétrica de oxígeno. A mayores velocidades de ascenso el transporte interfacial se incrementa, al igual que la población y el área interfacial de las burbujas.

REFERENCIAS

- Aferka, S., Viva, A., Brunazzi, E., Marchot, P., Crine, M., & Toye, D. (2011). Tomographic measurement of liquid hold up and effective interfacial area distributions in a column packed with high performance structured packings. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3413–3422. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.022>
- Ahmad, M. N. N., Holland, C. R. R., & McKay, G. (1994). Mass transfer studies in batch fermentation: Mixing characteristics. *Journal of Food Engineering*, 23(2), 145–158. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)90083-3)
- Arapatsakos, C., Moschou, M., & Sakalidou, F. (2012). *The Soy Oil Behavior on Diesel Engine*. *International Journal of Energy Science*.
- Bai, F. W., Anderson, W. A., & Moo-Young, M. (2008). Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances*, 26(1), 89–105. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.09.002>
- Barbato, M., Scoma, A., Mapelli, F., De Smet, R., Banat, I. M., Daffonchio, D., ... Borin, S. (2016). Hydrocarbonoclastic alcanivorax isolates exhibit different physiological and expression responses to N-dodecane. *Frontiers in Microbiology*, 7(DEC). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.02056>
- Bhosale, H., & Kadam, T. (2015). Lipase Production from Bacillus sp Using Soybean Oil Cake as Substrate. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Research*, 3(5), 213–228. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/278390922>
- Bioscience, J. O. F., & Wang, L.-S. T. L. and T.-H. T. and T. C. (2002). Application of Oxygen Vectors to Aspergillus terreus Cultivation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 94(5), 453–459.
- Bizukojc, M., & Ledakowicz, S. (2015). Bioprocess engineering aspects of the cultivation of a lovastatin producer aspergillus terreus. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 149, 133–170. https://doi.org/10.1007/10_2014_302
- Blaga, A. C., Ciobanu, C., Cașcaval, D., & Galaction, A. I. (2018). Enhancement of ergosterol production by Saccharomyces cerevisiae in batch and fed-batch fermentation processes using n-dodecane as oxygen-vector. *Biochemical Engineering Journal*, 131, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.12.010>
- Cao, W., Wang, Y., Luo, J., Yin, J., & Wan, Y. (2018). Role of oxygen supply in α , ω -dodecanedioic acid biosynthesis from n-dodecane by Candida viswanathii ipe-1: Effect of stirring speed and aeration. *Engineering in Life Sciences*, 18(3), 196–203. <https://doi.org/10.1002/elsc.201700142>
- Cents, A. H. G., Brillman, D. W. F., & Versteeg, G. F. (2001). Gas absorption in an agitated gas-liquid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 56(3), 1075–1083. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00324-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00324-9)
- Cents, A. H. G., De Bruijn, F. T., Brillman, D. W. F., & Versteeg, G. F. (2005). Validation of the Danckwerts-plot technique by simultaneous chemical absorption of CO₂ and physical desorption of O₂. *Chemical Engineering Science*, 60(21), 5809–5818. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.021>
- Chang, R. (2007). Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. In *Química* (pp. 708–713). ChemEngineering. (2018). Henry's Law. Retrieved from

- https://chemengineering.wikispaces.com/Henry%27s+Law#cite_note-6
- Cheng, Q. Y., An, X. P., Li, Y. D., Huang, C. L., & Zeng, J. B. (2017). Sustainable and Biodegradable Superhydrophobic Coating from Epoxidized Soybean Oil and ZnO Nanoparticles on Cellulosic Substrates for Efficient Oil/Water Separation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(12), 11440–11450. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02549>
- Chiou, J.-P., & Wang, F.-S. (1999). Hybrid method of evolutionary algorithms for static and dynamic optimization problems with application to a fed-batch fermentation process. *Computers & Chemical Engineering*, 23(9), 1277–1291. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(99\)00290-2](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00290-2)
- Clarke, K. G., & Correia, L. D. C. (2008a). Oxygen transfer in hydrocarbon-aqueous dispersions and its applicability to alkane bioprocesses: A review. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3), 405–429. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.020>
- Clarke, K. G., & Correia, L. D. C. (2008b). Oxygen transfer in hydrocarbon – aqueous dispersions and its applicability to alkane bioprocesses: A review, 39, 405–429. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.020>
- Clarke, K. G., Williams, P. C., Smit, 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. *Biochemical Engineering Journal*, 28(3), 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.11.007>
- Correia, L. D. C., Aldrich, C., & Clarke, K. G. (2010). Interfacial gas – liquid transfer area in alkane – aqueous dispersions and its impact on the overall volumetric oxygen transfer coefficient. *Biochemical Engineering Journal*, 49(1), 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.12.007>
- Da Silva, T. L., Calado, V., Silva, N., Mendes, R. L., Alves, S. S., Vasconcelos, J. M. T., & Reis, A. (2006). Effects of hydrocarbon additions on gas-liquid mass transfer coefficients in biphasic bioreactors. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 11(3), 245–250. <https://doi.org/10.1007/BF02932038>
- Da Silva, T. L., Mendes, A., Mendes, R. L., Calado, V., Alves, S. S., Vasconcelos, J. M. T., & Reis, A. (2006). Effect of n-dodecane on *Cryptococcus curvatus* fermentations and DHA production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s10295-006-0081-8>
- Danckwerts, P. V. (1951). Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Industrial And Engineering Chemistry*, 43(6), 1460–1467.
- Danckwerts, P. V., Kennedy, A. M., & Roberts, D. (1963). Kinetics of CO₂ absorption in alkaline solutions—II. *Chemical Engineering Science*, 18(2), 63–72. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(63\)80015-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(63)80015-9)
- Danckwerts, P. V. (1950). Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 46, 300. <https://doi.org/10.1039/tf9504600300>
- Dondé Castro Mario, Rocha Uribe Antonio, S. R. J. (2013). Método dinámico por desgasificación. In M. E. Zahar Arellano (Ed.), *Transferencia de masa. Teoría y aplicaciones en procesos químicos*. (Primera, pp. 314–315). Naucalpan de Juárez: Pearson Educacion de México.
- Dondé, M. S. J. R. A. (2013). Método del sulfito. In E. Zahar (Ed.), *Transferencia de masa. Teoría y aplicaciones en procesos químicos*. (Primera, pp. 312-314, 333-335). Naucalpan de Juárez, Estado de México: Pearson Educacion de México.
- Dumont, E., Andrés, Y., Le Cloirec, P., Andrés, Y., & Le Cloirec, P. (2006). Effect of

- organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: Application to bioreactors in environmental protection. *Biochemical Engineering Journal*, 30(3), 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.003>
- Dumont, E., & Delmas, H. (2003). Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 419–438. [https://doi.org/10.1016/s0255-2701\(02\)00067-3](https://doi.org/10.1016/s0255-2701(02)00067-3)
- Duss, M., Meierhofer, H., & Nutter, D. E. (2001). Effective interfacial area and liquid holdup of Nutter Rings at high liquid loads. *Chemical Engineering and Technology*, 24(7), 716–723. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200107\)24:7<716::AID-CEAT716>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200107)24:7<716::AID-CEAT716>3.0.CO;2-L)
- El-Shawarby, S. I., & Elssa, S. H. (1980). Determination of Interfacial Area by Chemical Absorption and by Power Measurement. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 19(3), 469–477. <https://doi.org/10.1021/i260075a024>
- Erler, S. T., Nienow, A. W., & Pacek, A. W. (2003). Oil/water and pre-emulsified oil/water (PIT) dispersions in a stirred vessel: Implications for fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 82(5), 543–551. <https://doi.org/10.1002/bit.10603>
- Fogler, H. S. (2008). Apendice. In R. Fuerte Rivera (Ed.), *Elementos de Ingenieria de las Reacciones Quimicas* (Cuarta Edi, pp. 38–45). Prentice Hall.
- Folescu, E., & Blaga, A. C. (2013). Utilization of olive oil as a potential oxygen-vector in stirred bioreactors. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(3), 587–594.
- Galaction, A., Blaga, A. C., Ciobanu, C. P., Turnea, M., & Ca, D. (2015). Distribution of Oxygen Transfer Rates in Stirred Bioreactor for Different Fermentation Broths - Oxygen-Vector Dispersions. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(2), 433–447.
- Galaction, A. I., Cascaval, D., Oniscu, C., & Turnea, M. (2004). Enhancement of oxygen mass transfer in stirred bioreactors using oxygen-vectors. 1. simulated fermentation broths. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s00449-004-0353-5>
- Galaction, A. I., Cascaval, D., Turnea, M., & Folescu, E. (2005). Enhancement of oxygen mass transfer in stirred bioreactors using oxygen-vectors 2. propionibacterium shermanii broths. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 27(4), 263–271. <https://doi.org/10.1007/s00449-005-0416-2>
- Garcia-Ochoa, F., & Gomez, E. (2009). Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview. *Biotechnology Advances*, 27(2), 153–176. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.10.006>
- Goma, J. L. R. and G. (1991). Enhanced Oxygen Transfer Rates In Fermentation Using Soybean Oil-In-Water Dispersions. *Biotechnology Letter*, 13(1), 7–12.
- Gondal, S., Asif, N., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. (2015). Kinetics of the absorption of carbon dioxide into aqueous hydroxides of lithium, sodium and potassium and blends of hydroxides and carbonates. *Chemical Engineering Science*, 123, 487–499. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.038>
- Guerreiro, F., Constantino, A., Lima-Costa, E., & Raposo, S. (2019). A new combined approach to improved lipid production using a strictly aerobic and oleaginous yeast. *Engineering in Life Sciences*, 19(1), 47–56. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800115>
- Hikita, H., Asai, S., & Takatsuka, T. (1976). Absorption of carbon dioxide into aqueous

