

PROV. T-15/139  
11  
134

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha ... 26-05-95 ...  
ENTRADA NUM. ... 1215 ...

Departamento de Ingeniería Química

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE  
OXÍGENO EN FERMENTADORES

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Nº Documento 61967563x  
Nº Copia 121221984

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
22 MAYO 1995  
COMISION DE DOCTORADO

TESIS DOCTORAL

Ma. Carmen Jiménez Moleón

Granada, 1995



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO EN FERMENTADORES

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctora en Ciencias, Sección Químicas, dentro del Programa de Doctorado del Departamento de Ingeniería Química "Tecnología Bioquímica y Agro-alimentaria", Cuatrienio 1989-1993.

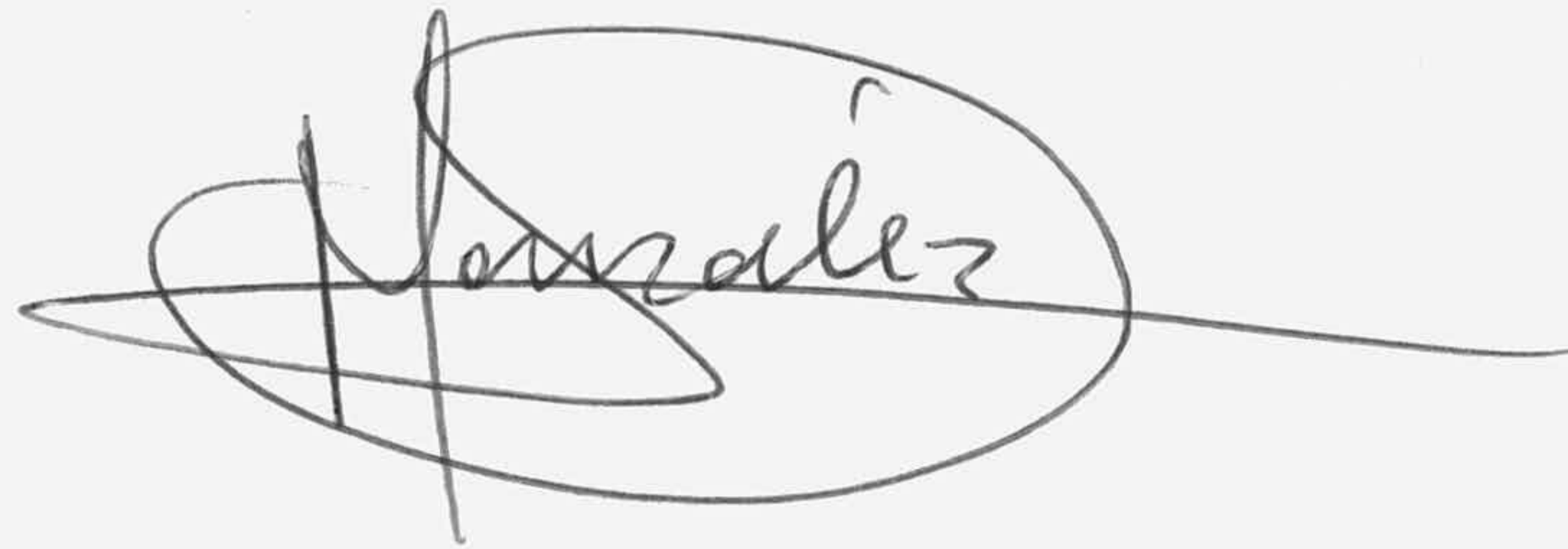
Granada, 19 de Mayo de 1995



Fdo.: M<sup>a</sup> Carmen Jiménez Moleón

PEDRO GONZALEZ TELLO, Catedrático de Ingeniería Química y Director del Departamento del mismo nombre

CERTIFICA: Que el presente Trabajo sobre "Determinación de parámetros de transferencia de oxígeno en fermentadores", ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los Drs. D. Fernando Camacho Rubio y D. Vicente Bravo Rodríguez, por la Licenciada Dña. María del Carmen Jiménez Moleón.



LOS DIRECTORES DE LA TESIS



Dr. D. Fernando Camacho Rubio.  
Catedrático de Ingeniería Química.



Dr. D. Vicente Bravo Rodríguez.  
Catedrático de Ingeniería Química.



Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a:

- Los Drs. D. Fernando Camacho Rubio y D. Vicente Bravo Rodríguez, por llenar de significado, personal y profesional, el concepto de Director de Trabajo.
- Los amigos que he encontrado en el Departamento de Ingeniería Química, no sólo por el apoyo y ayuda incondicionales prestados en la realización de este trabajo, sino sobre todo, por hacer de este periodo de formación un verdadero placer.
- El Dr. D. Jesús González López, del Departamento de Microbiología de la Facultad de Farmacia, por la donación del microorganismo con el que se ha llevado a cabo esta Investigación.
- Las Dras. Dña. Eva Valdivia y Dña. Mercedes Maqueda, del Departamento de Microbiología de la Facultad de Ciencias, por su consejo y apoyo a la hora de encarar la parte microbiológica de la Investigación.
- A Dña. Claudia Incerti, Lda. en Farmacia perteneciente al Departamento de Microbiología de la Facultad de Farmacia, por su inestimable ayuda en los comienzos de la experimentación con microorganismos.
- A los miembros del Departamento de Ingeniería Química y, en definitiva, a todos aquellos que han contribuido de alguna manera a la realización de la presente Tesis.



0. ÍNDICE.





---

1. RESUMEN . . . . .	1
2. INTRODUCCIÓN . . . . .	9
2.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO . . . . .	13
2.1.1. ABSORCIÓN FÍSICA . . . . .	14
2.1.2. ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN . . . . .	18
2.1.3. ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A A Y DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A B . . . . .	23
2.2. MÉTODOS QUÍMICOS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA . . . . .	27
2.3. MÉTODOS DINÁMICOS PARA LA MEDIDA DE COEFICIENTES VOLUMÉTRICOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA . . . . .	30
2.3.1. DINÁMICA DEL ELECTRODO DE OXÍGENO . . . . .	31
2.3.2. APLICACIÓN EN AUSENCIA DE MICROORGANISMOS . . . . .	32
2.3.3. APLICACIÓN EN PRESENCIA DE MICROORGANISMOS . . . . .	33
2.4. ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO . . . . .	35
2.5. CULTIVO DE <i>Azotobacter vinelandii</i> . . . . .	41
2.5.1. INTERACCIÓN ENTRE LA RESPIRACIÓN Y LA FIJACIÓN DE NITRÓGENO . . . . .	43
2.5.2. SUSTRATOS ORGÁNICOS UTILIZADOS . . . . .	45
2.6. OBJETIVO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN . . . . .	46
3. TÉCNICA EXPERIMENTAL . . . . .	49
3.1. MATERIALES UTILIZADOS . . . . .	51
3.1.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS . . . . .	51
3.1.2. DESCRIPCIÓN DEL MICROORGANISMO . . . . .	54

3.2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL . . . . .	61
3.2.1. CONTACTOR DE ÁREA INTERFACIAL CONOCIDA . . . . .	61
3.2.2. FERMENTADOR . . . . .	62
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL . . . . .	68
3.3.1. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO . . . . .	68
3.3.2. APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO EN FERMENTADORES . . . . .	69
3.3.3. APLICACIÓN DE MÉTODOS DINÁMICOS . . . . .	69
3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS . . . . .	71
3.4.1. DETERMINACIÓN DE LOS EQUIVALENTES REDUCTORES . . . . .	71
3.4.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE BIOMASA . . . . .	73
3.5. ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS . . . . .	75
3.5.1. SOLUBILIDAD DEL OXÍGENO EN LA FASE LÍQUIDA . . . . .	75
3.5.2. DIFUSIVIDAD DEL OXÍGENO EN LA FASE LÍQUIDA . . . . .	79
3.6. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE RESPUESTA DEL ELECTRODO DE OXÍGENO . . . . .	81
3.7. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO . . . . .	82
4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN . . . . .	83
4.1. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS QUÍMICOS . . . . .	85
4.2. ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO . . . . .	93
4.2.1. INFLUENCIA DEL pH . . . . .	93
4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA . . . . .	116

---

4.3. MODELO CINÉTICO . . . . .	121
4.3.1. APLICACIÓN A LOS EXPERIMENTOS DE INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA . . . . .	128
4.3.2. ECUACIÓN CINÉTICA Y MECANISMO . . . . .	133
4.4. APLICACIÓN A LA MEDIDA DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO . . . . .	135
4.4.1. EXPERIMENTOS CON OXÍGENO PURO . . . . .	135
4.4.2. APLICABILIDAD DEL MÉTODO . . . . .	148
4.4.3. EXPERIMENTOS CON AIRE . . . . .	151
4.4.4. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA FASE GASEOSA . . . . .	164
4.5. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS DINÁMICOS . . . . .	185
4.5.1. EN AUSENCIA DE MICROORGANISMOS . . . . .	185
4.5.2. EN PRESENCIA DE MICROORGANISMOS . . . . .	193
5. CONCLUSIONES . . . . .	201
6. NOMENCLATURA . . . . .	207
7. BIBLIOGRAFÍA . . . . .	211
8. APÉNDICES . . . . .	221
8.1. APÉNDICE I. AJUSTE CON SPLINES CÚBICAS . . . . .	223
8.2. APÉNDICE II. MODELO ABSORCIÓN OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO . . . . .	243



1. RESUMEN.



La transferencia de oxígeno gas-líquido es uno de los procesos básicos que permiten la vida en nuestro planeta, ya que es una etapa previa, indispensable, para el suministro de oxígeno a todas las células que obtienen su energía metabólica mediante la respiración, fosforilación oxidativa. Por otra parte, un gran número de procesos químico-industriales de oxidación se llevan a cabo, en la práctica, poniendo en contacto oxígeno molecular con una fase líquida y son también muy numerosos los procesos de fermentación aerobia de interés industrial.

La interacción en la fase líquida del transporte de oxígeno con su consumo químico o metabólico determina que, dependiendo de las velocidades de ambos procesos, puedan presentarse un gran número de regímenes de reacción, desde el régimen de reacción lenta, en que toda la fase líquida está saturada de oxígeno con respecto a la fase gaseosa y el contactor gas-líquido se comporta como un reactor homogéneo, siendo la cinética del proceso controlada por la velocidad de la reacción química o bioquímica y sin que influya la transferencia de oxígeno, hasta el régimen de reacción rápida en que el proceso tiene lugar exclusivamente en una delgada película de fase líquida adyacente a la interfase, siendo completamente inútil con esta finalidad el resto del volumen de la fase líquida, que generalmente es su mayor parte.

Cuando la transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida influye en la velocidad global del proceso (circunstancia muy frecuente en la práctica), la geometría y la forma de operación del contactor gas-líquido determina en gran parte la productividad del sistema.

Como el oxígeno es muy poco soluble en agua y disoluciones acuosas, cuando la fase líquida es de esta naturaleza, la resistencia opuesta por la fase gaseosa al proceso de transferencia es generalmente despreciable y, por esta razón, tienden a utilizarse contactores en los que la fase continua es la líquida y la dispersa la gaseosa (aparatos de burbujeo) con objeto de aumentar la turbulencia de la fase líquida, que es la que mayor resistencia opone al proceso de transferencia.

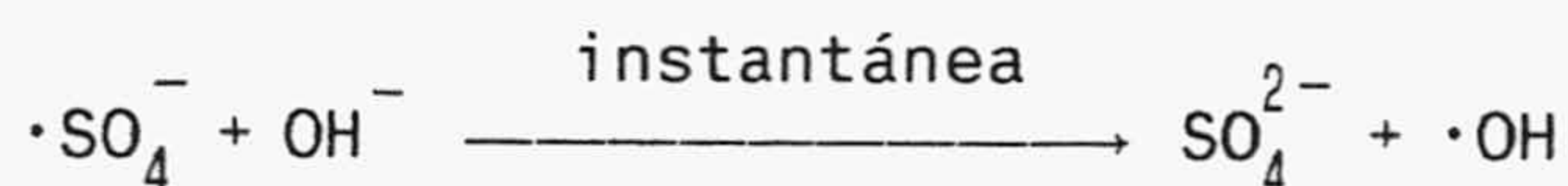
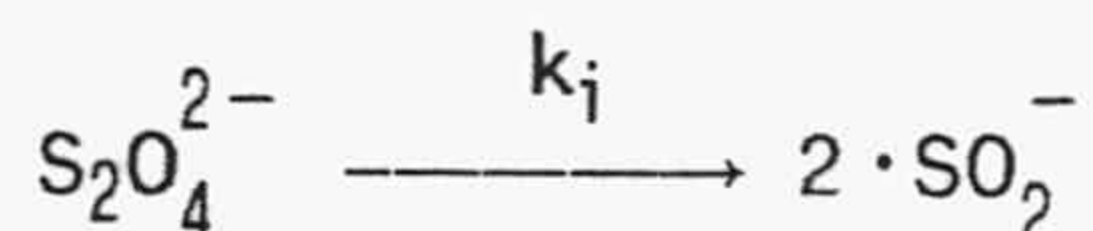
En las columnas de burbujeo, tanques de burbujeo con agitación mecánica u otras configuraciones ("Air-lift"), son parámetros fundamentales los relacionados con la transferencia gas-líquido: retención de gas en la dispersión ("Hold-up"), área interfacial específica y coeficientes de transferencia, por lo que, disponer de métodos fiables y sencillos para la medida experimental de estos parámetros en diferentes configuraciones de contactores gas-líquido es de una importancia industrial y básica indudable.

La aplicación de métodos químicos con esta finalidad requiere el conocimiento de la cinética de la reacción química que tiene lugar y establecer con claridad las condiciones de operación para su aplicación a la medida de los diferentes parámetros de transferencia de materia gas-líquido.

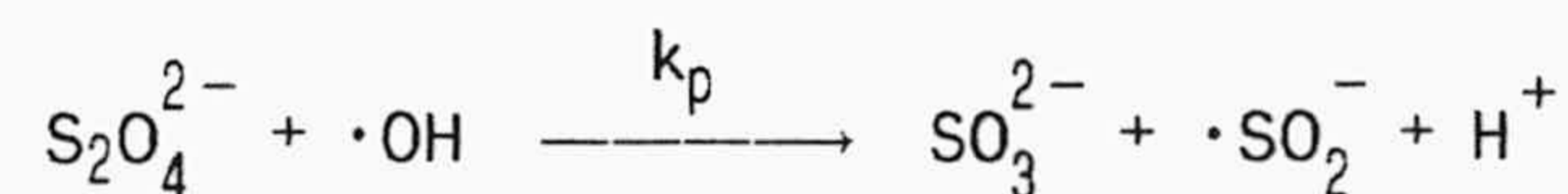
En la Investigación de que se da cuenta en esta Memoria, se ha estudiado, en primer lugar, la cinética de la oxidación del ion ditionito con oxígeno molecular en disoluciones alcalinas:



estableciéndose el mecanismo por el que transcurre







y su ecuación cinética

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{1,5}$$

ya que el intermedio propuesto en el mecanismo ha sido detectado por otros autores en las disoluciones alcalinas de ditionito sódico y se han podido explicar la mayor parte de las discrepancias sobre la ecuación cinética encontradas en Bibliografía.

También se han determinado los valores de la constante cinética y su variación con la temperatura en el intervalo de 20 a 45 °C.

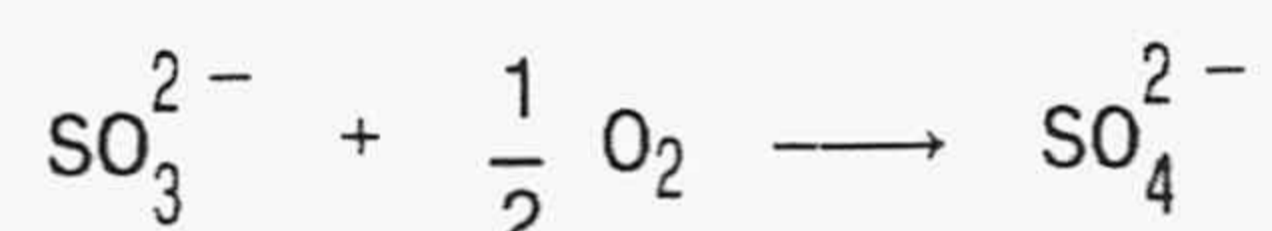
La aplicación al sistema anterior del modelo de la película, sin hipótesis restrictivas de regímenes límites, ha permitido comprobar que siempre que se cumple la condición

$$\text{Ha} = \sqrt{\frac{2 D_{\text{O}_2} k [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{1,5}}{(k_1^0)^2 [\text{O}_2]_i}} \geq 2$$

el proceso tiene lugar en la película interfacial, siendo independiente de la fluidodinámica del sistema, por lo que puede utilizarse para la medida de áreas interfaciales específicas. También se ha demostrado, por integración numérica del modelo, que aunque la situación no corresponde exactamente con el régimen de reacción rápida, el factor de aceleración química es proporcional al número de Hatta, por lo que, incluyendo la constante de proporcionalidad en la constante cinética, pueden utilizarse, sin error, las ecuaciones correspondientes al régimen de reacción rápida para la determinación del área interfacial específica.

Una circunstancia importante para la aplicación práctica de este sistema con la finalidad indicada es que se ha demostrado que, de acuerdo con la ecuación estequiométrica, la oxidación del ditionito por oxígeno molecular puede seguirse por la disminución del poder reductor con el tiempo o por el consumo de base necesario para mantener constante el pH. Dado que los fermentadores industriales están dotados generalmente de control automático del pH, la posibilidad de utilizar este dispositivo para seguir la cinética del proceso facilita la aplicación práctica del mismo.

Con objeto de comprobar estas ideas, se ha aplicado el sistema anterior a un fermentador de laboratorio con control y registro mediante ordenador de las variables de operación, utilizando oxígeno puro como fase gaseosa. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la oxidación tiene lugar en dos etapas: en la primera, se oxida el ditionito a sulfito, y el seguimiento de su cinética permite la determinación del área interfacial específica, y, en la segunda, debido probablemente a las trazas de iones metálicos en el medio de cultivo o a los componentes de este carácter del propio fermentador, se produce la oxidación del sulfito a sulfato



pero a una velocidad tal, que el proceso tiene lugar en el régimen hidrodinámico, como lo demuestra el hecho de que el electrodo de oxígeno detecta un cierto valor de su concentración en el seno de la fase líquida, por lo que la cinética de esta segunda etapa puede utilizarse para la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia. El experimento permite, por tanto, la determinación independiente de los valores de  $k_1^0$  y  $a$ .

Cuando se analiza la aplicabilidad del método a los diferentes contactores gas-líquido descritos en Bibliografía, se encuentra que la duración de la primera etapa, de oxidación de ditionito a sulfito, se hace muy corta para los contactores más eficaces,  $k_1^0$  y  $a$  máximos, lo que puede ser una dificultad para su seguimiento en la práctica.

Con objeto de prolongar la duración de esta etapa se realizaron los mismos experimentos anteriores en el fermentador, utilizando aire como fase gaseosa.

Sin embargo, la utilización de aire como fase gaseosa conduce a valores del área interfacial específica apreciablemente inferiores a los obtenidos con oxígeno puro, incluso aplicando la hipótesis de mezcla perfecta para la fase gaseosa.

Un análisis teórico de la influencia del cambio de composición de la fase gaseosa, cuando se utiliza una mezcla del gas que se absorbe con un inerte en sistemas no coalescentes, ha puesto de manifiesto que la fuerza impulsora correcta para el proceso de transferencia depende, de manera importante, de la distribución de tamaños de burbuja en la fase gaseosa de entrada y de sus tiempos de residencia en el contactor pudiendo ser, incluso, inferior a la correspondiente a la hipótesis de mezcla perfecta, lo que permite explicar los resultados obtenidos en los experimentos con aire.

De acuerdo con las ideas de este modelo para la absorción de oxígeno desde aire, parece posible que la comparación de experimentos de absorción de diferentes mezclas oxígeno-nitrógeno, referidas a los resultados obtenidos con oxígeno puro, puedan suministrar información sobre la distribución de tamaños de burbuja en el interior del contactor gas-líquido.

La aplicación de los métodos dinámicos en ausencia de microorganismos para la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia basada en los intercambios  $O_2 \longrightarrow N_2$  y  $N_2 \longrightarrow O_2$  conduce a valores de este coeficiente del mismo orden de magnitud que los obtenidos por los métodos químicos, si bien con una diferencia significativa entre los valores de  $k_1^0 a$  determinados en el proceso de desorción,  $O_2 \longrightarrow N_2$ , y en el de absorción,  $N_2 \longrightarrow O_2$ . Esta diferencia, como ha señalado el Grupo de Linek, parece ser debida al transporte simultáneo de nitrógeno en sentido contrario, lo que de nuevo exigiría el conocimiento de la distribución de tamaños de burbuja en el interior del contactor para su justificación cuantitativa.

La aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos, *Azotobacter vinelandii* en condiciones de fijación de nitrógeno, conduce a valores del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno apreciablemente inferiores a los obtenidos por el método químico. Estos resultados están justificados, en parte, por el cambio

de composición de la fase gaseosa, ya que se utiliza aire en este método dinámico, pero sugieren también una respuesta del microorganismo al "estrés" por oxígeno provocado por la aplicación del método dinámico.

## 2. INTRODUCCIÓN.



La escasa solubilidad del oxígeno en las disoluciones acuosas que se utilizan como medios de cultivo y los altos requerimientos de este componente en los procesos de fermentación aerobia determinan que sea necesario suministrarlo continuamente en los biorreactores correspondientes, aireación, y que, al alcanzarse densidades de biomasa apreciables, la transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa al medio de cultivo pueda convertirse en controlante del crecimiento de los microorganismos, suponiendo el mayor problema para el aumento del volumen de los fermentadores industriales con objeto de aprovechar la economía de escala.

La demanda actual de biorreactores de alta productividad para los procesos industriales de fermentación ha determinado un creciente interés por un mejor conocimiento de los parámetros de diseño, tanto de los aparatos convencionales: tanques de burbujeo agitados y columnas de burbujeo, como de las nuevas configuraciones de biorreactores basadas en provocar corrientes circulares del caldo de cultivo que favorezcan la mezcla e intensifiquen la transferencia de oxígeno gas-líquido, Fiechter (1984), Brauer (1985), Deckwer (1985) y Blenke (1985).

Además, la principal dificultad para el diseño racional de estos biorreactores reside en el desconocimiento de los mecanismos de transferencia de oxígeno y en la falta de correlaciones adecuadas para la estimación de los parámetros fundamentales de esta transferencia: coeficientes de transporte y áreas interfaciales. En este sentido, el elevado grado de desarrollo que ha adquirido el estudio experimental y teórico de la absorción con reacción química puede contribuir a facilitar el diseño de estos biorreactores.

No obstante, los procesos de fermentación son considerablemente más complicados y se distinguen de los sistemas químicos en aspectos esenciales, Andrew (1982), Sobotka *et al.* (1982), tales como:

- Los sistemas biológicos deben considerarse siempre como polifásicos.
- La falta de oxígeno puede determinar no sólo la limitación del crecimiento, sino también la pérdida de viabilidad.
- Los microorganismos son más pequeños o del mismo orden de magnitud que los espesores de las capas límite de la interfase gas-líquido y tienden a adsorberse sobre ella.
- Los caldos de fermentación siempre contienen cantidades apreciables de agentes de superficie: antiespumantes, proteínas y biomoléculas segregadas por las células o liberadas en la lisis de éstas, etc.
- Muchos caldos de fermentación de microorganismos filamentosos se comportan como fluidos no newtonianos.
- Frecuentemente, los microorganismos se agregan en flóculos de mayor tamaño o se inmovilizan artificialmente sobre soportes sólidos.
- En ocasiones, se fermentan sustratos inmiscibles.

Estas diferencias aconsejan estudiar experimentalmente la transferencia de oxígeno en los distintos sistemas biológicos indicados y no extrapolar conclusiones establecidas mediante sistemas químicos; aunque los métodos experimentales, los modelos desarrollados y los parámetros determinados en el estudio de los sistemas químicos pueden ser extraordinariamente útiles para la planificación de los experimentos y la interpretación de los resultados.

Por otra parte, la comparación de diferentes diseños de biorreactores, con objeto de evaluar sus características de aireación y agitación, se puede realizar mediante un sistema químico adecuado.



## 2.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-LÍQUIDO.

En muchos procesos de interés industrial tiene lugar una reacción química en la fase líquida en la que interviene, como uno de los reactivos, un soluto que se absorbe desde una fase gaseosa en contacto con ésta.

Sea **A** el reactivo de la fase gaseosa y **B** el reactivo de la fase líquida; se considerará, como ocurre generalmente, que la reacción únicamente tiene lugar en la fase líquida, porque el reactivo **B** no sea volátil, o porque la velocidad de reacción sea apreciable sólo en la fase líquida.

El proceso, evidentemente, implica: (a) la transferencia de **A** desde el seno de la fase gaseosa hasta la interfase, (b) su disolución en ésta y (c) la transferencia, simultánea a la reacción química, en la fase líquida. Para el tratamiento teórico de esta tercera etapa se requiere conocer el mecanismo por el que tiene lugar la transferencia de materia en la fase líquida. En general, los diferentes modelos propuestos para representar este mecanismo se basan en las ecuaciones de difusión, es decir, las correspondientes al transporte molecular de materia, independientemente de cuál sea el grado de turbulencia de la fase líquida.

El primer modelo de este tipo es la teoría de la película, propuesta por Whitman en 1923, que supone que toda la resistencia al transporte se localiza en una delgada película de líquido, adyacente a la interfase, a través de la cual la transferencia se lleva a cabo por difusión en régimen estacionario.

Posteriormente, se han presentado los modelos de la penetración o de renovación superficial que, al tener en cuenta que elementos de líquido de la interfase se desplazan continuamente al seno de la fase líquida y viceversa, consideran que la transferencia de materia en las proximidades de la interfase se realiza por difusión en régimen no estacionario. En la versión propuesta por Danckwerts en 1951, se supone una distribución al azar de las edades de los elementos de líquido que abandonan la interfase.

En otros modelos se ha tratado de representar la densidad de flujo por una expresión semejante a la del transporte molecular, ley de Fick, introduciendo una difusividad turbulenta, función potencial de la distancia a la interfase, o relacionando el coeficiente de transferencia con las propiedades físico-químicas de la fase líquida y la disipación de energía debida a la turbulencia.

Sin embargo, es de destacar que los diferentes modelos propuestos conducen prácticamente a los mismos resultados; salvo en la influencia de las difusividades moleculares de los reactivos, magnitudes de difícil medida experimental y que, en la mayor parte de los casos prácticos, oscilan en un intervalo relativamente estrecho. Esta circunstancia determina que los modelos utilizados más ampliamente sean los de aplicación más sencilla: modelos de la película y de la penetración, versión Danckwerts.

Sobre la aplicación de estos modelos a los distintos sistemas se han escrito excelentes monografías: Astarita (1967), Danckwerts (1970) y Astarita *et al.* (1983).

### 2.1.1. ABSORCIÓN FÍSICA.

En primer lugar, se analizará el fenómeno de la transferencia de un soluto desde una fase gaseosa a una fase líquida en la que se disuelve sin experimentar reacción química en ella.

#### **Modelo de la película.**

En este modelo se considera que toda la resistencia a la transferencia del soluto se encuentra localizada en una delgada película, adyacente a la interfase, de espesor  $\delta$  y que la transferencia tiene lugar exclusivamente por difusión en estado estacionario:

$$D_A \left( \frac{d^2 c_A}{dx^2} \right) = 0 \tag{2.1}$$

$$x = 0 \qquad c_A = c_{A_i}$$

$$x = \delta \qquad c_A = c_{A_0}$$

donde  $c_A$  representa la concentración del soluto que se absorbe y  $D_A$  su difusividad en la fase líquida.

Por integración del sistema (2.1) se obtiene el perfil de concentración de **A** en la fase líquida

$$c_A = c_{A_i} - \frac{c_{A_i} - c_{A_0}}{\delta} x \quad (2.2)$$

que, aplicando la ley de Fick, permite evaluar el flujo a través de la interfase

$$N_A = -D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_0 = \frac{D_A}{\delta} (c_{A_i} - c_{A_0}) = k_1^0 (c_{A_i} - c_{A_0}) \quad (2.3)$$

esta última expresión representa la ecuación de definición del coeficiente de transferencia de **A** a través de la fase líquida y, por tanto, de acuerdo con el modelo de la película, este coeficiente viene dado por

$$k_1^0 = \frac{D_A}{\delta} \quad (2.4)$$

#### Modelo de la penetración.

En el modelo de la penetración de Danckwerts se supone que la interfase está formada por elementos de fase líquida que se renuevan al azar por otros procedentes del seno de la fase líquida. Esta hipótesis conduce a una función de distribución de edades de los elementos de la interfase dada por

$$\Psi = s \exp(-s t) \quad (2.5)$$

siendo  $s$  la velocidad de renovación superficial, parámetro de este modelo.

También se admite que durante el tiempo que los elementos permanecen en la interfase absorben soluto por difusión en estado no estacionario

$$D_A \left( \frac{\delta^2 c_A}{\delta x^2} \right) = \frac{\delta c_A}{\delta t} \tag{2.6}$$

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \forall x & c_A = c_{A0} \\ t > 0 & x = 0 & c_A = c_{Ai} \\ & x = \infty & c_A = c_{A0} \end{array}$$

sistema que puede integrarse aplicando la transformación de Laplace

$$\bar{c}_A = \frac{c_{Ai} - c_{A0}}{s} \exp \left[ -\sqrt{\frac{s}{D_A}} x \right] + \frac{c_{A0}}{s} \tag{2.7}$$

y, por tanto, evaluar el flujo a través de la interfase, aplicando la ley de Fick y la función de distribución de edades de los elementos en la interfase

$$N_A^0 = \int_0^{\infty} s \exp(-s t) D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_0 dt = D_A s \int_0^{\infty} \exp(-s t) \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_0 dt$$

expresión que, al coincidir con la transformación de Laplace del gradiente de concentración de **A** en la interfase, hace innecesario realizar la transformación inversa, por tanto

$$N_A^0 = -D_A s \left( \frac{d\bar{c}_A}{dx} \right)_0 = \sqrt{D_A s} (c_{Ai} - c_{A0}) = k_1^0 (c_{Ai} - c_{A0}) \tag{2.8}$$

Esta ecuación indica que, de acuerdo con este modelo, el coeficiente de transferencia de materia de **A** viene dado por

$$k_1^0 = \sqrt{D_A s} \tag{2.9}$$

**Modelo unificado.**

Siguiendo las ideas de Toor y Marchello (1958) es posible unificar los dos modelos anteriores. Si se considera que los elementos que forman parte de la interfase tienen un espesor finito,  $\delta$ , es posible que los elementos que permanezcan mucho tiempo en la interfase lleguen a alcanzar el perfil de concentraciones correspondiente al estado estacionario

$$D_A \left( \frac{\delta^2 c_A}{\delta x^2} \right) = \frac{\delta c_A}{\delta t} \tag{2.10}$$

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \forall x & c_A = c_{A0} \\ t > 0 & x = 0 & c_A = c_{Ai} \\ & x = \delta & c_A = c_{A0} \end{array}$$

la solución de este sistema, aplicando la transformación de Laplace, es

$$\bar{c}_A = \frac{c_{Ai} - c_{A0}}{s} \frac{\sinh \left[ \sqrt{\frac{s}{D_A}} (\delta - x) \right]}{\sinh \left[ \sqrt{\frac{s}{D_A}} \delta \right]} + \frac{c_{A0}}{s} \tag{2.11}$$

y el flujo a través de la interfase

$$N_A^0 = -D_A s \left( \frac{d\bar{c}_A}{dx} \right)_0 = \frac{\sqrt{D_A s}}{\operatorname{tgh} \left[ \sqrt{\frac{s}{D_A}} \delta \right]} (c_{Ai} - c_{A0}) = k_1^0 (c_{Ai} - c_{A0}) \tag{2.12}$$

que conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de transferencia de **A** en la fase líquida

$$k_1^0 = \frac{\sqrt{D_A s}}{\operatorname{tgh} \left[ \sqrt{\frac{s}{D_A}} \delta \right]} \tag{2.13}$$

Puede observarse que, de acuerdo con las propiedades de la tangente hiperbólica, se cumple

$$\sqrt{\frac{s}{D_A}} \delta > 3 \qquad k_1^0 = \sqrt{D_A s} \qquad \text{Modelo de la penetración}$$

$$\sqrt{\frac{s}{D_A}} \delta < 0,3 \qquad k_1^0 = \frac{D_A}{s} \qquad \text{Modelo de la película}$$

es decir, si los valores de la velocidad de renovación superficial y del espesor de los elementos son grandes, éstos abandonan la interfase antes de alcanzar el perfil estacionario y se cumple el modelo de la penetración; por el contrario, cuando estas dos magnitudes son pequeñas, en los elementos se alcanza el perfil estacionario y la mayor parte de la transferencia tiene lugar por difusión en estado estacionario, cumpliéndose el modelo de la película.

### 2.1.2 ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN.

Si simultáneamente a la transferencia de **A** en la fase líquida tiene lugar una reacción química irreversible de primer orden



la aplicación de los modelos anteriores conduce a los siguientes resultados.

#### Modelo de la película.

El sistema viene representado por

$$D_A \left( \frac{d^2 c_A}{dx^2} \right) - k c_A = 0 \qquad (2.15)$$

$$\begin{aligned} x = 0 & \qquad c_A = c_{A_i} \\ x = \delta & \qquad c_A = c_{A_0} \end{aligned}$$

cuya solución es

$$c_A = \frac{c_{A_0} \sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} x\right) + c_{A_i} \sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} (\delta - x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right)} \quad (2.16)$$

De acuerdo con esta ecuación, la velocidad de absorción de **A** a través de la interfase vendrá dada por

$$N_{A_0} = \sqrt{k D_A} c_{A_i} \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right) - \frac{c_{A_0}}{c_{A_i}}}{\sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right)} \quad (2.17)$$

expresión obtenida por primera vez por Hatta en 1932.

Evidentemente, en este caso, el perfil de concentraciones de **A** en la película no es lineal. El flujo de **A** disminuye al aumentar  $x$  por el consumo de este reactivo provocado por la reacción química.

En el otro extremo de la película,  $x = \delta$ , el flujo de **A** desde ésta al seno bien mezclado de la fase líquida, de acuerdo con (2.16), será:

$$N_{A_\delta} = \sqrt{k D_A} c_{A_i} \frac{1 - \frac{c_{A_0}}{c_{A_i}} \cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right)} \quad (2.18)$$

En estado estacionario, este flujo de **A** se debe consumir por la reacción química en la zona bien mezclada. Por lo que

$$N_{A_\delta} = k c_{A_0} (L - \delta)$$

siendo  $L$  el espesor total de la fase líquida.

De estas dos últimas expresiones se deduce

$$\frac{c_{A_0}}{c_{A_i}} = \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right) + \sqrt{\frac{k}{D_A}} (L - \delta) \sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta\right)} \quad (2.19)$$

Introduciendo el número dimensional de Hatta

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A}}{k_1^0} = \sqrt{\frac{k}{D_A}} \delta \quad (2.20)$$

y el espesor adimensional de la fase líquida,

$$\alpha = \frac{L}{\delta} = \frac{L k_1^0}{D_A} \quad (2.21)$$

y combinando las ecuaciones (2.17) y (2.19) se obtiene

$$N_A = \frac{Ha \operatorname{tgh}(Ha) + Ha^2 (\alpha - 1)}{1 + Ha (\alpha - 1) \operatorname{tgh}(Ha)} k_1^0 c_{A_i} = E' k_1^0 c_{A_i} \quad (2.22)$$

en esta expresión aparece el factor de aceleración química,  $E'$ , dado por la relación entre el flujo de  $A$  y su valor máximo, que se obtiene para un proceso de absorción física, cuando  $c_A = 0$ . Generalmente, el factor de aceleración química,  $E$ , se define mediante la expresión

$$E = \frac{N_A}{k_1^0 (c_{A_i} - c_{A_0})} \quad (2.23)$$

Sin embargo, cuando existe una reacción en la fase líquida, el flujo deja de ser proporcional a la diferencia de concentraciones,  $c_{A_i} - c_{A_0}$ , por lo que se ha preferido la definición anterior del factor de aceleración química,  $E'$ . Que, de acuerdo con la ecuación (2.22), sería



$$E' = \frac{Ha \operatorname{tgh}(Ha) + Ha^2 (\alpha - 1)}{1 + Ha (\alpha - 1) \operatorname{tgh}(Ha)} \quad (2.24)$$

En la práctica, dado el pequeño valor de  $\delta$ , los valores de  $\alpha$  son generalmente grandes en los contactores gas-líquido utilizados en la Industria y, para reacciones moderadamente rápidas, el valor de  $C_{A0}$  es prácticamente cero, por lo que ambas definiciones coinciden.