- sodium hydroxide and sodium carbonate-bicarbonate solutions. *The Chemical Engineering Journal*, 11(2), 131–141. [https://doi.org/10.1016/S0300-9467\(76\)80035-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9467(76)80035-4)
- Jia, S., Wang, Prihardi Kahar, M., Park, Y., & Okabe, M. (1997). *Enhancement of Yeast Fermentation by Addition of Oxygen Vectors in Air-Lift Bioreactor*. *Journal of Fermentation and Bioengineering* (vol. 84).
- Jianlong, W. (2000). Enhancement of citric acid production by *Aspergillus niger* using *n*-dodecane as an oxygen-vector. *Process Biochemistry*, 35, 1079–1083. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00142-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00142-4)
- Junker, B. (2007). Foam and Its Mitigation in Fermentation Systems. *Biotechnology Progress*, 23(4), 767–784. <https://doi.org/10.1021/bp070032r>
- Kapadi, M. D., & Gudi, R. D. (2004). Optimal control of fed-batch fermentation involving multiple feeds using Differential Evolution. *Process Biochemistry*, 39(11), 1709–1721. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.07.006>
- Karakashev, S. I., & Grozdanova, M. V. (2012). Foams and antifoams. *Advances in Colloid and Interface Science*, 176–177, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.04.001>
- Karimi, A., Golbabaie, F., Mehrnia, M. R., Neghab, M., Mohammad, K., Nikpey, A., & Pourmand, M. R. (2013). Oxygen mass transfer in a stirred tank bioreactor using different impeller configurations for environmental purposes. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-6>
- Kawase, Y., & Moo-Young, M. (1987). Influence of antifoam agents on gas hold-up and mass transfer in bubble columns with non-newtonian fluids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 27(2), 159–167. <https://doi.org/10.1007/BF00251939>
- Kourkoutas, Y., Bekatorou, A., Banat, I. M., Marchant, R., & Koutinas, A. A. (2004). Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: A review. *Food Microbiology*, 21(4), 377–397. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2003.10.005>
- Krishna, R., & Van Baten, J. M. (2003). Mass transfer in bubble columns. In *Catalysis Today* (Vol. 79–80, pp. 67–75). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00046-4)
- Kropp, K. G., Davidova, I. A., & Sufflita, J. M. (2000). *Anaerobic Oxidation of n-Dodecane by an Addition Reaction in a Sulfate-Reducing Bacterial Enrichment Culture*. *Applied and Environmental Microbiology* (Vol. 66). Retrieved from <http://aem.asm.org/>
- Krupodorova, T. A., & Barshteyn, V. Y. (2015). Alternative substrates for higher mushrooms mycelia cultivation. *J. BioSci. Biotechnol*, 4(3), 339–347. Retrieved from <http://www.jbb.uni-plovdiv.bg>
- Kunze, A.-K., Lutze, P., Kopatschek, M., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J., Grünwald, M., & Górak, A. (2015). Mass transfer measurements in absorption and desorption: Determination of mass transfer parameters. *Chemical Engineering Research and Design*, 104(0), 440–452. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.08.025>
- L. Dingrando, K. Gregg, N.Hainen, C. W. (2003). Ácidos y Bases. In *Química Materia y Cambio* (pp. 617–621).
- Lacroix, C., LeDuy, A., Noel, G., & Choplin, L. (1985). Effect of pH on the batch fermentation of pullulan from sucrose medium. *Biotechnology and Bioengineering*, 27(2), 202–207. <https://doi.org/10.1002/bit.260270216>
- Lee, K., Bang, H. B., Lee, Y. H., & Jeong, K. J. (2019). Enhanced production of styrene by engineered *Escherichia coli* and in situ product recovery (ISPR) with an organic

- solvent. *Microbial Cell Factories*, 18(1), 79. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1129-6>
- Li, T. H., & Chen, T. L. (1994). Enhancement of glucose oxidase fermentation by addition of hydrocarbons. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 78(4), 298–303. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(94\)90361-1](https://doi.org/10.1016/0922-338X(94)90361-1)
- Li, Y., Liang, S., Wang, J., Ma, D., & Wen, J. (2019). Enhancing the production of tacrolimus by engineering target genes identified in important primary and secondary metabolic pathways and feeding exogenous precursors. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s00449-019-02106-9>
- Linek, V., Moucha, T., & Kordač, M. (2005). Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions Part I. Danckwerts' plot method with sulphite solutions in the presence of viscosity and surface tension changing agents. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.05.010>
- Lio, J. Y. (2012). *Using soybean and corn processing co-products in different fermentation systems*. Iowa State University, Iowa. Retrieved from <https://lib.dr.iastate.edu/etd>
- M., A., M., J., M., M., H. Dekker, R. F., & Venkatesagow, B. (2012). Soybean Oil and Meal as Substrates for Lipase Production by *Botryosphaeria ribis*, and Soybean Oil to Enhance the Production of Botryosphaeran by *Botryosphaeria rhodina*. In *Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/15623>
- McFarlane, J. (2012). Processing of Soybean Oil into Fuels. In *Recent Trends for Enhancing the Diversity and Quality of Soybean Products*. InTech. <https://doi.org/10.5772/18701>
- Montgomery, D. (2004). Diseño y análisis de experimentos. In *Limusa Wiley* (sEcond, pp. 21–692). Arizona.
- Morao, a., Maia, C. I., Fonseca, M. M. R., Vasconcelos, J. M. T., & Alves, S. S. (1999). Effect of antifoam, addition on gas-liquid mass transfer in stirred fermenters. *Bioprocess Engineering*, 20(2), 165. <https://doi.org/10.1007/s004490050576>
- Morão, A., Maia, C. I., Fonseca, M. M. R., Vasconcelos, J. M. T., & Alves, S. S. (1999). Effect of antifoam addition on gas-liquid mass transfer in stirred fermenters. *Bioprocess Engineering*, 20(2), 165–172. <https://doi.org/10.1007/s004490050576>
- Mueller, J.A., Boyle, W.C. y Popel, H. J. (2002). Chapter two: Principles of mass transfer. *Florida: CRC Press.*, 11. 2nd ed.
- Murthy, S. M. S. and V. V. P. S. (2010). Effect of Palm Oil on Transfer in Stirred Tank Bioreactor. *Journal of Applied Sciences*, 10 (21)(Chemical), 2745–2747.
- Nishikawa, M., Kayama, T., Nishioka, S., & Nishikawa, S. (1994). *Drop Size Distribution in Mixing Vessel With Aeration*. *Chemical Engineering Science* (Vol. 49).
- Oda, S. (2017). Production of Valuable Lipophilic Compounds by Using Three Types of Interface Bioprocesses: Solid–Liquid Interface Bioreactor, Liquid–Liquid Interface Bioreactor, and Extractive Liquid-Surface Immobilization System. *Journal of Oleo Science*, 66(8), 815–831. <https://doi.org/10.5650/jos.ess16240>
- Pohorecki, R., & Moniuk, W. (1988). Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 43(7), 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85159-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85159-5)
- Prins, A., & Riet, K. Van. (1987). Proteins and surface effects in fermentation : foam antifoam and mass transfer, 5(November).
- Qureshi, N., Saha, B. C., Hector, R. E., Hughes, S. R., & Cotta, M. A. (2008). Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation

- using *Clostridium beijerinckii*: Part I-Batch fermentation. *Biomass and Bioenergy*, 32(2), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.07.004>
- Rajendra Deshpande, S. (2016). *Production of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol*. *Scholar Commons*. University of South Florida. Retrieved from <http://scholarcommons.usf.edu/etdhttp://scholarcommons.usf.edu/etd/6080>
- Rech, F. R., Volpato, G., & Ayub, M. A. Z. (2012). The effects of emulsified polydimethylsiloxane FG-10 on the oxygen transfer coefficient ($k_L a$) and lipase production by *Staphylococcus warneri* EX17. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(7), 990–995. <https://doi.org/10.1002/jctb.3710>
- Robert A. Niehaus, Carroll E. Goering, Lester D. Savage, Jr., & Spencer C. Sorenson. (2013). Cracked Soybean Oil as a Fuel for a Diesel Engine. *Transactions of the ASAE*, 29(3), 0683–0689. <https://doi.org/10.13031/2013.30213>
- Roberts, D., & Danckwerts, P. V. (1962). Kinetics of CO₂ absorption in alkaline solutions—I Transient absorption rates and catalysis by arsenite. *Chemical Engineering Science*, 17(12), 961–969. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)80074-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)80074-8)
- Rodrigues, R. C., & Ayub, M. A. Z. (2011). Effects of the combined use of thermomyces lanuginosus and rhizomucor miehei lipases for the transesterification and hydrolysis of soybean oil. *Process Biochemistry*, 46(3), 682–688. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.11.013>
- Rodríguez-Córdova, L. A., Sáez-Navarrete, C. A., Ishanoglu, V., Herrera, L., & Ginocchio, R. (2016). Tolerancia a antraceno y n-dodecano de hongos nativos de turba Magallánica para su potencial uso en biorremediación. *Ciencia e Investigación Agraria*, 43(1), 85–93. <https://doi.org/10.4067/S0718-16202016000100008>
- Rols, J. L., Condoret, J. S., Fonade, C., & Goma, G. (1990). Mechanism of enhanced oxygen transfer in fermentation using emulsified oxygen-vectors. *Biotechnology and Bioengineering*. <https://doi.org/10.1002/bit.260350410>
- Routledge, S. J. (2012a). Beyond de-foaming : productivity the effects of antifoams on bioprocess. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, (October).
- Routledge, S. J. (2012b). Beyond de-foaming: The effects of antifoams on bioprocess productivity. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 3(4). <https://doi.org/10.5936/csbj.201210014>
- Roy, I., Shukla, S. K., & Mishra, A. K. (1988). *n*-Dodecane as a Substrate for Nitrogen Fixation by an Alkane-utilizing *Azospirillum* sp. *Current Microbiology* (Vol. 16).
- Souza, A. F., Rodriguez, D. M., Ribeaux, D. R., Luna, M. A. C., Lima e Silva, T. A., Silva Andrade, R. F., ... Campos-Takaki, G. M. (2016). Waste soybean oil and corn steep liquor as economic substrates for bioemulsifier and biodiesel production by *Candida lipolytica* UCP 0998. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(10). <https://doi.org/10.3390/ijms17101608>
- Su, L., Shen, Y., Gao, T., Luo, J., & Wang, M. (2017). Improvement of AD Biosynthesis Response to Enhanced Oxygen Transfer by Oxygen Vectors in *Mycobacterium neoaurum* TCCC 11979. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2418-3>
- Suhaila, M. S., & Veluri, V. P. . M. (2010). Effect of palm oil on oxygen transfer rate in a stirred tank bioreactor.pdf. *Journal of Applied Science*, 10(21), 2745–2747.
- Suryanti, V., Hastuti, S., Wahyuningsih, T. D., Mudasir, M., & Muliawati, D. I. (2019). BIOSURFACTANTS PRODUCTION BY *Pseudomonas aeruginosa* using soybean oil as substrate. *Indonesian Journal of Chemistry*, 9(1), 107–112.