Puesto que, como se ha indicado,  $\alpha$  suele ser muy superior a la unidad y, para valores de su argumento superiores a 3, la tangente hiperbólica es aproximadamente igual a 1; para  $Ha > 3$ , la ecuación (2.24) se reduce a

$$E' = Ha \quad (2.25)$$

que corresponde al régimen de reacción rápida, en el que  $E'$  se hace independiente de  $\alpha$ .

Por otra parte, la tangente hiperbólica se iguala al valor de su argumento para valores de éste inferiores a 0,3 y, por tanto, la ecuación (2.24) se simplifica a

$$E' = \frac{Ha^2 \alpha}{1 + Ha^2 (\alpha - 1)} \quad (2.26)$$

En estas últimas condiciones, si el valor de  $\alpha$  es lo suficientemente grande, existirá un intervalo de valores de  $Ha$  en el que se cumpla

$$Ha^2 (\alpha - 1) \approx Ha^2 \alpha \gg 1$$

con lo que la ecuación (2.26) se reduce a

$$E' = 1 \quad (2.27)$$

que corresponde al régimen hidrodinámico, donde la profundidad de la fase líquida y la reacción química determinan que  $C_{A0}$  sea prácticamente cero; aunque, la reacción química es suficientemente lenta para no influir de manera apreciable en la difusión a través de la película.

Finalmente, para valores de Hatta suficientemente pequeños, se cumplirá

$$Ha^2 (\alpha - 1) \ll 1$$

y la ecuación (2.26) se reduce a

$$E' = Ha^2 \alpha \quad (2.28)$$

que corresponde al régimen cinético o de reacción lenta, en el que  $c_{A0}$  coincide prácticamente con  $c_{Ai}$ , esto es, la concentración de A en la fase líquida es uniforme y el sistema se comporta como un reactor homogéneo bien mezclado.

**Modelo de la penetración.**

El modelo de la penetración puede aplicarse de forma analítica para aquellas situaciones en las que la concentración de A en el seno de la fase líquida bien mezclado sea cero: regímenes hidrodinámico y de reacción rápida. En estas condiciones el sistema vendrá representado por

$$D_A \left( \frac{\delta^2 c_A}{\delta x^2} \right) - k c_A = \frac{\delta c_A}{\delta t} \quad (2.29)$$

$t = 0$	$\forall x$	$c_A = 0$
$t > 0$	$x = 0$	$c_A = c_{Ai}$
	$x = \infty$	$c_A = 0$

cuya solución, aplicando la transformación de Laplace, es

$$\bar{c}_A = \frac{c_{Ai}}{s} \exp\left(-\sqrt{\frac{k + s}{D_A}} x\right)$$

y el flujo de A a través de la interfase

$$N_A = \sqrt{(k + s) D_A} c_{Ai} = \sqrt{1 + Ha^2} k_1^0 c_{Ai} \quad (2.30)$$

por tanto, de acuerdo con esta ecuación

$$E = E' = \sqrt{Ha^2 + 1} \quad (2.31)$$

que incluye los regímenes hidrodinámico y de reacción rápida y conduce a resultados cuantitativos muy semejantes a los obtenidos en la aplicación del modelo de la película.

2.1.3. ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A A Y DE PRIMER ORDEN CON RESPECTO A B.

En este caso será necesario plantear las ecuaciones de continuidad de A y de B, lo que complica la resolución del sistema de ecuaciones, que sólo será posible de forma analítica para algunas situaciones límite simplificadas.

Supóngase que la estequiometría de la reacción es



y que el reactivo de la fase líquida, B, no es volátil; de manera que no puede pasar a la fase gaseosa.

**Modelo de la película.**

El sistema vendría representado por

$$D_A \left( \frac{d^2 c_A}{dx^2} \right) - k c_A c_B = 0$$

$$D_B \left( \frac{d^2 c_A}{dx^2} \right) - z k c_A c_B = 0 \quad (2.33)$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{A_i} \quad \frac{dc_B}{dx} = 0$$

$$x = \delta \quad c_A = c_{A_0} \quad c_B = c_{B_0}$$

cuya solución varía entre los dos casos límite:

(a) Régimen de reacción instantánea.

Si la velocidad de reacción es tan alta que ambos reactivos no pueden coexistir en ningún punto de la fase líquida, existirá un plano

de reacción en la película de contacto a una profundidad  $\lambda$ , medida desde la interfase

$$0 \leq \lambda \leq \delta$$

En este caso, las dos ecuaciones diferenciales del sistema (2.33) pueden resolverse independientemente:

$$D_A \left( \frac{d^2 c_A}{dx^2} \right) = 0$$

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad c_A = c_{A_i} \\ x = \lambda & \quad c_A = 0 \end{aligned}$$

que conduce a

$$c_A = c_{A_i} \frac{1 - x}{\lambda}$$

y

$$D_B \left( \frac{d^2 c_B}{dx^2} \right) = 0$$

$$\begin{aligned} x = \lambda & \quad c_B = 0 \\ x = \delta & \quad c_B = c_{B_0} \end{aligned}$$

que conduce a

$$c_B = c_{B_0} \frac{x - \lambda}{\delta - \lambda}$$

En el plano de reacción, debe cumplirse de acuerdo con la estequiometría de la reacción

$$z(N_A)_\lambda = -(N_B)_\lambda$$

que, aplicando la ley de Fick para expresar los flujos, permite encontrar la posición de este plano

$$\lambda = \frac{\delta}{1 + \frac{c_{B_0}}{z c_{A_i}} \frac{D_B}{D_A}}$$

Por tanto, en este caso límite el flujo a través de la interfase vendrá dado por

$$N_{A0} = \left( 1 + \frac{c_{B0}}{z c_{A_i}} \frac{D_B}{D_A} \right) k_1^0 c_{A_i} \quad (2.34)$$

siendo el factor de aceleración química correspondiente

$$E_i = 1 + \frac{c_{B0}}{z c_{A_i}} \frac{D_B}{D_A} \quad (2.35)$$

(b) Régimen de reacción rápida.

Dado que generalmente  $c_{B0} > c_{A_i}$ , al ir disminuyendo la velocidad de reacción se alcanza una situación en la que el perfil de **B** es prácticamente plano, sin producirse caída apreciable de la concentración de este reactivo en la película de contacto. En esta situación, la reacción se comporta como de pseudo-primer-orden y corresponde al caso tratado anteriormente, sustituyendo  $k$  por  $k c_{B0}$ , es decir, con

$$Ha = \frac{\sqrt{k c_{B0} D_A}}{k_1^0} \quad (2.36)$$

al ir disminuyendo más la velocidad de reacción se encontrarán los regímenes hidrodinámico y cinético, considerados en el apartado anterior.

(c) Situación intermedia.

Para las situaciones intermedias es preciso resolver el sistema (2.33) y dado su carácter no lineal, no es posible hacerlo de forma analítica, siendo necesaria su integración numérica.

En este sentido, cabe destacar la solución propuesta por van Krevelen y Hoftijzer (1948)

$$E = \frac{Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\operatorname{tgh} \left[ Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}} \right]} \quad (2.37)$$

que, al no ser explícita en  $E$ , es preciso resolver por métodos iterativos.

**Modelo de la penetración.**

En este caso, la resolución del sistema de ecuaciones en derivadas parciales que representa el fenómeno se complica aún más, aunque en la práctica, los resultados no difieren apreciablemente.

Para el régimen de reacción instantánea, se obtiene

$$E_i = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \frac{C_{B0}}{z C_{A_i}} \quad (2.38)$$

Para el régimen de reacción rápida, también se reduce al caso considerado en el apartado anterior, ecuación (2.31), con la expresión (2.36) para el número de Hatta.

Mientras que para el caso intermedio, de Coursey (1974) propone la ecuación explícita para  $E$ :

$$E = \sqrt{\left(\frac{Ha^2}{2 E_i - 2}\right)^2 + \frac{E_i Ha^2}{E_i - 1} + 1} - \frac{Ha^2}{2 E_i - 2} \quad (2.39)$$

deducida también por métodos numéricos.

## 2.2. MÉTODOS QUÍMICOS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.

La aplicación de un proceso de absorción con reacción química para la medida de parámetros de transferencia de materia: coeficiente de transferencia de materia y áreas interfaciales específicas, es posible mediante las ecuaciones deducidas en la Parte 2.1.

Así, cuando se produce una reacción prácticamente instantánea y con el plano de reacción situado en la interfase, el sistema es útil para la medida de coeficiente de transferencia en la fase gaseosa. En este sentido, ha sido utilizada la absorción de dióxido de carbono por disoluciones de hidróxidos alcalinos.

Cuando se produce la absorción en régimen de reacción rápida, de acuerdo con las ecuaciones obtenidas anteriormente, el flujo de **A** a través de la interfase es independiente del coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida, y sólo depende de los parámetros cinéticos de la reacción que tiene lugar; por lo que, conocidos éstos y midiendo el flujo volumétrico en un contactor gas-líquido, es posible utilizar el sistema para la medida de áreas interfaciales, supuesto que se elimina la resistencia de la fase gaseosa utilizando el soluto puro o aumentando su turbulencia. Este es el caso de la absorción de oxígeno por disoluciones de sulfito sódico catalizado por  $\text{Co(II)}$  y de la de dióxido de carbono por disoluciones de carbonatos catalizada por arsenito.

Cuando la absorción tiene lugar en el régimen hidrodinámico, el flujo de **A** a través de la interfase se hace independiente de la cinética de la reacción que tiene lugar, por lo que, su medida puede ser utilizada para determinar el coeficiente de transferencia de materia para la fase líquida, admitiendo que se elimina la resistencia de la fase gaseosa y que se conoce el área interfacial específica.

Sin embargo, cuando se pretende determinar parámetros de transferencia de oxígeno, los métodos basados en la absorción de  $\text{CO}_2$  por disoluciones alcalinas tienen el inconveniente de que los coeficientes de transferencia obtenidos deben transformarse para determinar los correspondientes al oxígeno; transformación que se basa en la influen-

cia de los coeficientes de difusión sobre los de transporte. No obstante, la principal dificultad de estos métodos reside en la mayor solubilidad del dióxido de carbono, que determina generalmente una influencia apreciable de la resistencia a la transferencia opuesta por la fase gaseosa, mientras que en la mayor parte de los casos esta influencia es despreciable para la transferencia de oxígeno.

El método químico más utilizado para la medida de parámetros de transferencia de oxígeno es la absorción de oxígeno por disoluciones acuosas de sulfito sódico en presencia de sulfato de cobalto, como catalizador, ya que utiliza reactivos fáciles de manejar y de bajo coste y permite modificar ampliamente la velocidad de reacción variando la concentración de catalizador. Sin embargo, estas ventajas son contrarrestadas en parte por la complejidad cinética de la reacción que transcurre a través de un mecanismo en cadena no conocido con exactitud en la actualidad (Reith y Beek, 1973).

Una de las mejores revisiones de la aplicación de este método publicadas es la debida a Linek y Vacek (1981), que ponen claramente de manifiesto las incertidumbres actuales en relación al orden de reacción con respecto al oxígeno y al catalizador y sobre la influencia del pH, así como la gran sensibilidad de la velocidad de reacción a pequeñas concentraciones de impurezas que pueden actuar como catalizadores positivos o negativos.

Aunque la influencia del pH, cuando se utiliza  $\text{Co}^{2+}$  como catalizador, ha sido explicada por Camacho *et al.* (1991), aún quedan suficientes extremos sin aclarar sobre la cinética de esta reacción que limitan su aplicabilidad con la finalidad indicada.

También se ha propuesto la utilización, con vistas a la determinación de parámetros de transferencia de oxígeno en fermentadores, de reacciones de oxidación con oxígeno molecular catalizadas por enzimas, como paso intermedio al uso directo de microorganismos, con la ventaja de que la elevada especificidad de las enzimas pueden permitir cambiar las propiedades físicas de la fase líquida, utilizando diferentes aditivos, con mayor facilidad que en los sistemas químicos.



Las enzimas utilizadas deberán ser oxidorreductasas que utilizan el oxígeno molecular como aceptor de electrones, fundamentalmente aquellas que puedan obtenerse relativamente puras a un precio asequible y que no requieran cofactores.

En este sentido, el proceso más utilizado ha sido la oxidación de  $\beta$ -glucosa a ácido glucónico en presencia de glucosa-oxidasa y catalasa, sin embargo, esta reacción también es de cinética compleja, transcurriendo a través de un intermedio relativamente estable (lactona) y sobre todo se produce a una velocidad que no permite trabajar en el régimen de reacción rápida en los contactores Gas-Líquido industriales, Blázquez (1991).

### 2.3. MÉTODOS DINÁMICOS PARA LA MEDIDA DE COEFICIENTES VOLUMÉTRICOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.

La medida de coeficientes volumétricos de transferencia de oxígeno en fermentadores aerobios se realiza generalmente por métodos dinámicos, basados en seguir la variación de la concentración de oxígeno en el seno del líquido provocada por un cambio instantáneo en las condiciones de aireación, Van't Riet (1979) y Sobotka *et al.* (1982).

Se han descrito en Bibliografía una gran variedad de métodos dinámicos que difieren en su realización experimental y en los modelos utilizados para la interpretación de los resultados. Todos ellos pueden clasificarse en dos tipos, Linek *et al.* (1982):

- (A) Métodos dinámicos basados en un cambio de la composición del gas de entrada, manteniendo constante el caudal de éste y las condiciones de agitación.
- (B) Métodos dinámicos basados en el análisis de la puesta en marcha de la aireación y de la agitación del contactor.

Para el primer tipo, los cambios de composición más usados son:

- A1) Nitrógeno  $\longrightarrow$  Oxígeno
- A2) Oxígeno  $\longrightarrow$  Nitrógeno
- A3) Nitrógeno  $\longrightarrow$  Aire
- A4) Aire  $\longrightarrow$  Nitrógeno

mientras que, para el segundo, el gas utilizado en la puesta en marcha puede ser:

- B1) Aire
- B2) Oxígeno

por tanto, en los métodos A1, A3, B1 y B2; el proceso no estacionario consiste en la absorción de oxígeno; mientras que en los métodos A2 y A4, el proceso analizado es la desorción de oxígeno.

Los métodos descritos anteriormente se aplican en ausencia de microorganismos, es decir, con el medio de cultivo estéril como fase

líquida. También se han propuesto métodos dinámicos en presencia de microorganismos, si bien en este caso es necesario un doble cambio de composición (Tipo A) para determinar simultáneamente la velocidad de consumo de oxígeno de los microorganismos, es decir, A2 o A4 seguido de A1 o A3, y asegurarse de que el cambio experimentado por la concentración de oxígeno de la fase líquida no afecte a la viabilidad de las células, Bandyopadhyay *et al.* (1967).

En cuanto a la interpretación de los resultados, es necesario evaluar la influencia de la dinámica del electrodo de oxígeno utilizado para seguir el cambio de concentración de éste y la posible influencia de la fase gaseosa, Ruchti *et al.* (1981).

### 2.3.1. DINÁMICA DEL ELECTRODO DE OXÍGENO.

La medida de la cantidad de oxígeno disuelto realizada mediante una sonda está basada en la reacción electroquímica de reducción del oxígeno:



teniendo en cuenta que el electrodo se encuentra cubierto por una membrana, el oxígeno tiene que difundirse a través de ella desde el seno del líquido y reducirse en el cátodo. Este proceso global puede dar lugar, en un sistema que evoluciona rápidamente, a un desfase entre el valor de la concentración de oxígeno en el seno del líquido y la concentración del mismo en contacto con la superficie del cátodo, es decir, la lectura del electrodo.

Para evaluar el retraso del electrodo sería necesario tener en cuenta las tres resistencias opuestas a la transferencia de oxígeno desde el seno del líquido a la superficie del cátodo: la película líquida en las proximidades de la membrana, la propia membrana y el electrolito que rodea el cátodo. En general, estas resistencias se tienen en cuenta de forma empírica admitiendo que la respuesta de éste se ajusta a una cinética de primer orden, Aiba y Huang (1969), Dunn y Einsele (1975):

$$\frac{dL}{dt} = k_e \left( [O_2] - L \right) \quad (2.41)$$

donde  $L$  es la lectura del electrodo y  $[O_2]$  la verdadera concentración de oxígeno que existe en el seno de la fase líquida.

El valor de la constante cinética del electrodo,  $k_e$ , puede determinarse sometiendo a éste a un cambio brusco entre dos situaciones estacionarias conocidas y analizando su respuesta. Así, para el cambio,

$$\begin{aligned} t < 0 & \quad L = [O_2] = [O_2]_1 \\ t = 0 & \quad [O_2] = [O_2]_2 \end{aligned} \quad (2.42)$$

la integración de la ecuación (2.41) conduce a

$$\frac{L - [O_2]_1}{[O_2]_2 - [O_2]_1} = 1 - \exp(-k_e t) \quad (2.43)$$

en general, la dinámica del electrodo se caracteriza por su tiempo de respuesta, que es la inversa de  $k_e$ , y que corresponde, según la ecuación (2.43), al tiempo necesario para que se alcance el 63,2% de la respuesta total.

### 2.3.2. APLICACIÓN EN AUSENCIA DE MICROORGANISMOS.

Para cualquiera de los métodos experimentales descritos en el Apartado 2.3, la respuesta del sistema vendrá regida por la ecuación diferencial

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1^0 \left( [O_2]_i - [O_2] \right) \quad (2.44)$$

siendo  $[O_2]_i$  la concentración en la interfase del líquido que corresponderá a la saturación con respecto de la fase gaseosa, admitiendo que existe equilibrio interfacial pero no resistencia de esta fase a la transferencia.

La ecuación (2.44) implica también que la composición de la fase gaseosa es uniforme, hipótesis que puede separarse de la realidad para una amplia distribución de tamaños de burbuja y sistemas no coalescentes cuando no se utiliza oxígeno puro como fase gaseosa.

Debe tenerse presente que una amplia distribución de tamaños de burbuja determinará tiempos de residencia de éstas muy diferentes y dificulta la consecución de un cambio instantáneo de la composición del gas. Para eliminar este inconveniente, Linek *et al.* (1989) proponen un método dinámico que consiste en incrementar de manera instantánea la presión en el contactor gas-líquido, en vez de cambiar la composición del gas; sin embargo, este método cambia la retención de gas en la fase líquida ("Hold-up").

También se ha analizado teóricamente la influencia del transporte simultáneo de nitrógeno, que aunque en menor proporción que el oxígeno, también se disuelve en agua; sin embargo, este efecto, que puede influir de manera apreciable en los valores de  $k_1^0 a$  obtenidos por los métodos del Tipo B, apenas repercute en los resultados obtenidos por los métodos del Tipo A, Linek *et al.* (1981).

### 2.3.3. APLICACIÓN EN PRESENCIA DE MICROORGANISMOS.

En este caso, el balance de oxígeno en el sistema vendrá dado por

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1^0 a \left( [O_2]_i - [O_2] \right) - r X \quad (2.45)$$

siendo  $r$  la velocidad específica de consumo de oxígeno por los microorganismos, moles de oxígeno consumido por unidad de tiempo y por gramo de biomasa, y  $X$  la concentración de biomasa, g/L.

En estado estacionario, la ecuación (2.45) se reduce a

$$k_1^0 a \left( [O_2]_i - [O_2] \right) = r X \quad (2.46)$$

Si se interrumpe la aireación, tomando las precauciones adecuadas para evitar la entrada de oxígeno, la ecuación (2.45) se reduce a

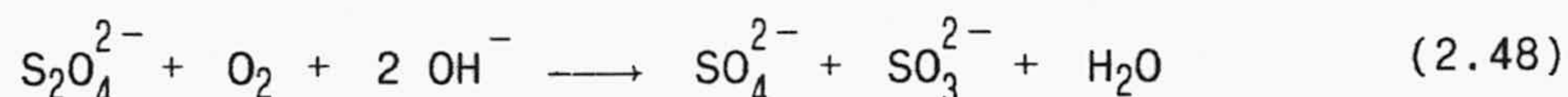
$$\frac{d[O_2]}{dt} = -rX \quad (2.47)$$

debiendo conectarse la aireación antes de alcanzar una concentración de oxígeno lo suficientemente baja como para que pueda influir en la velocidad de crecimiento. En esta última etapa debe aplicarse la ecuación (2.45) completa hasta que se alcance de nuevo el estado estacionario.

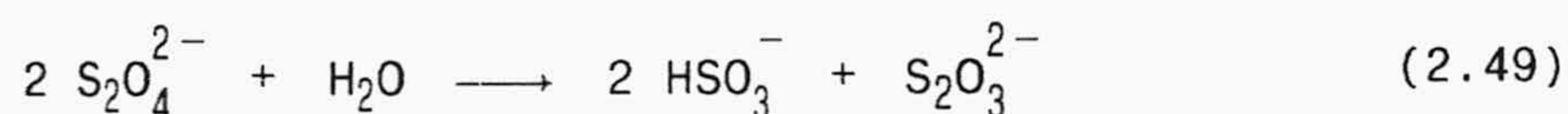
Últimamente se han propuesto algunas modificaciones de este método, Sollfrank y Gujer (1990).

#### 2.4. ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO.

Cuando se pone en contacto una disolución alcalina de ditionito sódico con una fase gaseosa que contiene oxígeno tiene lugar la siguiente reacción en la fase líquida:



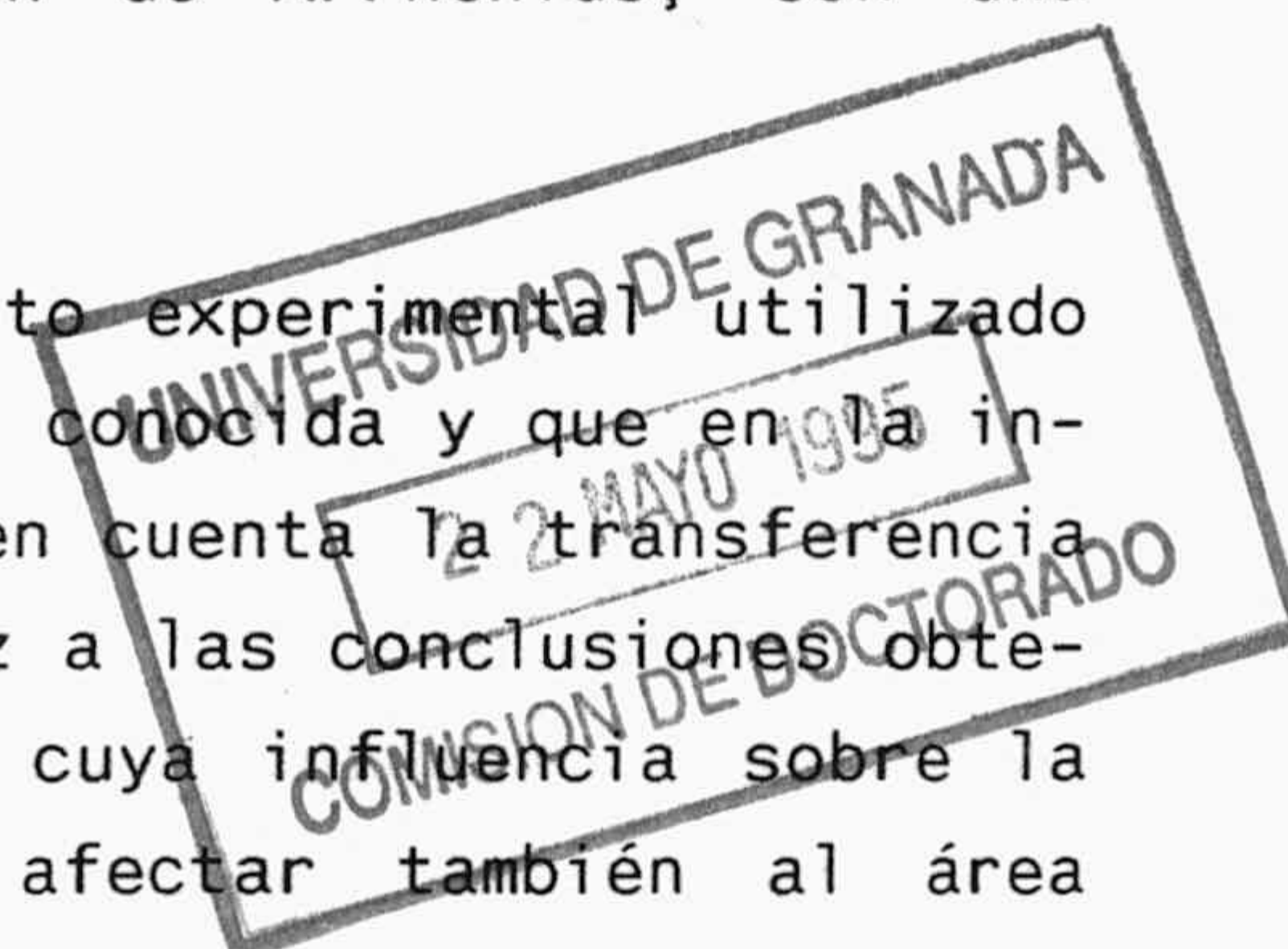
aunque para pHs neutros o ácidos, el ditionito en disolución experimenta una desproporción rápida a sulfito y tiosulfato, Greenwood y Earnshaw (1984):



Uno de los primeros trabajos relativamente extenso sobre la oxidación de ditionito sódico con oxígeno molecular es el de Rinker *et al.* (1960), que utilizan un reactor de burbujeo discontinuo de laboratorio. La oxidación se lleva a cabo sobre una disolución 0,1 M de hidróxido sódico, con concentraciones inferiores a 0,02 M de  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ , en el intervalo de temperaturas de 30 a 60 °C. Estos autores utilizan las velocidades iniciales en la interpretación de sus resultados, siguiendo el proceso por medida de la concentración de ditionito en función del tiempo.

Comparando experimentos realizados con aire y oxígeno puro llegan a la conclusión de que la reacción es de primer orden con respecto al oxígeno y, utilizando las velocidades iniciales para diferentes concentraciones de ditionito, encuentran que varían con la potencia 0,5 de esta concentración. El efecto de la temperatura sobre la constante cinética se ajusta a la ecuación de Arrhenius, con una energía de activación de 38,9 kJ/mol.

Hay que resaltar que, en el procedimiento experimental utilizado por estos autores, el área interfacial no es conocida y que en la interpretación de los resultados no se tiene en cuenta la transferencia de materia, circunstancias que restan validez a las conclusiones obtenidas; ya que, por un lado, las variables, cuya influencia sobre la velocidad de reacción se analiza, pueden afectar también al área



interfacial, y por otra parte, al no considerarse la transferencia de materia, es erróneo el orden 0,5 propuesto para la velocidad de reacción respecto al ditionito ya que, si la absorción tuviese lugar en régimen de reacción rápida, esta dependencia indicaría que la reacción es de primer orden respecto al  $S_2O_4^{2-}$ .

Morello *et al.* (1964) utilizan un reactor homogéneo, adecuado para reacciones rápidas, modificación del propuesto por Hartridge y Roughton, en el que dos disoluciones, una de cada uno de los reactivos (oxígeno y ditionito sódico), se mezclan muy rápidamente y fluyen a través de un tubo a velocidad conocida. Se coloca un electrodo de oxígeno a diferentes distancias de la cámara de mezcla, lo que permite determinar la concentración de oxígeno en función del tiempo transcurrido desde la mezcla.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de oxígeno, si ésta se encuentra entre  $2 \cdot 10^{-5}$  y  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Mientras que, por medida gráfica de las pendientes de las curvas experimentales, hallan que el orden de reacción respecto al  $S_2O_4^{2-}$  es 1. Pero la dispersión de los datos es muy apreciable y la constante cinética determinada disminuye con el tiempo, lo que sugiere que el orden de reacción respecto al ditionito es mayor que 1.

Jhaveri y Sharma (1968) estudian este sistema con vistas a su aplicación para la medida de parámetros de transferencia de materia, usando una célula continua y un contactor de chorro líquido, "jet", ambos de área interfacial conocida, así como una columna de relleno a escala de laboratorio.

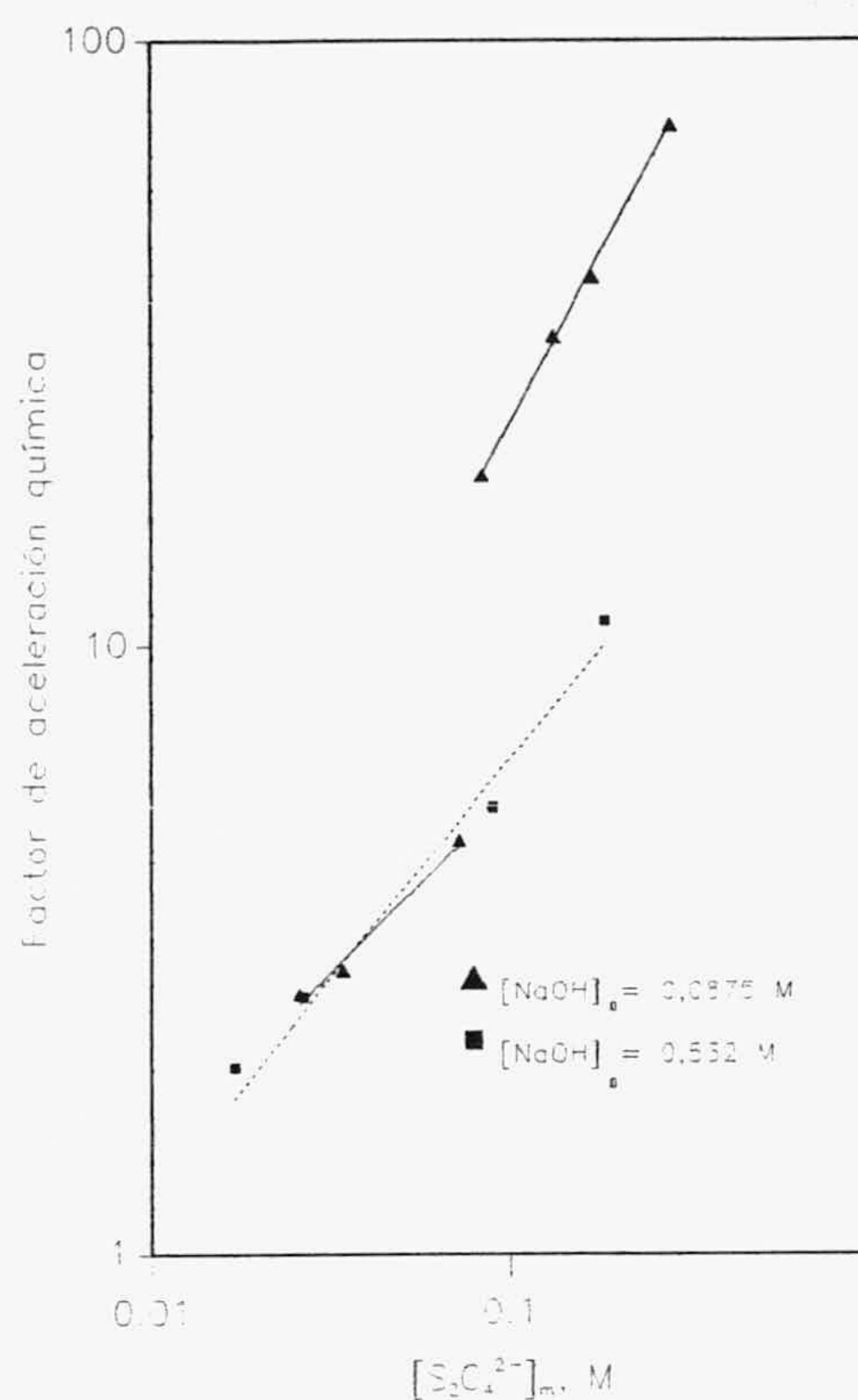
Obteniendo unos resultados singulares con el contactor de chorro líquido a 33 °C y con una concentración inicial de hidróxido sódico 0,0875 M; ya que, al representar en coordenadas logarítmicas el factor de aceleración química frente a la concentración de  $S_2O_4^{2-}$  media, Figura 2.1, se produce una discontinuidad cerca del valor 0,08 M.

Por debajo de este valor, los puntos experimentales se ajustan a una línea recta de pendiente 0,5, que indicaría orden 1 respecto al ditionito; mientras que por encima, lo hacen a una pendiente 1, que



Figura 2.1

determinaría un orden 2. Esto significa que alrededor de esa concentración se produce un cambio de orden, que es posible, aunque lo difícilmente justificable es la discontinuidad entre ambas rectas que se observa en la Figura 2.1. Los propios autores señalan lo extraño de este comportamiento, que no pueden explicar, pero que resulta reproducible al repetir los experimentos. Sin embargo, hay que destacar, como también se refleja en la Figura 2.1, que este fenómeno no tiene lugar al emplear una concentración inicial de NaOH 0,532 M.



Por otra parte, para analizar el orden de reacción respecto al oxígeno se realizan experimentos con la célula agitada y la columna de relleno, utilizando tres niveles de concentración de oxígeno en la fase gaseosa, obteniendo unos resultados consistentes con un orden 0 respecto al oxígeno.

En nuestra opinión, estos resultados anormales son debidos al consumo de álcali como consecuencia de la oxidación, que determina la bajada del pH y, por tanto, motiva que la desaparición de ditionito pase a ser provocada por la ecuación (2.48), en vez de por la (2.49), lo que estaría de acuerdo con que la discontinuidad no se produzca cuando se parte de una concentración inicial de NaOH más alta.

Hikita *et al.* (1978) estudian este sistema en un tanque agitado, discontinuo con respecto a la fase líquida, con tabiques deflectores y área interfacial plana y conocida. Varían la temperatura de 15 a 35 °C y la concentración de  $S_2O_4^{2-}$  entre 0,0145 y 0,83 M, siendo el hidróxido sódico inicial 0,5 ó 1,0 M, para los niveles más altos de ditionito sódico. Al igual que en el caso anterior, utilizan tres niveles de

concentración de oxígeno en la fase gaseosa, midiéndose su velocidad de absorción mediante un contador de burbuja.

Estos autores interpretan sus resultados por aplicación del modelo de Lévêque para la absorción con reacción química; concluyendo que la reacción es de orden 0 respecto al oxígeno y 1 respecto al  $S_2O_4^{2-}$ , para concentraciones inferiores a 0,1 M. Mientras que, para concentraciones superiores, la reacción resulta ser de orden 0,5 respecto al oxígeno y 2 respecto al ditionito. Las constantes cinéticas se ajustan a la ecuación de Arrhenius y vienen dadas por

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right] < 0,1M \quad \log k = 10,94 - \frac{3150}{T}, \text{ s}^{-1} \quad (2.50)$$

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right] > 0,1M \quad \log k' = 12,18 - \frac{2690}{T}, \frac{L^{1,5}}{\text{mol}^{1,5} \text{ s}} \quad (2.51)$$

Singh *et al.* (1978) estudian la cinética e inhibición de la oxidación de ditionito sódico con oxígeno molecular en condiciones homogéneas por el método del flujo térmico, es decir, mezclando rápidamente disoluciones de ambos reactivos determinando la velocidad de reacción por el aumento de temperatura provocado. A pH 11, obtienen un orden 0 respecto al oxígeno y 1 respecto al ditionito, para concentraciones de éste inferiores a 0,1 M. Siendo la energía de activación de la constante cinética 73,15 kJ/mol. Analizando la influencia del pH en el intervalo 11-8, a 30 °C, encuentran que esta variable ejerce una influencia muy importante sobre la velocidad de reacción.

Fukushima *et al.* (1978) estudian la velocidad de absorción de oxígeno puro en disoluciones alcalinas de ditionito sódico en un "jet laminar" y en un tanque agitado continuo. Según estos autores, la absorción tiene lugar en el régimen intermedio entre reacción rápida y reacción instantánea. Obteniendo que la velocidad de reacción es de orden 0 respecto al oxígeno y 1,9 respecto al ditionito; la constante cinética varía con la temperatura según la ecuación

$$k = 3,7 \cdot 10^{10} \exp \left( -\frac{12000}{RT} \right), \left( \frac{L}{\text{mol}} \right)^{0,9} \text{ s}^{-1} \quad (2.52)$$

Kawagoe y Robinson (1981) llevan a cabo la absorción de oxígeno, por disoluciones alcalinas de ditionito sódico, en un contactor tipo tanque agitado con superficie interfacial plana, discontinuo con respecto a la fase líquida. Usando concentraciones de ditionito inferiores a 0,08 M y de hidróxido sódico entre 0,044 y 0,8 M. Determinan independientemente los coeficientes de transferencia de materia de ambas fases:  $k_1$ , por absorción de  $\text{CO}_2$  puro en agua, y  $k_g$ , por absorción de  $\text{CO}_2$  diluido en disoluciones de hidróxido sódico.

Estos autores aceptan resultados previos, que confirman con sus experimentos: orden 0 respecto al oxígeno y 1 respecto al ditionito. Siendo la energía de activación 76,2 kJ/mol, en el intervalo 15-34 °C. La presencia de sulfato sódico y de cloruro potásico ejercen una influencia nula sobre la velocidad de reacción.