- <https://doi.org/10.22146/ijc.21570>
- Suryapratama, W., & Suhartati, F. M. (2012). *Increasing Rumen Microbial Protein Synthesis with Additional Dietary Substrate of Saccharomyces cerevisiae and Soybean Oil. Animal Production* (Vol. 14).
- Tai-Hsing Li, Yuh-Fan Su. (1994). A Study of Oxygen-Vectors With a model of Oxidation of Glucose In the presence of Glucose Oxidase And Catalase. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27(2), 205–210.
- Tribe, L. A., Briens, C. L., & Margaritis, A. (1995). Communication to the Editor Determination of the Volumetric Mass Transfer Coefficient (k_a) Using the Dynamic “Gas Out-Gas In” Method: Analysis of Errors Caused by Dissolved Oxygen Probes. *Biotechnology and Bioengineering*, 46(4), 388–392. <https://doi.org/10.1002/bit.260460412>
- Van Nevel, C., & Demeyer, D. (2007). Influence of pH on lipolysis and biohydrogenation of soybean oil by rumen contents in vitro. *Reproduction Nutrition Development*, 36(1), 53–63. <https://doi.org/10.1051/rnd:19960105>
- Vardar-Sukan, F. (1998). Foaming: Consequences, prevention and destruction. *Biotechnology Advances*, 16(5–6), 913–948. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(98\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(98)00010-X)
- Vázquez, G., Cancela, M. a., Riverol, C., Alvarez, E., & Navaza, J. M. (2000a). Determination of Interfacial Areas in a Bubble Column by Different Chemical Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2541–2547. <https://doi.org/10.1021/ie990467m>
- Vázquez, G., Cancela, M. A., Riverol, C., Alvarez, E., & Navaza, J. M. (2000b). Application of the Danckwerts method in a bubble column Effects of surfactants on mass transfer coefficient and interfacial area. *Chemical Engineering Journal*, 78, 13–19.
- Walker, J. D., & Colwell, R. R. (1974). Microbial petroleum degradation: use of mixed hydrocarbon substrates. *Applied Microbiology*, 27(6), 1053–1060. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16349990>
- Wei, X. chen, Tang, L., & Lu, Y. hua. (2017). Dissolved oxygen control strategy for improvement of TL1-1 production in submerged fermentation by *Daldinia eschscholzii*. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1). <https://doi.org/10.1186/s40643-016-0134-4>
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., & Rorrer, G. L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(70\)90063-3](https://doi.org/10.1016/0017-9310(70)90063-3)
- Zhang, J., & Greasham, R. (1999). Chemically defined media for commercial fermentations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(4), 407–421. <https://doi.org/10.1007/s002530051411>
- Zhang, J., Greasham, R., Wang, S.-J., Zhong, J.-J., Vardar-Sukan, F., Royce, P. N. C., ... Miranda-López, R. (2007). Enhancement of oxygen mass transfer in stirred bioreactors using oxygen-vectors 2. Propionibacterium shermanii broths. *Biotechnology Advances*, 27(4), 153–176. <https://doi.org/10.1007/s004490050576>
- Zhang, W., Li, N., Feng, Y., Su, S., Li, T., & Liang, B. (2015). A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV-Vis spectrometry. *Food Chemistry*, 185, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.005>
- Zosel, J., Oelner, W., Decker, M., Gerlach, G., & Guth, U. (2011). The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration. *Measurement Science and*

Technology, 22(7). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/7/072001>

ANEXOS

Anexo1: Modelo de renovación de superficie de Danckwerts

El modelo de Danckwerts presenta un caso general en una torre de absorción con empaques. De acuerdo al modelo la velocidad de absorción por unidad de área de superficie húmeda en la sección de empaque está definida en la Ecuación I:

$$R = s \int_0^{\infty} e^{-st} \gamma(t) dt \quad (I)$$

Donde s es el factor de renovación de superficie en el que depende de las propiedades físicas y la velocidad del flujo del líquido y de la geometría y tamaño del empaque; $\gamma(t)$ es la velocidad de absorción por unidad de área de superficie del líquido del medio en la cual puede tener diferentes formas dependiendo del comportamiento del líquido y el gas bajo ciertas condiciones. (P. V. Danckwerts, 1951; P. V. Danckwerts et al., 1963; Roberts & Danckwerts, 1962)

El caso que se va a estudiar en este trabajo es para determinar la velocidad de absorción por unidad de área de superficie húmeda cuando existe una reacción química de primer orden entre un gas disuelto y un solvente.

Reacción de primer orden entre un gas disuelto y un solvente.