Camacho *et al.* (1992) estudian la absorción de oxígeno en el mismo dispositivo experimental utilizado en esta investigación, tanque agitado con superficie interfacial plana. Miden la velocidad de absorción mediante un contador de burbuja y utilizan concentraciones de NaOH iniciales siempre superiores al doble de la concentración inicial de ditionito, para mantener el pH en el rango alcalino, aunque no controlan esta variable. La interpretación de los resultados indica que la reacción tiene lugar en el régimen de reacción rápida y que la cinética es de orden 0 respecto al oxígeno y 1,5 respecto al ditionito. También investigan la influencia de la temperatura sobre la constante cinética.

Shaikh y Zaidi (1993), utilizando una columna de burbujas propuesta por Charpentier *et al.* (1987), interpretan sus resultados considerando orden 1 respecto al ditionito, para concentraciones inferiores a 0,1 M y 2 para concentraciones superiores, hasta 0,5 M. También observan que la velocidad de absorción disminuye al aumentar el pH de la disolución, pero los resultados de los que obtienen esta conclusión tienen una dispersión tal que les impide cuantificar este efecto. De acuerdo con la técnica experimental indicada, en cada experimento se preparaba una disolución con la concentración adecuada de ditionito, se ajustaba el pH al valor seleccionado con NaOH y se medía la velocidad de absorción por la disminución del flujo de gas al pasar por el contactor.

El estudio bibliográfico realizado pone de manifiesto que, si bien la mayor parte de los autores que han estudiado este sistema están de acuerdo en que la cinética de la reacción es de orden 0 respecto al oxígeno y que el proceso transcurre en el régimen de reacción rápida, existen diferencias muy significativas en cuanto al orden de la reacción con respecto al ditionito y la influencia del pH.

## 2.5. CULTIVO DE *Azotobacter vinelandii*.

Para la aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos se seleccionaron en principio tres bacterias aerobias estrictas de alta velocidad de respiración:

*Acetobacter aceti*,  
*Gluconobacter oxydans* y  
*Azotobacter vinelandii*

siendo este último microorganismo con el que se han obtenido resultados más reproducibles, por lo que se resumen a continuación los resultados más destacables publicados sobre su cultivo continuo y particularmente sobre la influencia de la concentración de oxígeno sobre su velocidad de crecimiento.

Los primeros parámetros cinéticos del crecimiento de *A. vinelandii* limitado por oxígeno son publicados por Andreeva y Khmel (1970)

$$\mu_{\max} = 0,31 \text{ h}^{-1} \quad K_0 = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mM} \quad (2.53)$$

Di Luccio y Kirwan (1984) estudian el cultivo continuo de *A. vinelandii* libremente suspendido a pH = 6,9 y 28 °C, utilizando sacarosa como fuente de carbono y energía. Bajo condiciones de limitación por oxígeno, analizan la influencia de la concentración de oxígeno disuelto sobre la velocidad específica de crecimiento, la velocidad de fijación de nitrógeno, el contenido en nitrogenasa y la velocidad específica de respiración.

Tanto la velocidad de crecimiento como la de respiración se ajustan al modelo de Monod con los siguientes parámetros

$$\begin{aligned} \mu_{\max} &= 0,28 \text{ h}^{-1} & K_0 &= 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mM} \\ r_{0,\max} &= 7,8 \cdot 10^{-15} \text{ mmol O}_2 / \text{cel s} & K'_0 &= 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mM} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Mediante el recuento de células viables y la medida del peso seco de las muestras, obtienen que el peso por célula viable es constante e igual a  $1,5 \cdot 10^{-12}$  g/célula, para concentraciones de oxígeno disuelto

superiores a 0,02 mM, aumentando de manera apreciable para concentraciones de oxígeno disuelto inferiores.

Sin embargo, el coeficiente de rendimiento de oxígeno,  $Y_0$ , es aproximadamente constante en el intervalo de 0,01 a 0,03 mM, con un valor de 0,4 - 0,5 g biomasa/g  $O_2$ .

La velocidad de fijación de nitrógeno es constante, e igual a  $2 \cdot 10^{-14}$  g/h célula, para concentraciones de oxígeno superiores a 0,05 mM, aumentando al disminuir ésta hasta alcanzar un máximo de  $7 \cdot 10^{-14}$  g/h célula para una concentración de oxígeno disuelto de 0,02 mM, disminuyendo bruscamente a continuación. Un comportamiento similar se encuentra para la actividad nitrogenasa, que presenta un máximo para una concentración de oxígeno disuelto de 0,02 mM, aunque el descenso registrado por encima de este valor no llega a ser la mitad del observado en la velocidad de fijación de nitrógeno, lo que sugiere que existe una inhibición significativa de la nitrogenasa a niveles superiores de oxígeno disuelto.

Estos autores sugieren que el aumento de la masa celular, para concentraciones de oxígeno inferiores a 0,02 mM, es debido a la limitación de aceptores eléctricos, por lo que algunos electrones son invertidos en la producción de PHB (polihidroxibutirato).

Chen *et al.* (1984) utilizan un fermentador a escala de laboratorio que permite controlar la concentración de oxígeno a bajas concentraciones, mientras se mantienen constantes las restantes variables de operación. Estos autores encuentran un valor de la concentración de oxígeno crítico para *A. vinelandii* de 0,011 mM, aunque basado en un criterio arbitrario que consiste en considerar como tal la concentración de oxígeno disuelto que permite una velocidad específica de crecimiento igual al 97% de  $\mu_{max}$ . Los valores propuestos por estos autores para los parámetros cinéticos del crecimiento son

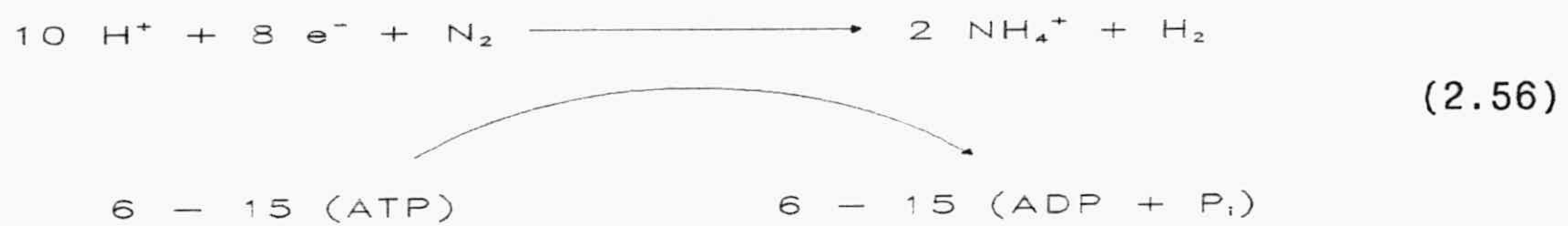
$$\mu_{max} = 0,29 \text{ h}^{-1} \quad K_0 = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mM} \quad (2.55)$$

puede observarse que, si bien la velocidad máxima de crecimiento coincide aceptablemente con el valor propuesto por Di Luccio y Kirwan, no ocurre así con la constante de saturación del oxígeno, que difiere en un orden de magnitud.

## 2.5.1. INTERACCIÓN ENTRE LA RESPIRACIÓN Y LA FIJACIÓN DE NITRÓGENO.

Un aspecto importante a considerar en *A. vinelandii*, microorganismo capaz de fijar nitrógeno atmosférico, es la interacción entre la respiración y la fijación de nitrógeno.

La reducción del nitrógeno molecular es catalizada por la enzima nitrogenasa, de acuerdo con la reacción



por tanto, se requiere un amplio suministro de ATP y reductores biológicos, ferrosoxina/flavodoxina, junto al complejo enzimático formado por dos proteínas (nitrogenasa). La ecuación (2.56) indica que en un microorganismo aerobio fijador de nitrógeno se consume una porción significativa del sustrato para generar cofactores reducidos que requieren los reductores biológicos y para generar ATP, vía fosforilación oxidativa.

La protección de la nitrogenasa frente al oxígeno es una de los temas más estudiados en la fisiología de la fijación de nitrógeno, siendo una de las revisiones más completas la debida a Robson y Postgate (1980).

La nitrogenasa está compuesta por dos metaloproteínas, ambas esenciales para el proceso de fijación de nitrógeno atmosférico. La de mayor tamaño, proteína MoFe, se une al sustrato reducible, mientras que la más pequeña, proteína Fe, interactúa con ATP y  $\text{Mg}^{2+}$  en una reacción hidrolítica. Siendo ambas irreversiblemente dañadas por el oxígeno. Todos los datos obtenidos hasta ahora son consistentes con la idea de que la labilidad de estas proteínas frente al oxígeno es debida a los centros metal-S, que participan tanto en la unión al sustrato como en la transferencia de electrones.

Sin embargo, la nitrogenasa no es el único componente del sistema de fijación de nitrógeno sensible al oxígeno, los transportadores de

electrones pueden mostrar cierta oxidación irreversible, así, la flavodoxina-quinona, que se cree es el principal donante de electrones a la nitrogenasa de *Azotobacter*, se oxida rápidamente en presencia de oxígeno.

Los mecanismos de protección frente al oxígeno en *Azotobacter* son dos: respiratorio y conformacional.

Se conoce que el oxígeno inhibe el crecimiento de *Azotobacter* en condiciones de fijación de nitrógeno. La observación de que *A. vinelandii*, en condiciones de exceso de oxígeno, consumía más fuente de carbono que la necesaria para el crecimiento y satisfacer sus requerimientos energéticos, llevó a Phillips y Johnson a postular que la respiración funcionaba, en parte, como un sistema de eliminación de oxígeno, "protección respiratoria", lo que determinaría una disminución de los coeficientes de rendimiento  $Y_c$  e  $Y_o$  y de la eficiencia de la fijación de nitrógeno respecto al consumo de sustrato o un incremento de los requerimientos de energía para mantenimiento.

También se ha propuesto que ante un aumento momentáneo de la concentración de oxígeno, "estrés por oxígeno", la nitrogenasa asume una conformación para protegerse del oxígeno, no pudiendo reducir  $N_2$ ; sin embargo, cuando la concentración de oxígeno disminuye, la nitrogenasa recupera rápidamente su actividad. Parece ser que esta protección conformacional es el resultado de la asociación de la nitrogenasa con una tercera proteína, en el caso de *A. vinelandii*, una proteína FeS.

De los dos mecanismos de protección indicados, el aumento de la actividad respiratoria es un proceso relativamente lento que requiere la formación de varios constituyentes de la cadena respiratoria, haciendo que esta protección no sea efectiva bajo incrementos súbitos de la tensión de oxígeno, por lo que se asume que en este caso, "estrés por oxígeno", la protección debe ser conformacional.

Post *et al.* (1983) estudiaron la actividad nitrogenasa y la respiración en el cultivo continuo de *A. vinelandii* con concentraciones de oxígeno controladas utilizando sacarosa como fuente de carbono y  $N_2$  o  $NH_4^+$  como fuente de nitrógeno, llegando a la conclusión de que el mecanismo fundamental de protección de la enzima es el conformacional.



Iwahashi *et al.* (1991) consiguieron aislar mutantes sensibles al oxígeno de *A. vinelandii* y sus experimentos sugieren también que la "protección respiratoria" no es un mecanismo significativo dentro de la protección frente al oxígeno. Encuentran también que la constante de saturación de oxígeno depende de la presencia de los cationes divalentes mayores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), identificando un sistema de consumo de oxígeno de baja afinidad y otro de afinidad superior, lo que podría explicar la diferencia entre los valores de  $K_0$  de Di Luccio y Kirwan (1984) y Chen *et al.* (1984).

#### 2.5.2. SUSTRATOS ORGÁNICOS UTILIZADOS.

George *et al.* (1985) investigaron el comportamiento diáuxico de *A. vinelandii* en presencia de acetato y glucosa. Los resultados experimentales ponen de manifiesto la preferencia del acetato que es consumido en primer lugar y cuando se agota, tras una fase lag de adaptación, empieza la metabolización de la glucosa.

Shawky *et al.* (1987) estudiaron el efecto de varias fuente de carbono (glucosa, sacarosa, manitol) sobre el crecimiento de *A. vinelandii* y la fijación de nitrógeno, llegando a la conclusión de que la fuente de carbono óptima entre las estudiadas es la combinación sacarosa-manitol.

Es importante resaltar que el crecimiento de *A. vinelandii* sobre glucosa se encuentra acompañado frecuentemente de una acidificación del medio como resultado de la formación de ácidos orgánicos.

Tauchert *et al.* (1990) realizaron un estudio experimental sobre el control diáuxico de *A. vinelandii* creciendo sobre acetato y glucosa, confirmándose la preferencia de este microorganismo por el acetato, que determina una velocidad máxima de crecimiento más de dos veces superior a la correspondiente a la glucosa.

Los resultados disponibles hasta el momento sugieren que el acetato es un sustrato orgánico excelente para el crecimiento de *A. vinelandii* en condiciones de fijación de nitrógeno atmosférico, al menos, equiparable a la combinación sacarosa-manitol.

## 2.6. OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.

El trabajo de que se da cuenta en esta Memoria forma parte de la Línea de Investigación "Transferencia de Oxígeno en Biorreactores" del Grupo de Biorreactores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada.

Sus objetivos son:

- (a) Determinar las posibilidades de aplicación de la absorción de oxígeno molecular por disoluciones alcalinas de ditionito sódico para la medida independiente de áreas interfaciales específicas y coeficientes de transferencia de oxígeno.
- (b) Comparar la determinación de coeficientes volumétricos de transferencia de oxígeno por métodos químicos y por métodos dinámicos, aplicando estos últimos en ausencia y en presencia de microorganismos aerobios.

El primer objetivo indicado, al permitir la determinación independiente de los valores de  $a$  y  $k_1^0$  es necesario para el desarrollo de modelos de dos zonas para el crecimiento de microorganismos aerobios: película interfacial y seno bien mezclado de la fase líquida, ya que la extensión de la película interfacial viene dada por  $a$  y su espesor está relacionado con  $k_1^0$ .

Estos modelos de dos zonas han sido sugeridos por la observación experimental de que los microorganismos aerobios estrictos tienen tendencia a la formación de espuma y a adsorberse en la interfase en condiciones de limitación por oxígeno y frecuentemente se ha comprobado que el consumo de oxígeno determinado por balance en la fase gaseosa: caudal de oxígeno de entrada menos caudal de oxígeno de salida es superior al determinado utilizando el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno lo que sugiere que los microorganismos adsorbidos en la interfase son capaces de tomar directamente el oxígeno de la fase gaseosa.

El estudio cinético realizado en un trabajo anterior del Grupo de Biorreactores sobre la absorción de oxígeno molecular por disoluciones

alcalinas de ditionito sódico puso de manifiesto las posibilidades de utilización de este método químico para la determinación de parámetros de transferencia de oxígeno en contactores gas-líquido. Sin embargo, publicaciones posteriores, ya comentadas, hacen necesario profundizar en este estudio cinético con objeto de establecer con seguridad la ecuación cinética del proceso y, si es posible, su mecanismo ya que el conocimiento de esta ecuación cinética es necesario para la determinación de áreas interfaciales específicas.

Una vez establecida la ecuación cinética, es necesario delimitar los intervalos de las variables de operación en los que la absorción tiene lugar en el régimen de reacción rápida (determinación de  $a$ ) y, lo mismo, para el régimen hidrodinámico (determinación de  $k_1^0 a$ ) para cada tipo de contactor.

Para realizar este primer objetivo se elaboró el siguiente Plan de Trabajo:

- Estudio experimental de la influencia del pH y de la concentración de ditionito en un contactor de área interfacial conocida, ya que es sobre la influencia de estas dos variables donde se encuentran las discrepancias más importantes en Bibliografía.
- Desarrollo de un modelo cinético para la interpretación de los resultados experimentales del estudio cinético, tanto del trabajo anterior como de los obtenidos en esta investigación.
- Establecimiento de la ecuación cinética y, si es posible, del mecanismo, tratando de explicar las causas de las discrepancias encontradas en Bibliografía.
- Aplicación del sistema, para la medida de  $a$  y  $k_1^0$ , a un contactor de burbujeo (fermentador de laboratorio).
- Establecimiento de las condiciones de operación para los diferentes tipos de contactores Gas-Líquido utilizados en la Industria.

El segundo objetivo indicado permitiría confirmar que los coeficientes volumétricos medidos por el método químico son consistentes

con los del método dinámico en ausencia y presencia de microorganismos, ya que estos métodos no permiten la determinación del área interfacial específica.

Para alcanzar este objetivo se elaboró el siguiente Plan de Trabajo:

- Aplicación del método dinámico en ausencia de microorganismos, cambios  $O_2$  a  $N_2$  y viceversa, en el mismo fermentador de laboratorio y en las mismas condiciones de aireación y agitación.
- Aplicación del método dinámico en presencia de microorganismo *A. vinelandii*, cuyo crecimiento limitado por oxígeno se estudia simultáneamente en otra Tesis Doctoral de esta misma Línea, en el mismo fermentador de laboratorio y en las mismas condiciones de aireación y agitación.
- Comparación de los resultados obtenidos por los tres métodos.

### 3. TÉCNICA EXPERIMENTAL.



A continuación se describen los materiales utilizados, las instalaciones experimentales, el procedimiento, los métodos de cálculo y los métodos de análisis empleados en esta Investigación.

### 3.1. MATERIALES UTILIZADOS.

En este APARTADO, se describen las características de los productos químicos y bioquímicos utilizados, así como el microorganismo considerado.

#### 3.1.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS.

Las características de los productos químicos utilizados son:

- Magnesio sulfato 7-hidrato,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , purísimo, Panreac.
- Potasio di-hidrógeno fosfato,  $KH_2PO_4$ , para análisis, Panreac.
- Sodio hidrosulfito,  $Na_2S_2O_4$ , puro, Panreac.
- di-Potasio hidrógeno fosfato anhidro,  $K_2HPO_4$ , purísimo, Panreac.
- Acido acético glacial,  $CH_3COOH$ , químicamente puro, Panreac.
- Sodio cloruro,  $NaCl$ , purísimo, Panreac.

- D(+)-Glucosa anhidra,  $C_6H_{12}O_6$ , purísima, Panreac.
- Agar (según Ph Eur, BP, USP), Panreac.
- Sodio hidróxido 97%, NaOH, lentejas, purísimo, Panreac.
- Potasio yoduro, KI, purísimo, Panreac.
- Sodio tiosulfato 5-hidrato,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , riqueza mínima 98%, Probus.
- Potasio dicromato,  $K_2Cr_2O_7$ , para análisis, Panreac.
- Hierro II sulfato 7-hidrato,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , para análisis, Panreac.
- Yodo resublimado, I, purísimo, Panreac.
- Almidón soluble,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , indicador en yodometría, Panreac.
- Tolueno,  $C_6H_5CH_3$ , puro (99,5% min.), Carlo Erba.
- Calcio sulfato 2-hidrato,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , purísimo, Panreac.
- Amonio cloruro,  $NH_4Cl$ , purísimo, Panreac.
- Sodio acetato anhidro,  $CH_3COONa$ , para análisis, Panreac.
- Potasio Biftalato,  $C_6H_4COOHCOOK$ , purísimo, Panreac.
- Fenolftaleína,  $C_{20}H_{14}O_4$ , para análisis, Panreac.
- Sodio molibdato 2-hidrato,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , purísimo, Panreac.
- Sodio Carbonato anhidro,  $Na_2CO_3$ , para análisis, Panreac.

#### Medio de cultivo.

El medio de cultivo para el crecimiento de *A. vinelandii* ATCC 12837, y por tanto, el utilizado en el fermentador durante esta Investigación, es el medio definido de Burk. Que, para evitar la precipita-



ción de sales, se dividió en cuatro partes para su esterilización (a 112 °C, durante 30 minutos).

La composición de un litro de medio es:

Parte I:

$K_2HPO_4$	0,64 g
$KH_2PO_4$	0,16 g
Agua destilada	100 mL

Parte II:

NaCl	0,2 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2 g
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,05 g
Agua destilada	100 mL

Parte III:

$FeSO_4$	0,003 g
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,001 g
Agua destilada	100 mL

Parte IV:

Junto con el resto del líquido (700 mL), se esteriliza la fuente de carbono en la concentración deseada y, cuando es el caso, la fuente de nitrógeno combinado.

En nuestro caso:

Fuente de carbono:

En el medio líquido (de fermentación): Acetato sódico	3,406 g
En el medio sólido (de mantenimiento): Glucosa	5 g

Fuente de nitrógeno combinado:	$NH_4Cl$	1 g
--------------------------------	----------	-----

### 3.1.2. DESCRIPCIÓN DEL MICROORGANISMO.

La familia *Azotobacteraceae* comprende dos géneros: *Azotobacter* y *Azomonas*. Los miembros de esta familia se caracterizan como bacterias no-simbióticas (por ejemplo, de vida libre), aerobias, heterotróficas cuya principal habilidad es la de fijar nitrógeno molecular (atmosférico) en medios con bajos o nulos contenidos en nitrógeno combinado y con un compuesto carbonado orgánico (preferiblemente azúcares, alcoholes o ácidos orgánicos) como fuente de energía. Sin embargo, la fijación de nitrógeno no es específica de esta familia.

Globalmente, sólo un 3% de la producción primaria neta de materia orgánica comprende nitrógeno derivado del  $N_2$ . La restante producción primaria utiliza formas "fijas" de nitrógeno (nitrógeno en combinación con otros elementos). Sin embargo, como el nitrógeno molecular constituye con mucho el depósito más grande de nitrógeno disponible para los organismos vivos, la capacidad para utilizar  $N_2$  es de gran importancia ecológica. En numerosos ambientes, la productividad está limitada por el corto suministro de nitrógeno combinado, por lo que es interesante la existencia de algunas bacterias representativas de esta familia que presentan crecimiento asociativo, que es diferente del simbiótico, con plantas superiores que generalmente se llaman fijadores de nitrógeno no-simbióticos.

#### **Hábitat general.**

Las bacterias representativas de la familia *Azotobacteraceae* generalmente se encuentran en suelos, incluyendo el polvo, en aguas y en superficies de plantas tales como el medio circundante de las raíces (rizosfera) y hojas (filosfera). *Azotobacter chroococcum* y *A. vinelandii* también se pueden encontrar en medioambientes marinos. Algunas especies se hallan en mayor número en la rizosfera de las plantas superiores que en el suelo en sí, y se puede demostrar que este crecimiento asociativo es beneficioso para la planta ya que puede disponer del nitrógeno fijado por la bacteria.

La mayoría de las especies de esta familia se pueden encontrar tanto en suelos como en agua, aunque es el valor del pH ambiental el que determina que se puedan hallar. Por tanto, el pH del medio, en combinación con la utilización selectiva de carbohidratos, son facto-

res importantes para el aislamiento selectivo de diversas especies en medios enriquecidos.

### **Identificación general.**

Tanto las propiedades morfológicas como las fisiológicas son muy importantes para la identificación de *Azotobacteraceae*. Todos los representantes de esta familia tienen la habilidad de fijar nitrógeno en un medio simple. Las células generalmente son grandes, de forma roma u oval y con un diámetro de 2  $\mu\text{m}$  o superior. La morfología puede cambiar en función de las condiciones de crecimiento. Las células se suelen hallar en parejas, aunque pueden aparecer solas o formando cadenas cortas. Móviles por flagelos peritricos o polares o no-móviles. Producen polihidroxi-butirato intracelular. Las células son Gram-negativas o raramente Gram-variable. No forman endosporas y sólo uno de los géneros, *Azotobacter*, forma microquistes en cultivos viejos y si la fuente de carbono es un azúcar. Son quimioheterotróficos utilizando preferentemente azúcares, alcoholes y sales de ácidos orgánicos. Los cultivos son aerobios estrictos y catalasa positivos. Fijan nitrógeno molecular cuando se cultivan sobre un medio libre o pobre en nitrógeno combinado bajo presiones de oxígeno reducidas. No requieren factores orgánicos de crecimiento. Se necesitan elementos traza, como por ejemplo molibdeno y vanadio, ya que se encuentran envueltos en la actividad nitrogenasa. Normalmente las células fijan 10 mg de nitrógeno por g de carbohidrato en medio sintético que contenga del 1 al 2% de fuente de carbono. Sin embargo, la eficiencia de la fijación de nitrógeno molecular se puede incrementar notablemente disminuyendo el nivel de carbohidrato, hasta los usuales en el suelo, o el de oxígeno.

Pueden utilizar varias fuentes de nitrógeno combinado aunque algunas especies, si lo hacen, utilizan pobremente el nitrato. Algunas especies producen pigmentos que pueden ser solubles en agua, insolubles en agua o fluorescentes.

El hábitat primario es el suelo, el agua, las raíces y hojas de las plantas.

### **Diferenciación de otras bacterias fijadoras de nitrógeno.**

Aunque algunos *Rhizobia* pueden fijar nitrógeno no simbióticamente, pero a diferencia de *Azotobacter*, sólo lo pueden hacer bajo tensiones

de oxígeno reducidas. Además, sus células son generalmente más pequeñas que las de *Azotobacter*, a excepción de *A. paspali*. Más aún, *Rhizobium* necesita un medio de crecimiento más complejo suplementado con factores de crecimiento, etc.. Otros organismos fijadores de nitrógeno no simbiótico tienen diferente morfología celular y grandes diferencias fisiológicas y requerimientos nutricionales dependiendo del grupo taxonómico al que pertenezcan.

#### **Diferenciación de la familia *Azotobacteraceae*.**

*Azotobacter*: Formador de microquistes. Contenido Guanina-Citosina del 63 al 67.5% molar.

*Azomonas*: No forman microquistes. Contenido Guanina-Citosina es del 52 al 59% molar.

#### **Aislamiento.**

Las especies de *Azotobacteraceae* son bacterias típicas aerobias, quimioheterotróficas y fijadoras de nitrógeno. Por tanto, cualquier medio con un pH adecuado que contenga una fuente de carbono orgánico, minerales (especialmente fosfatos), algunos elementos traza (en particular molibdeno y/o vanadio) y sin nitrógeno combinado es adecuado para el enriquecimiento, ya que sólo los organismos que puedan crecer a expensas de nitrógeno atmosférico son capaces de desarrollarse.

Los miembros de este grupo fijan nitrógeno molecular mejor a bajas tensiones de oxígeno, dado que la fijación es un proceso reductor (i.e. la nitrogenasa se inhibe o inactiva por oxígeno). Sin embargo, en cultivos enriquecidos se debe de suministrar aireación suficiente al medio para impedir el desarrollo de bacterias anaerobias estrictas o facultativas (que se evidencia por el característico olor a ácido butírico del medio de enriquecimiento).

Procedimientos generales de enriquecimiento. Los miembros de la familia *Azotobacteraceae* se pueden enriquecer desde suelos o aguas añadiendo fosfato (0,1%) y una fuente de carbono orgánico, generalmente 1 a 2% de azúcar o una sal cálcica (o sódica) de un ácido orgánico. Teniendo en cuenta esto, se pueden diseñar varios procedimientos de enriquecimiento simples para el aislamiento de los miembros de este grupo:

1) Método para el aislamiento en placa de *Azotobacteraceae* a partir de una "pasta" de suelo.

2) Método para el aislamiento en placa de *Azotobacteraceae* a partir de suelo tamizado.

3) Método para el aislamiento de *Azotobacteraceae* con una disolución de nutrientes.

#### **Características del género *Azotobacter*.**

Hay organismos de suelo, agua, raíces y filosfera. Por tanto, todos estos sustratos se pueden utilizar como inóculo. Muchos miembros de este género producen gran cantidad de mucosidad (polisacáridos). No forman endosporas, pero algunos forman microquistes de pared delgada que, al contrario de las esporas, son células vegetativas enquistadas sin cambios citológicos antes de su germinación. Como las endosporas bacterianas, los quistes de *Azotobacter* presentan respiración endógena despreciable y son resistentes a la desecación, la desintegración mecánica, la radiación UV y la ionizante. En contraste con las endosporas, no son especialmente resistentes al calor y no están completamente latentes, dado que oxidan rápidamente las fuentes exógenas de energía. La fuente de carbono del medio influye mucho en el grado de formación de quistes, siendo el butanol especialmente favorable. Estas células no son móviles o muestran movilidad por flagelos peritricos. Son Gram-negativas, aunque algunas especies parecen ser Gram-variables, aunque algunos autores atribuyen estos resultados a una decoloración incompleta.

#### **Identificación de las especies *Azotobacter*.**

Son móviles *A. chroococcum*, *A. vinelandii* (aunque también se han descrito variantes no móviles), *A. armeniacus* y *A. paspali* pero no hay movilidad en *A. beijerickii* y *A. nigricans*.

Se produce secreción de un pigmento fluorescente soluble en agua de color amarillo-verdoso en *A. vinelandii* y *A. paspali* y uno rojo-violeta o marrón-negro en *A. nigricans*, *A. armeniacus* y bajo ciertas condiciones en *A. paspali*.

Centrándonos en la especie *A. vinelandii*, las células son alargadas con los extremos redondeados, que se encuentran individualmente o en parejas. Las dimensiones celulares medias son 3,0 a 4,5  $\mu\text{m}$  de largo por 1,5 a 2,4  $\mu\text{m}$  de ancho. Las células son móviles por numerosos flagelos peritricos y excepcionalmente algunos son no móviles. Excretan al medio un pigmento fluorescente soluble en agua de color amarillo-verdoso.

Se han aislado pocas cepas de *A. vinelandii*, la mayoría aislamientos casuales desde suelos, pero también desde muestras de agua fresca, usando el método de enriquecimiento con una disolución de nutrientes para *A. chroococcum*.

Derx (Becking, 1992) diseñó un método de aislamiento selectivo para esta especie desde suelos y agua. Los principios básicos de este método son la adición de benzoato sódico (1%) al medio de enriquecimiento, como inhibidor de las otras especies y, por tanto, evitar el desarrollo de *A. chroococcum*, especie que suele acompañarlo, y el uso de una fuente de carbono especial, como manitol o etanol, muy rápidamente asimilada por *A. vinelandii*. El método de Derx es una ampliación posterior de un trabajo previo de Reuszer (Becking, 1992) que observó que añadiendo benzoato (ácido benzoico) u otro compuesto fenólico al suelo, la población normal de *A. chroococcum* y *A. beijerinckii* es desplazada completamente por una forma de *Azotobacter* productora de un pigmento verde que no había sido encontrada hasta ese momento en el suelo.

La composición del medio de Derx para el enriquecimiento selectivo de *A. vinelandii* es:

Agua destilada	100 mL
Manitol	0,5 g
o Etanol	1,0 mL
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,5 g
Benzoato sódico	1,0 g

Ajustar el pH a 7,5 - 8,0.

Para aislar esta especie desde el suelo es preferible utilizar etanol como fuente de carbono y manitol para aislarla partiendo de muestras de agua, ya que *Azomonas agilis* generalmente no puede asimilar este compuesto. De acuerdo con Becking, la reacción alcalina inducida por la adición de benzoato sódico, también puede ser responsable de la selectividad de este medio para el enriquecimiento de *A. vinelandii*.

Jensen (Becking, 1992) observó que la L-ramanosa (1,0%) se podría utilizar como fuente de carbono selectiva para el enriquecimiento de *A. vinelandii* ya que, sólo una pequeña fracción de las cepas de otros *Azotobacter* y *Azomonas* estudiadas podían utilizar este compuesto. *A. vinelandii* creciendo en un cultivo puro de L-ramanosa alcanza un gran desarrollo entre los 3 y 5 días, a 25 °C, mientras los otros *Azotobacter* que pueden utilizar este compuesto sólo presentan algún desarrollo tras 1 ó 2 semanas. Por tanto, aunque existan otros *Azotobacter*, *A. vinelandii* se hace dominante en este medio de enriquecimiento.

Claus y Hempel (Becking, 1992) observaron que la resorcina, el etilenglicol o el glutarato, todos en una concentración de 0,1 ó 0,2% (peso/volumen), son una fuente de carbono muy selectiva para *A. vinelandii* ya que estos compuestos aparentemente no pueden ser utilizados por las especies de *Azotobacter* más comunes.

Además, Thompson y Skerman (Becking, 1992) mostraron que se puede utilizar fenol en un 0,1% para inhibir el crecimiento de otras especies de *Azotobacter*, siendo particularmente favorable la incubación a 37 °C para el desarrollo de esta especie.

La presencia de *A. vinelandii* en un caldo enriquecido se puede detectar por un cambio de color en el medio. La producción de pigmento se estimula en presencia de medios con una concentración baja o nula de hierro. Como las curvas de fluorescencia de los pigmentos producidos por *A. vinelandii* y *Azomonas agilis* son diferentes, la medida de esta propiedad pueden distinguir entre ambas especies.

### **Mantenimiento de los cultivos.**

Para el mantenimiento rutinario de *Azotobacter* y *Azomonas* se deberían subcultivar mensual o bimensualmente sobre medio sólido libre de nitrógeno con glucosa o sacarosa (1,0 ó 2,0%).

Se obtienen bajos resultados por liofilización con leche desnatada (el 32% de los cultivos fueron viables tras 6 años). Aunque, la supervivencia de *A. vinelandii* fue relativamente alta, frente a la de *A. chroococcum*, mientras que la de *Azomonas agilis* fue nula.

Antheunisse (Becking, 1992) comparó este método con el de mantener los cultivos en tubos sellados con goma estéril y almacenarlos en oscuridad a temperatura ambiente. El 65% de los cultivos de *Azotobacter* y *Azomonas* dio lugar a una viabilidad media del 60%. En este caso, *A. vinelandii* y *Azomonas agilis* mostraron altas velocidades de supervivencia, 86 y 78%, respectivamente.

Según Becking, los cultivos de *Azotobacter* y *Azomonas* usualmente se mantienen en tubos con tapones de algodón bajo una capa líquida estéril de parafina o aceite mineral tanto a temperatura ambiente como a 4 °C; tales cultivos generalmente sobreviven durante, al menos, 3 ó 5 años. Teniendo la precaución de que el aceite cubra completamente la superficie del medio sólido porque si permanece en contacto con aire se puede secar y el cultivo moriría.



### 3.2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

La parte experimental de este trabajo se ha llevado a cabo en dos dispositivos diferentes:

#### 3.2.1. CONTACTOR DE ÁREA INTERFACIAL CONOCIDA.

Que consta de un sistema de control y un medidor de caudal de la fase gaseosa, en el que el oxígeno procedente de una bala de acero, equipada con un manorreductor, se hace pasar por una válvula de aguja, para su regulación fina y, posteriormente, por un rotámetro calibrado a temperatura ambiente.

También se dispone de un sistema de termostatación y saturación de la fase gaseosa. Donde se utiliza un termostato Tectron con agua como fluido de calefacción que, al hacerla circular por la camisa del reactor, asegura la constancia de la temperatura de operación. Como la fase gaseosa se satura con respecto a la líquida, si se introduce el burbujeador en el baño termostaticado se aproxima la temperatura del gas que entra en el reactor a la de experimentación. La fase gaseosa se introduce en el contactor mediante un conducto que desemboca en las proximidades de la fase líquida, tomando la precaución de que no se llegue a producir burbujeo, con lo que el gas únicamente lame la superficie del líquido.