Se asume que la ley de la difusión ideal expresada en la Ecuación I, indica para la difusión de un soluto que no reacciona a través del medio y también que la masa del solvente por unidad de volumen del medio es virtualmente constante. Por lo que no hay cambio de volumen en el medio cuando el soluto es absorbido. (Figura 19)

Se considera c^* como la concentración de saturación del soluto en la superficie ($x=0$), C_x es la concentración del mismo a la distancia x de la superficie en un tiempo determinado t y k es la constante de velocidad de reacción entre el soluto y el medio. La concentración inicial del soluto en el medio es uniformemente igual a cero.

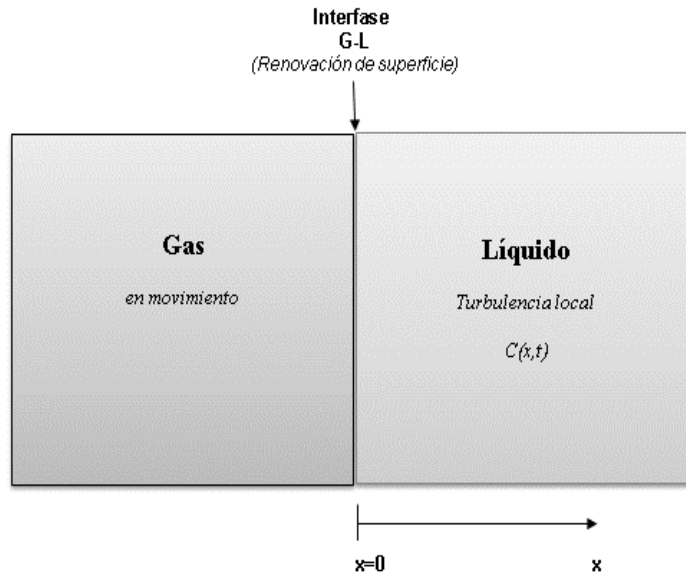


Figura 19.- Modelo de renovación de superficie con reacción química

La velocidad a la cual el soluto cambia por unidad de área de cualquier plano de constante x en la dirección de incremento x es como se muestra en la Ecuación 1. Dónde D es el coeficiente de difusión del soluto en el medio y la velocidad a la cual la reacción química destruye el soluto (por unidad de volumen) es k^*C .

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)_x = -D \frac{dC(x,t)}{dx} \quad (1)$$

Al considerar un elemento de volumen del área de sección transversal entre una distancia x y su desplazamiento $x + dx$. Los siguientes cambios en su contenido de soluto se producen en un intervalo de tiempo dt (P. V. Danckwerts, 1950):

Difusión adentro: $-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} dt$

Difusión adentro: $- \left[-Ddt \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} dx \right) \right]$

Reacción: $-kC(x,t)dt dx$

Si el incremento resultante en la concentración es dc , el aumento neto anterior puede ser expresado como $dc \cdot dx$ dando:

$$-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} dt - \left[-D dt \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} dx \right) \right] - kC(x,t) dt dx = D dt \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} dx - kC(x,t) dt dx$$

Incremento Neto:
$$\left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC(x,t) \right) dt dx \quad (*)$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC(x,t) \quad (2)$$

Con las condiciones frontera:

C1 $C(x=0, t=0) = 0$

C2 $C(x > 0, t=0) = 0$

C3 $C(x = \infty, t > 0) > 0$

Dónde c^* es la concentración saturada del gas en el líquido. La ecuación (1) se puede resolver mediante la transformada de Laplace partiendo de forma general es decir que para las condiciones 1 y 2, C es diferente de 0, es decir que $C=C_0$.

C1 $C(x > 0, t=0) = C_0$

C2 $C(x=0, t > 0) = C^*$

C3 $C(X = \infty, t > 0) > C_0$

Multiplicando cada miembro de la Ecuación (2) por e^{-st} para aplicar la transformada de Laplace (Ecuación 3) y al integrar cada miembro de la ecuación desde 0 hasta ∞ con respecto a t se va a obtener la Ecuación 5:

$$e^{-st} \frac{\delta C(x,t)}{\delta t} = e^{-st} D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - e^{-st} kC(x,t) \quad (3)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\delta C(x,t)}{\delta t} dt = \int_0^{\infty} e^{-st} D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} dt - k \int_0^{\infty} e^{-st} C(x,t) dt \quad (4)$$

$$\left[e^{-st} C(x,t) \right]_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} C(x,t) dt = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \left[e^{-st} \right]_0^{\infty} - kC(x,s)$$

$$-C(0) + sC(x,s) = D \frac{\partial^2 C(x,s)}{\partial x^2} - kC(x,s) \quad (5)$$

Si se aplica la condición 1 a la Ecuación (5) se obtiene la siguiente expresión. Considerando también que las otras dos condiciones (C2 Y C3) quedan expresadas como se muestra en la Ecuación 6:

$$sC(x,s) - C_0 = D \frac{\partial^2 C(x,s)}{\partial x^2} - kC(x,s) \quad (6)$$

$$C2 \quad C(x,s) = \frac{C^*}{s}, x = 0$$

$$C3 \quad C(x,s) > \frac{C_0}{s}, x = \infty$$

Resolviendo la Ecuación (6):

$$-D \frac{d^2 C(x, s)}{dx^2} + (k + s)C(x, s) = C^0$$

Se despeja la difusividad, D :

$$\frac{d^2 C(x, s)}{dx^2} - \frac{(k + s)}{D} C(x, s) = \frac{-C_0}{D}$$

Entonces:

$$y_p = \frac{\frac{+C_0}{D}}{\frac{+(k + s)}{D}} = \frac{C_0}{k + s}$$

y para y_c se tiene que: $m^2 - \frac{(k + s)}{D} = 0$ luego que $m = \pm \sqrt{\frac{k + s}{D}}$