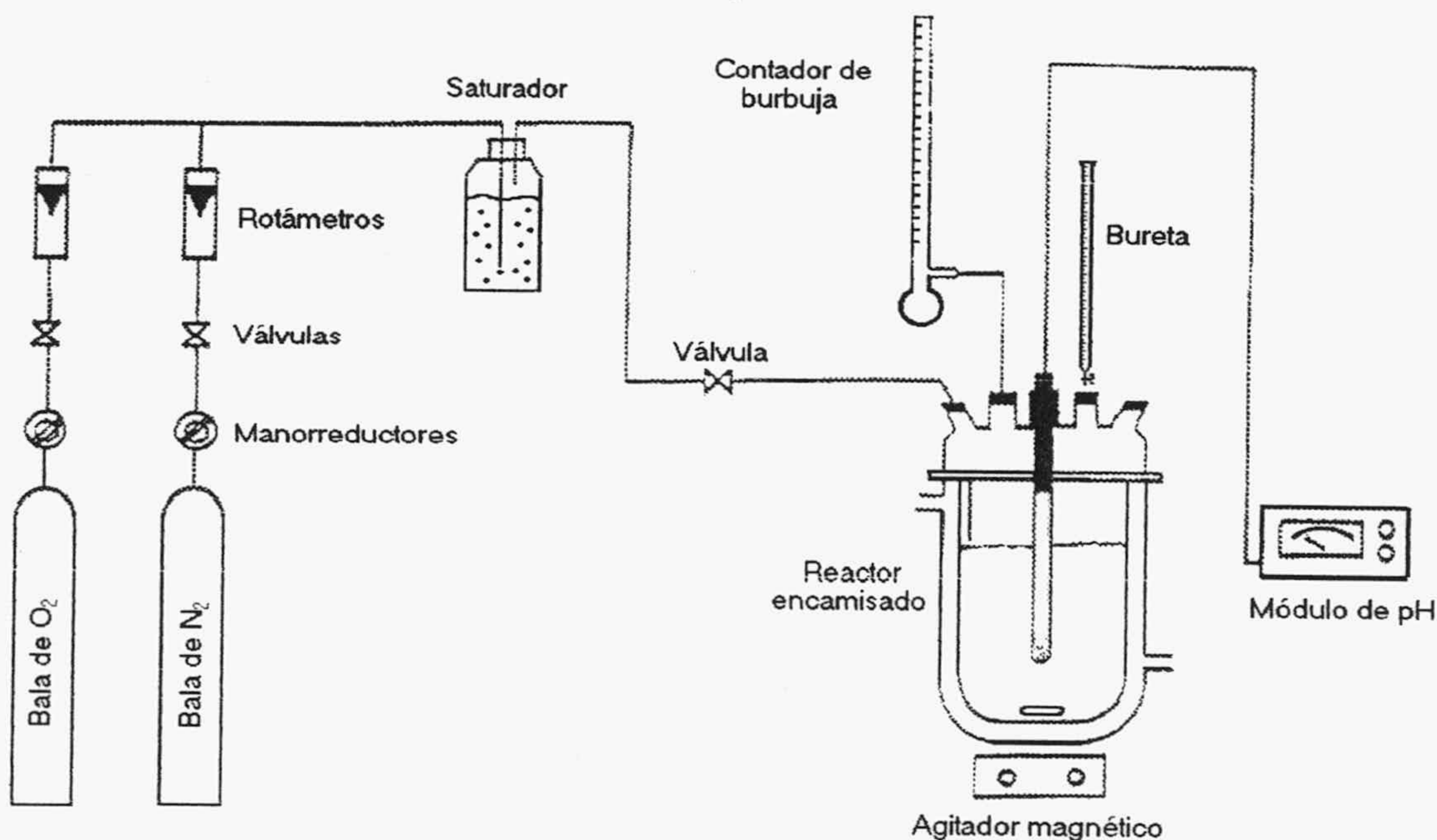
El contacto gas-líquido tiene lugar en un reactor encamisado de vidrio con cabeza separable, cuerpo cilíndrico y base redonda, con diámetro interno de 75 mm y una capacidad máxima de 250 mL, siendo la de trabajo de 200 mL. La tapa tiene cinco bocas esmeriladas que aseguran su perfecto cierre. Algunas de estas bocas se ocupan con:

- Entrada del gas procedente del saturador.
- Salida de gas a la atmósfera y toma de muestra.
- Una bureta graduada para la adición de base.
- Electrodo de pH para el control de la reacción de la fase líquida.

Para garantizar la homogeneidad del líquido se utiliza un agitador magnético, actuando a la máxima velocidad que no implique la aparición de vórtice. De manera que se considera área interfacial plana e igual a  $45,5 \text{ cm}^2$ .

Este dispositivo experimental, Figura 3.1, permitía también la determinación directa de la velocidad de absorción de oxígeno mediante un medidor del volumen de gas absorbido de película jabonosa, conectado a una de las bocas de la tapa. El medidor consistía en una bureta graduada provista de un dispositivo para la formación de películas con una disolución detergente.

Figura 3.1



### 3.2.2. FERMENTADOR.

Es un sistema de fermentación BIOSTAT<sup>®</sup> B (B. Braun Biotech. International); equipo compacto que consta de un biorreactor y una unidad de suministro, medida y control.

#### Unidad de suministro.

Contiene el sistema de termostatación que permite la circulación del agua por la camisa del tanque de cultivo y las instalaciones requeridas para el suministro de electricidad, agua fría para el condensador y aire.

En la parte superior del panel frontal de este módulo está el cuadro de operación, inclinado para su mayor facilidad de manejo. Mientras que en su parte inferior se hallan los interruptores de llenado de la camisa de termostatación y el general del módulo, un rotámetro y cuatro bombas peristálticas. En la cara izquierda del módulo, la más próxima al fermentador, están los conectores tanto de los electrodos de pH y oxígeno como de las sondas de temperatura, nivel y espuma. También se encuentran aquí las conexiones para las unidades periféricas y del motor de agitación, además de la entrada de electricidad al módulo. Así como las entradas y salidas de aire y agua.

El sistema de termostatación incluye un calentador eléctrico de 600 W; siendo una válvula solenoide la que permite el paso de agua fresca procedente bien de la red de abastecimiento bien, como en este caso, de un circuito cerrado. Este circuito se cierra con un baño donde se recoge el agua que sale del módulo y del que parte la corriente de entrada gracias a la acción de un termostato que, junto al criostato, permite obtener un agua a baja temperatura. La acción del sistema de termostatación permite el aporte al fermentador de agua a la temperatura deseada, que se fija en el panel de control. Parte de la corriente de entrada al módulo procedente del baño pasa directamente a la camisa del condensador, minimizándose así las pérdidas por evaporación de los componentes volátiles del medio debido a su baja temperatura.

El sistema de agitación incluye un motor de 180 W (DC), que se monta directamente sobre el vástago del agitador en el que se disponen dos hélices de seis palas. La mezcla en el fermentador se consigue al combinar la acción de este agitador con cuatro tabiques deflectores (desmontables). El rango de velocidad alcanzable es 50 - 1200 rpm. El motor y el sistema de control de la agitación están diseñados para garantizar el mantenimiento de la velocidad aún en caso de alteraciones, tales como los efectos de un gaseado intenso o los cambios en la viscosidad del medio.

La velocidad de flujo de gas requerida se podría ajustar con el rotámetro del propio aparato, pero debido a su falta de precisión, se ha montado otro en serie entre el módulo y la fuente del gas, previo paso por una válvula de aguja para la regulación final del caudal. El

gas se suministró por balas de acero (Nitrógeno y Oxígeno), equipadas con un manorreductor y por un pequeño compresor de aire. A la salida del módulo se dispone un filtro de aire con el fin de suministrar al fermentador un gas estéril, vía un "sparger" anular. El fermentador se encuentra abierto a la atmósfera a través de otro filtro de aire que garantiza la esterilidad del caldo de cultivo.

#### **Tanque de cultivo.**

Se trata de un reactor encamisado con un volumen de trabajo máximo de 2 L, siendo el total de 3 L. Está hecho de cristal de borosilicato y relación altura:diámetro es aproximadamente 2:1. En la parte superior del cuerpo del fermentador cuatro orificios herméticamente cerrados con unos tapones especiales que se pueden sustituir por otros perforados, si se necesitan entradas o salidas adicionales.

La base del tanque es redondeada, diseño más adecuado para el cultivo de microorganismos. Todas las partes metálicas en contacto con el medio son de acero inoxidable y las plásticas de EPDM ("ethylene propylene rubber").

La tapa se fija a la parte superior del fermentador mediante tres tornillos. Tiene dos bocas de 19 mm de diámetro, dos de 12 mm y ocho de 6 mm; además de cuatro conectores tubulares fijos. Algunas de estas bocas se encuentran ocupadas por:

- Un conducto para toma de muestra (ajustable).
- Las sondas de temperatura, nivel y espuma.
- Los electrodos de pH y oxígeno.
- El sparger.
- El condensador.

El tanque está montado sobre un armazón metálico con dos asas que facilitan su manejo.

**Sistema de control.**

El BIOSTAT<sup>®</sup> B tiene un sistema de control y medida digital integrado en el módulo (unidad de suministro). Los datos de operación se introducen mediante un teclado situado en la parte frontal superior. Este software permite la medida y control de las variables, el calibrado de electrodos y bombas peristálticas, así como la transferencia de información a equipos periféricos.

Las variables que se pueden controlar son: temperatura, espuma, nivel, pH y presión parcial de oxígeno. Si se produce una interrupción en el suministro eléctrico, el sistema arranca automáticamente, siempre que el corte no supere un determinado tiempo, "Fail Time" (ajustable por el operador).

**Periféricos.**

Se dispone de un ordenador Packard Bell en el que se ha instalado un programa de adquisición de datos y control de procesos de fermentación (Micro-MFCS de B. Braun Biotech. International) que permite el control simultáneo de varios biorreactores y la comparación de fermentaciones, tanto en curso como finalizadas.

Este programa está diseñado para que, en el caso que se produzca un corte fortuito de la corriente eléctrica, la recogida de datos de una fermentación en marcha continúe una vez se restablezca el suministro.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran un esquema y un corte del fermentador utilizado en esta Investigación.

Figura 3.2

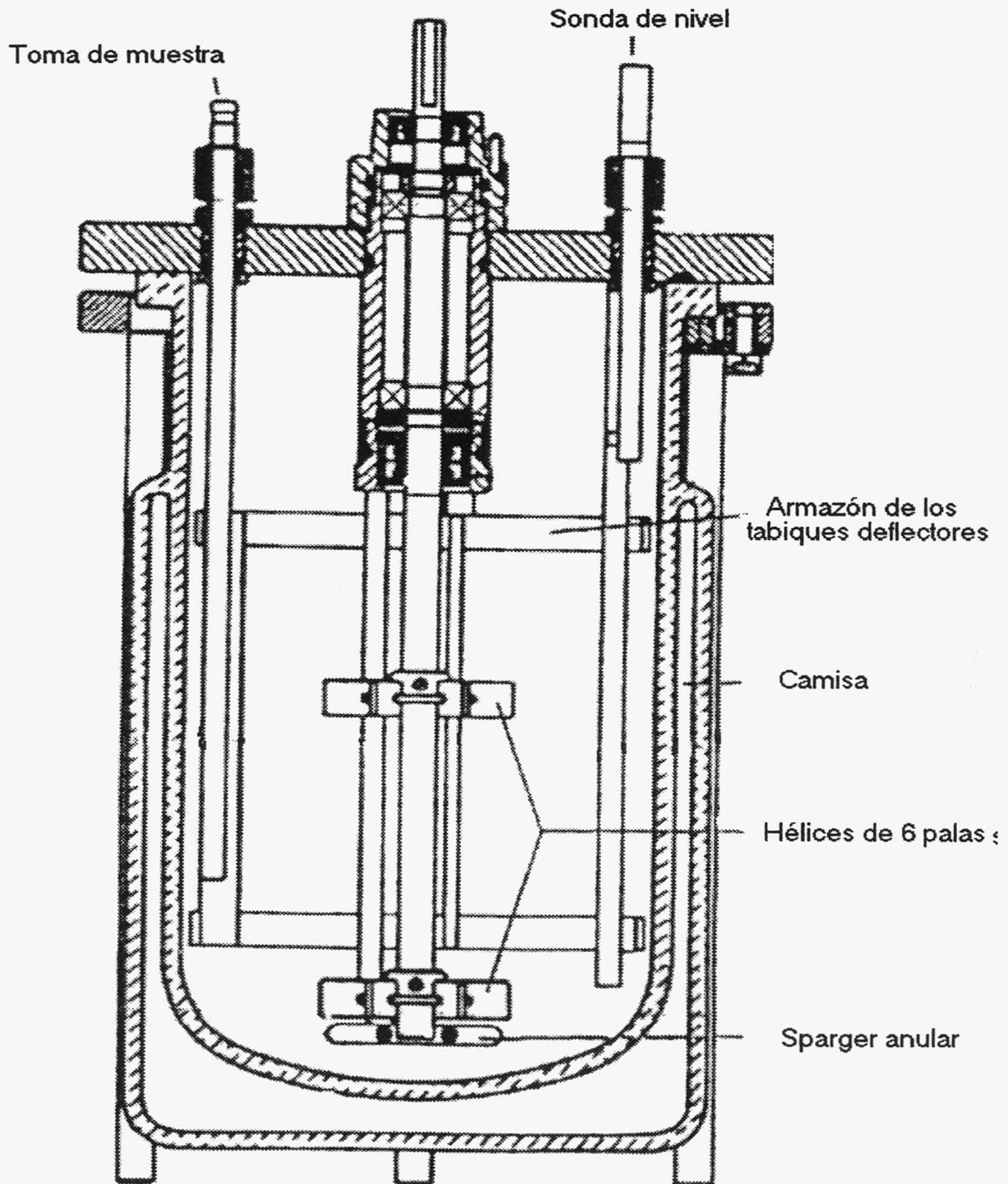
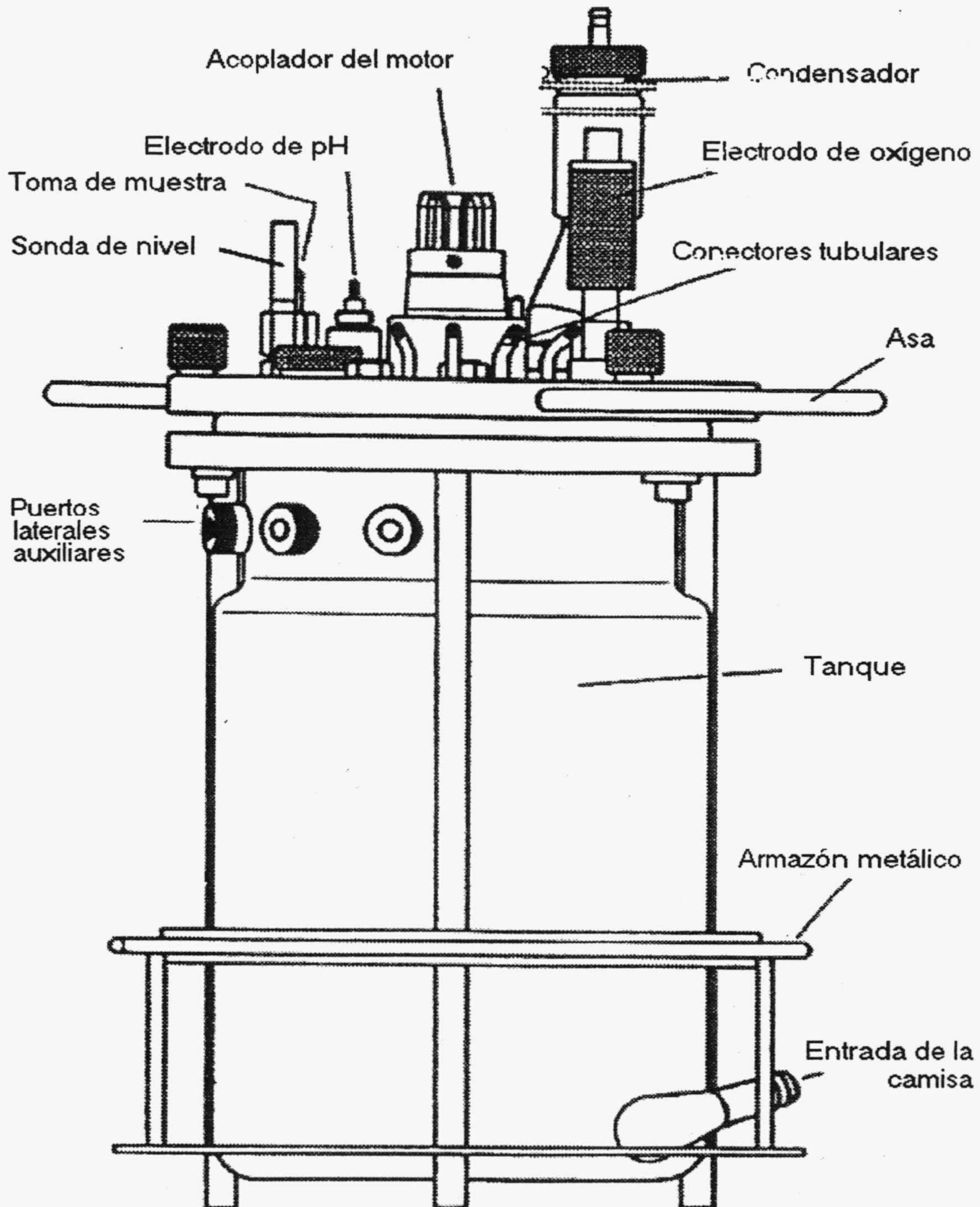


Figura 3.3



### 3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación se describen sucesivamente los procedimientos seguidos en el estudio cinético de la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico, en la aplicación de este sistema para la determinación de parámetros de transferencia de oxígeno en fermentadores y en la aplicación del método dinámico en ausencia y presencia de microorganismos.

#### 3.3.1. ESTUDIO CINÉTICO DE LA ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO.

Este estudio experimental se llevó a cabo en el contactor de área interfacial conocida descrito en el APARTADO 3.2.1.. Todos los experimentos cinéticos se realizaron con un volumen de fase líquida de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , a 250 rpm y un caudal de fase gaseosa de  $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Una vez introducida la fase líquida en el reactor, se conecta el termostato, con flujo continuo de nitrógeno hasta que se alcanza la temperatura deseada, momento en que se añade la cantidad pesada de ditionito sódico sólido y se espera hasta su disolución total, tomándose a continuación muestras para determinar la concentración inicial de poder reductor.

A continuación se cambia la fase gaseosa a oxígeno puro, saturado con respecto a la fase líquida, momento en el que se empieza a contar el tiempo. El progreso de la reacción se sigue por la extracción de muestras para medir los equivalentes reductores y por el consumo de base necesario para mantener constante el pH. Opcionalmente es posible cerrar el sistema y realizar medidas puntuales de la velocidad de absorción de oxígeno con el medidor de película jabonosa.

En estas condiciones, en las que el equipo experimental en contacto con la fase líquida está hecho completamente de vidrio y utilizando agua desionizada, se comprobó que en esta instalación no se produce la oxidación del sulfito a velocidad apreciable.



El dispositivo experimental permite también la utilización de mezclas oxígeno-nitrógeno, con un caudal adecuado para asegurar que la fase gaseosa no opone resistencia a la transferencia de materia y que el cambio de composición de esta fase a su paso por el contactor es despreciable.

### 3.3.2. APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO EN FERMENTADORES.

Estos experimentos se realizaron en el Fermentador descrito en el APARTADO 3.2.2., sobre 2 L de medio de Burk con acetato sódico y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a 250 rpm y un caudal de oxígeno de 1 L/min, con burbujeo.

La temperatura de operación fue de 30 °C (303 K) y una vez alcanzada ésta, en flujo de nitrógeno, se agregaba la cantidad pesada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  sólido y se esperaba hasta su disolución total, instante en el que se tomaba una muestra para medir los equivalentes reductores y se cambiaba la fase gaseosa a oxígeno, empezándose a contar el tiempo.