Por lo que la solución general es la Ecuación (7):

$$C(x, s) = \frac{C_0}{k + s} + Ae^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}} + Be^{x\sqrt{\frac{k+s}{D}}} \quad (7)$$

Donde A y B se determinan por las condiciones frontera

- Aplicando la CF2:

Cuando $x=0$ se tiene que $C(0,s) = \frac{C_0}{k+s} + A + B = \frac{C^*}{s}$

Aplicando la CF3

Cuando $x \rightarrow \infty, C(\infty,s) = \frac{C_0}{k+s} + 0 + B e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}}$ al menos que $B=0$ por lo que se requiere que $B=0$ para que se tenga:

$$A = \frac{C^*}{s} - \frac{C_0}{k+s}$$

Al sustituir A y B en la solución general (Ecuación 7) se tiene que:

$$C(x,s) = \frac{C_0}{k+s} + \left(\frac{C^*}{s} - \frac{C_0}{k+s} \right) e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}} \quad (8)$$

Al multiplicar por $(k+s)$ se tiene:

$$(k+s)C(x,s) = C_0 + \left(\frac{C^*(k+s)}{s} - C_0 \right) e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}} \quad (9)$$

Entonces despejando se obtiene la solución de la Ecuación (6)

$$C(x,s) = \frac{C_0 + \left[C^* \left(\frac{k+s}{s} \right) - C_0 \right] e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}}}{k+s} \quad (10)$$

Si se deriva la Ecuación (10) con respecto a x se tiene que:

$$\frac{dC(x,s)}{dx} = -\frac{1}{\sqrt{D(k+s)}} \left[C^* \left(\frac{k+s}{s} \right) - C_0 \right] e^{-x\sqrt{\frac{k+s}{D}}} \quad (11)$$

Si a la derivada anterior (Ecuación 11) se evalúa en x=0:

$$\frac{dC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{C^*(k+s)}{s\sqrt{D(k+s)}} + \frac{C_0}{\sqrt{D(k+s)}} \quad (12)$$

La velocidad de absorción $\gamma(t)$ en tiempo t es igual a $-D \frac{dC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0}$ entonces se puede ver como la definición de C (x, s) es:

$$C(x,s) = \int_0^{\infty} e^{-st} C(x,t) dt \quad (*)$$

Por lo que de acuerdo a la ecuación (I)

$$R = s \int_0^{\infty} e^{-st} \gamma(t) dt = -sD \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} dt$$

$$R = sD \left[\frac{d}{dx} \int_0^{\infty} e^{-st} C(x,t) dt \right] \Big|_{x=0} = -sD \frac{dC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$R = -sD \frac{dC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} \quad (II)$$

Con esta igualdad que muestra la Ecuación (II) se obtiene fácilmente la expresión de $-r$ al multiplicar $-sD$ a la Ecuación (9). Entonces se obtiene:

$$\frac{-sDdC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{sDC^*(k+s)}{s\sqrt{D(k+s)}} - \frac{sDC_0}{\sqrt{D(k+s)}}$$

$$\frac{-sDdC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} = C^* \sqrt{D(k+s)} - \frac{-sC_0\sqrt{D}}{\sqrt{k+s}}$$

$$\frac{-sDdC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} = \sqrt{D(k+s)} \left(C^* - C_0 \left(\frac{s}{k+s} \right) \right) \quad (13)$$

Regresando al caso de estudio en el que $C_0=0$ entonces se obtiene:

$$R = \frac{-sDdC(x,s)}{dx} \Big|_{x=0} = C^* \sqrt{D(k+s)} \quad (14)$$

Al multiplicarle el área específica se obtiene:

$$Ra_{efec} = C^* a_{efec} \sqrt{D(k+s)} \quad (15)$$

$$Ra_{efec} = C^* a_{efec} \sqrt{Dk + Ds} \quad (16)$$

Por analogía del sistema que propone el autor se sabe que $k_L = \sqrt{Ds}$ por lo que $k_L^2 = Ds$, luego entonces:

$$-r = C^* a_{efec} \sqrt{k_L^2 + Dk} \quad (17)$$

Si se eleva al cuadrado la Ecuación (14) se tiene la ecuación de una recta cuya pendiente es el cuadrado del producto de la concentración saturada del gas por el área específica y la difusividad; k, la constante cinética de reacción es la abscisa y la ordenada al origen es el cuadrado del producto de la concentración saturada del gas, área específica y el coeficiente local de transferencia (Figura 20) (Vázquez et al., 2000b):

$$-r^2 = (C^* a_{efec})^2 k_L^2 + (C^* a_{efec})^2 Dk \quad (18)$$

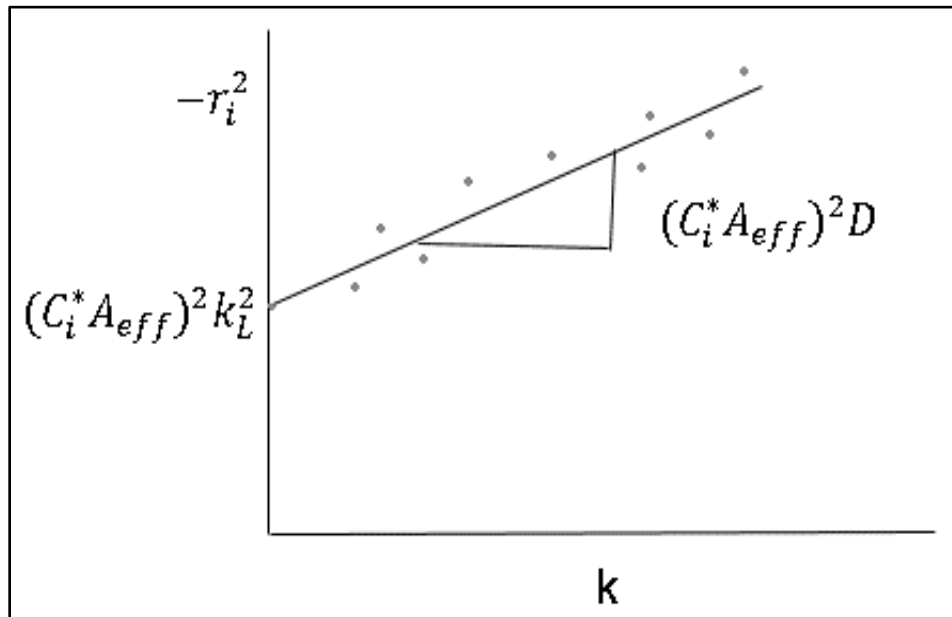


Figura 20.- Modelo de Danckwerts linealizado

Anexo 2: Resultados obtenidos por el método dinámico y por el de Danckwerts

Tabla 5. Velocidades de aireación con sus respectivos valores del $k_L a_{O_2}$ (1/seg) para el aceite de soya.

Concentración	Velocidad de Aireación			Velocidad de Aireación		
	(L /Min)	500 rpm	750 rpm	(L/Minin)	500 rpm	750 rpm
Método		Dinámico			Danckwerts	
0	2	0.0019083	0.00246667	2	2.38708E-05	0.000311472
	4	0.01766322	0.00335243	4	0.000197463	0.000343412
	6	0.02318209	0.01537015	6	0.000101428	0.000147676
1%	2	0.00110835	0.002501	2	2.96297E-05	0.000028
	4	0.00362865	0.003691	4	9.81799E-06	0.000013
	6	0.00482863	0.006411	6	1.88594E-05	0.000009
2%	2	0.00135512	0.0044684	2	1.43112E-05	1.66567E-05
	4	0.00614447	0.00306897	4	1.09895E-05	1.7621E-05
	6	0.00761389	0.00727419	6	3.87423E-05	1.75629E-05
3%	2	0.00081588	0.00490674	2	8.46242E-06	1.89067E-05
	4	0.00182085	0.00649417	4	3.52599E-05	1.09886E-05
	6	0.00486699	0.00750543	6	0.000266526	2.96729E-05
4%	2	0.00167176	0.00189605	2	3.05E-04	2.41E-05
	4	0.0085323	0.00578875	4	0.000642143	0.000535128
	6	0.00577204	0.00860144	6	0.000341841	0.000442649
10%	2	0.01356273	0.00505685	2	2.08E-05	3.76E-05
	4	0.00329756	0.00600841	4	8.84602E-05	0.00123096
	6	0.00489814	0.00556954	6	0.000138096	0.000969976

Tabla 6. Velocidades de aireación con sus respectivos valores del $k_L a_{O_2}$ (1/seg) para el n-dodecano.

Concentración	Velocidad de Aireación (L /Min)			Velocidad de Aireación (L/Minin)		
		500 rpm	750 rpm	500 rpm	750 rpm	
Método		Dinámico		Danckwerts		
0	2	0.0019771	0.00244858	2	2.38708E-05	0.000311472
	4	0.01766322	0.00335243	4	0.000197463	0.000343412
	6	0.02318209	0.01537015	6	0.000101428	0.000147676
0.18%	2	0.00468429	0.003780	2	0.001095341	0.000908
	4	0.00842516	0.019493	4	0.005415481	0.006127
	6	0.01225112	0.017525	6	0.001820315	0.004049
0.37%	2	0.00276765	0.02361094	2	0.001052272	0.001718202
	4	0.01081067	0.03661319	4	0.003688646	0.002788844
	6	0.01396226	0.00932281	6	0.005207572	0.002560813
0.55%	2	0.05598611	0.0147572	2	0.002736072	0.002331719
	4	0.02839289	0.02208132	4	0.213951938	0.002095891
	6	0.01942578	0.02851646	6	0.44837453	0.00195462
0.74%	2	0.00441225	0.01951883	2	0.003867543	0.002503074
	4	0.04333949	0.02843601	4	0.004240061	0.008780354
	6	0.01573981	0.01072051	6	0.003271875	0.00578385