El progreso de la reacción con el tiempo se sigue automáticamente por el consumo de base necesario para mantener constante el pH. Además se registraba continuamente la velocidad de agitación, el oxígeno disuelto y el pH. Periódicamente, se tomaban muestras de la fase líquida para analizar los equivalentes reductores.

El proceso constaba de dos etapas, durante la primera se produce fundamentalmente la oxidación del ditionito a sulfito y en la segunda, este último se oxida a sulfato, por la catálisis determinada por las piezas metálicas del fermentador en contacto con la disolución.

### 3.3.3. APLICACIÓN DE MÉTODOS DINÁMICOS.

Los métodos dinámicos se aplicaron en el fermentador anterior y bajo las mismas condiciones de operación.

Los realizados en ausencia de microorganismo, con el medio de cultivo estéril (con acetato sódico y cloruro amónico), consistieron en

cambios oxígeno-nitrógeno, en ambos sentidos, siguiéndose la variación de la lectura del electrodo de oxígeno hasta que prácticamente había terminado el proceso.

La aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos se realizó también en las mismas condiciones de operación pero en cultivo continuo de *A. vinelandii* con una alta velocidad de dilución,  $0,262 \text{ h}^{-1}$ , para permitir que la concentración de biomasa fuese suficientemente pequeña y, por tanto, la concentración de oxígeno de estado cuasi-estacionario apreciable, aproximadamente el 60% de la saturación con aire.

En este caso, la fase gaseosa empleada fue aire y el microorganismo crecía sobre acetato como sustrato orgánico y en condiciones de fijación de nitrógeno, sin fuente de nitrógeno combinado. Con objeto de evitar que pudiera producirse la limitación por la fuente de carbono, el pH del medio de cultivo se mantenía constante por adición de una disolución de ácido acético en el medio de cultivo completo, lo que permitía mantener aproximadamente constante la concentración de acetato.

Impuesta la velocidad de salida de la fase líquida para asegurar la velocidad de dilución deseada, ésta es compensada por dos corrientes de entrada: una, la disolución de ácido acético, controlada por la variación del pH y otra, el medio fresco, controlada mediante una sonda de nivel.

Una vez alcanzadas las condiciones de estado cuasi-estacionario, se interrumpe la aireación, manteniendo la agitación y barriendo la superficie de la fase líquida con nitrógeno para evitar la entrada de oxígeno por ésta, siguiéndose la variación con el tiempo de la lectura del electrodo de oxígeno, durante el cambio desde el 60% de saturación hasta el 20%, valor que se consideró adecuado para evitar un daño irreversible al microorganismo.

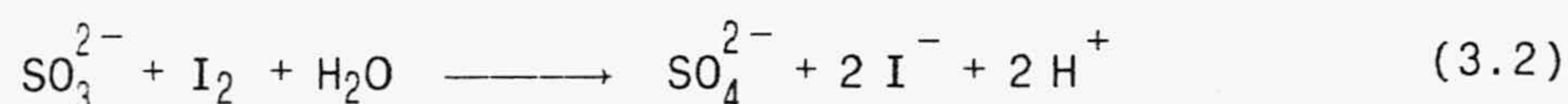
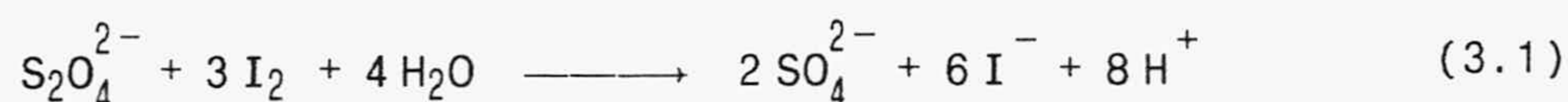
Al alcanzar el 20% de saturación se conecta de nuevo la aireación y se sigue el proceso hasta que se restablece la concentración de oxígeno correspondiente al estado cuasi-estacionario.

### 3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

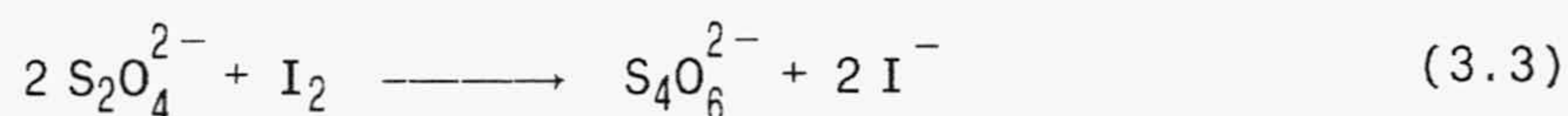
Se utilizaron métodos analíticos para la determinación de la composición de la fase líquida en el estudio cinético de la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico y para la determinación de la concentración de biomasa en el cultivo continuo de *A. vinelandii*.

#### 3.4.1. DETERMINACIÓN DE LOS EQUIVALENTES REDUCTORES.

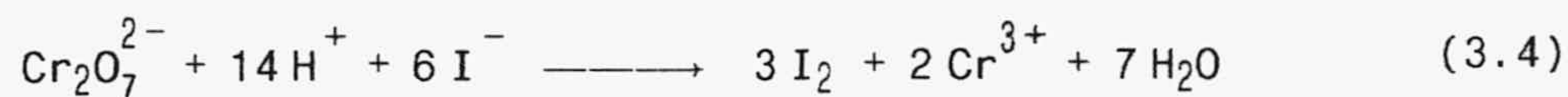
El análisis de las disoluciones alcalinas de ditionito sódico parcialmente oxidadas se realiza por valoración iodimétrica. Para ello, las muestras extraídas del contactor gas-líquido, de 2 cm<sup>3</sup>, se recogen sobre un matraz conteniendo disolución iodo-ioduro de concentración conocida, en exceso. Teniendo lugar las siguientes reacciones de forma instantánea



y, a continuación, el exceso de iodo se valora con disolución contrastada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando almidón como indicador en las cercanías del punto final a fin de obtener un viraje más pronunciado:



Como el tiosulfato sódico no es una sustancia patrón, una vez preparado se valora con otra que sí lo sea. Para ello, la disolución de iodo que se va a utilizar se contrasta con dicromato potásico



Reacción que no tiene lugar en forma instantánea, pero cuya velocidad aumenta fuertemente con la concentración de iones hidrógeno de la disolución, por lo que, la valoración debe hacerse en disoluciones fuertemente ácidas.

Por tanto, si se representa por  $c$  los equivalentes de poder reductor totales por unidad de volumen, se obtiene

$$c = 6 \left[ S_2O_4^{2-} \right] + 2 \left[ SO_3^{2-} \right] \quad (3.5)$$

Por otra parte, de la estequiometría de la reacción que tiene lugar durante la primera etapa, oxidación del ditionito, se deduce que la suma de las concentraciones de ditionito y sulfito permanece constante durante el proceso, esto es

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right] + \left[ SO_3^{2-} \right] = \left[ SO_3^{2-} \right]_{crit} = \frac{c_{crit}}{2} \quad (3.6)$$

Tomando como punto crítico, aquel en el que se detiene la adición de base, esto es, el final de la primera etapa.

Si ponemos la ecuación (3.6) en equivalentes por metro cúbico:

$$\frac{Eq S_2O_4^{2-}/m^3}{6} + \frac{Eq SO_3^{2-}/m^3}{2} = \frac{c_{crit}}{2} \quad (3.7)$$

Donde, teniendo en cuenta que

$$c = Eq S_2O_4^{2-}/m^3 + Eq SO_3^{2-}/m^3 \quad (3.8)$$

$$Eq SO_3^{2-}/m^3 = c - Eq S_2O_4^{2-}/m^3 \quad (3.9)$$

se obtiene

$$\frac{Eq S_2O_4^{2-}/m^3}{6} + \frac{c}{2} - \frac{Eq S_2O_4^{2-}/m^3}{2} = \frac{c_{crit}}{2} \quad (3.10)$$

$$\frac{Eq S_2O_4^{2-}/m^3 - 3 Eq S_2O_4^{2-}}{6} + \frac{c}{2} = \frac{c_{crit}}{2} \quad (3.11)$$

$$\frac{c - c_{crit}}{2} = \frac{2 Eq S_2O_4^{2-}/m^3}{6} = \frac{Eq S_2O_4^{2-}}{3} \quad (3.12)$$

con lo que, conocidos los equivalentes de poder reductor en cada instante y los existentes en el final de esta primera etapa,  $c_{crit}$ , se puede obtener la concentración de ditionito con la ecuación

$$\text{Eq } \text{S}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{3}{2} (c - c_{\text{crit}}) \quad (3.13)$$

y, con la ecuación (3.9), la concentración de sulfito.

Durante la segunda etapa, al encontrarse oxidado todo el ditioni-  
to, según la ecuación (3.8), los equivalentes de sulfito coinciden con  
los de poder reductor, y su concentración vendría dada por

$$\left[ \text{SO}_3^{2-} \right] = \frac{1}{2} c \quad (3.14)$$

#### 3.4.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE BIOMASA.

La masa celular presente en el medio de cultivo en cada instante  
se puede determinar por centrifugación de las células, pesando el  
depósito de células obtenido. El peso seco se mide secando la masa  
celular centrifugada hasta pesada constante.

O bien, se puede utilizar el procedimiento de filtración, obte-  
niendo el peso seco del residuo retenido en un filtro microbiológico  
(0,2  $\mu\text{m}$ ).

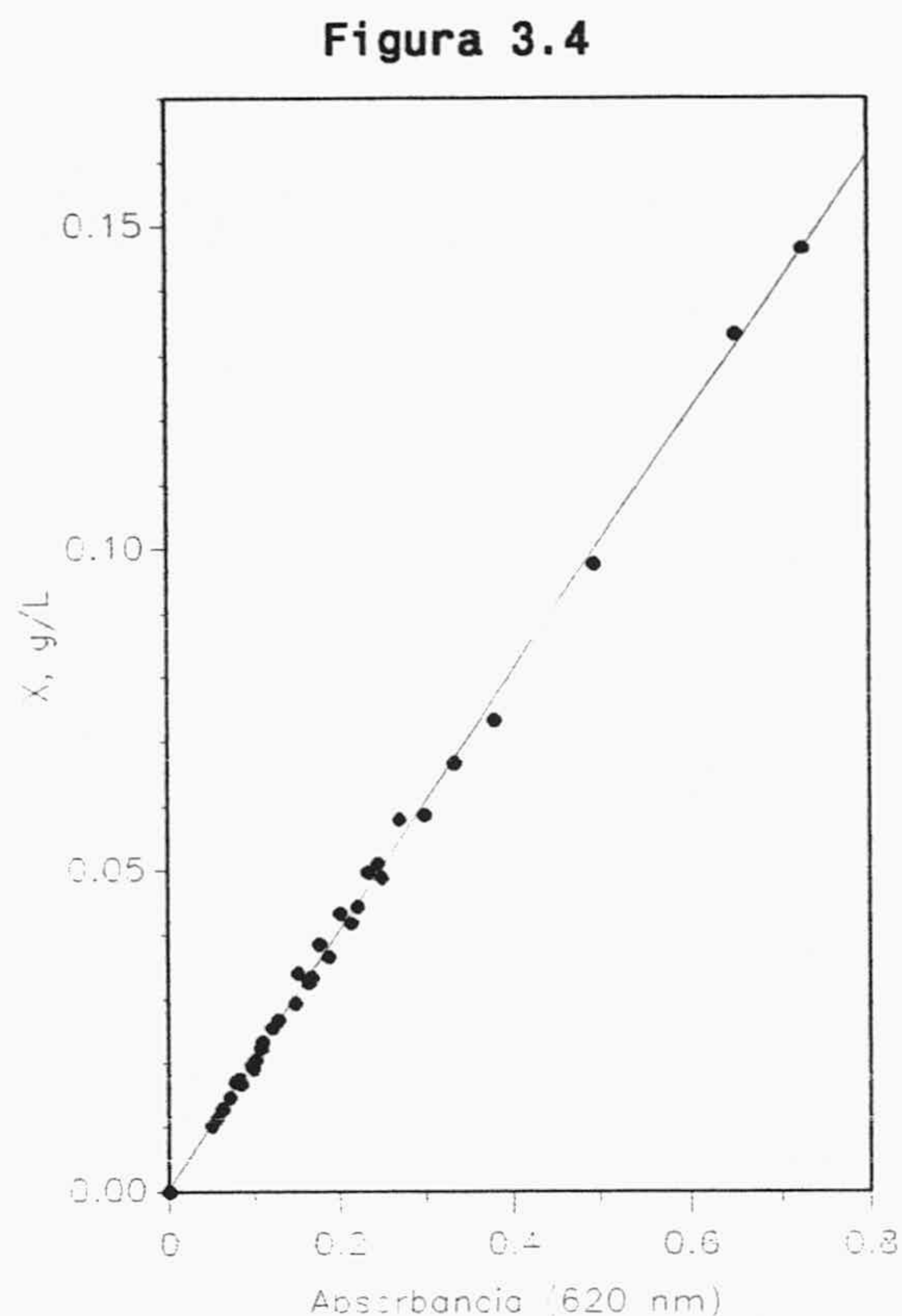
Un método más sencillo y más útil para obtener una estimación  
relativa de la masa celular consiste en medir la turbidez del medio de  
cultivo.

Una suspensión de células se ve turbia porque cada célula dispersa  
la luz. Cuanto más material celular haya, más dispersará la luz y se  
obtendrá una mayor turbidez. Que, en nuestro caso, se midió con un  
espectrofotómetro SPECTRONIC 2000, Bausch & Lomb, en el que la turbi-  
dez se expresa en unidades de absorbancia, medida a 620 nm.

Para los organismos unicelulares, la absorbancia es proporcional a  
la cantidad de células, así como a su peso, por lo que las lecturas de  
turbidez se pueden utilizar como un sustituto de la cuenta.

Para efectuar el recuento de células en esta forma, se debe preparar una recta de calibrado para el microorganismo considerado, relacionando la masa de las células con la absorbancia.

Que, en nuestro caso, para *A. vinelandii* creciendo en continuo a 30 °C sobre medio de Burk en condiciones de fijación de nitrógeno y con el acetato sódico necesario para determinar una concentración de ácido acético en el fermentador de 2,5 g/L, bajo las condiciones de trabajo indicadas: agitación 250 rpm y una aireación de 1 v/v/min, Figura 3.4, resultó ser



$$X, \text{ g/L} = 0,0002 + 0,2031 A_{620} \quad r^2 = 0,997 \quad (3.15)$$

Este método de medir la densidad celular tiene la virtud de ser rápido y fácil, además no destruye la muestra. Pero, al medir absorbancias, lo que se está cuantificando el total de una población, incluyendo células vivas y muertas.

Para realizar el recuento de células viables únicamente, se ha de recurrir al método de la dilución contable: colocando diluciones de la población sobre placas de agar y contando el número de colonias que aparecen tras la incubación, o bien por medidas de ATP.

### 3.5. ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

Para la interpretación de los resultados obtenidos es preciso conocer la solubilidad y difusividad del oxígeno en la fase líquida. A continuación se indican los métodos utilizados para la estimación de estas propiedades.

#### 3.5.1. SOLUBILIDAD DEL OXÍGENO EN LA FASE LÍQUIDA.

Dada la pequeña solubilidad del oxígeno en disoluciones acuosas, generalmente se acepta que la resistencia opuesta por la fase gaseosa a su transferencia es despreciable, incluso si se utiliza aire; Hikita *et al.* (1980), utilizando un contactor gas-líquido de área interfacial conocida semejante al de esta Investigación, estiman que la resistencia opuesta a la transferencia de oxígeno desde una masa de aire representa menos del 0,01% de la total. Dado que en esta Investigación se ha utilizado como fase gaseosa oxígeno puro o aire, esta hipótesis de partida está totalmente justificada, por lo que se considerará que no existen gradientes de concentración en la fase gaseosa.

También se admite la hipótesis, usual en los estudios de transferencia de materia gas-líquido, de que la interfase se encuentra en equilibrio.

En estas condiciones, se puede aplicar la ley de Henry para obtener la concentración de oxígeno en la interfase,  $[O_2]_i$

$$[O_2]_i = \frac{P_{O_2}}{H_d} \quad (3.16)$$

En esta ecuación,  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa y  $H_d$  la constante de la ley de Henry, función de la temperatura y de la composición de la fase líquida.

Si se representa por  $y_0$  la fracción molar de oxígeno en la fase gaseosa inicial, se tendrá

$$P_{O_2} = y_0 (P_T - P_v) \quad (3.17)$$

siendo  $P_T$  la presión total en el reactor, que viene dada por la presión ambiente al estar éste abierto a la atmósfera, y  $P_v$  la presión de vapor de la disolución a la temperatura de trabajo. Por tanto, para calcular  $P_{O_2}$  sólo se ha de estimar el valor de la presión de vapor de la disolución.

Al no disponerse de datos sobre la influencia del resto de sales presentes en el medio líquido sobre la presión de vapor del agua, se ha estimado ésta como la correspondiente a una disolución de hidróxido sódico de la misma concentración en  $Na^+$  que la fase líquida. Así, partiendo de los datos de presión de vapor de disoluciones de NaOH (Perry y Green, 1984), se ha deducido la ecuación aproximada

$$P_v = P_0 \left( 1 - 0,035 [Na^+] \right) \quad (3.18)$$

puesto que la escasa influencia de  $P_v$  sobre los resultados no justifica un ajuste más preciso. En la ecuación anterior,  $P_0$  representa la presión de vapor del agua pura a la temperatura de la fase líquida en el reactor, valores recogidos en la Tabla 3.1.

Una vez determinada la presión parcial de oxígeno, para estimar la concentración de oxígeno en la interfase, ecuación (3.16), se necesita conocer la constante de la ley de Henry,  $H_d$ .

En Bibliografía se encuentran fácilmente datos sobre la solubilidad del oxígeno en agua pura en función de la temperatura, si bien a veces es necesario realizar transformaciones de unidades para expresarlos en los valores de la constante de la ley de Henry para agua pura,  $H_0$ . Así, Battino y Clever (1966) revisaron la mayor parte de los datos experimentales publicados de solubilidad de oxígeno en agua y, a partir de ellos, Hitchman (1978) propone la siguiente ecuación

$$\frac{1}{H_0} = 2,877 \cdot 10^{-3} - 7,838 \cdot 10^{-5} T + 1,620 \cdot 10^{-6} T^2 - \\ - 1,899 \cdot 10^{-8} T^3 + 9,476 \cdot 10^{-11} T^4 \quad (3.19)$$

con  $T$  expresada en  $^{\circ}C$  y resultando  $H_0$  en mmHg  $m^3/mol$ , valores que coinciden prácticamente con los recogidos en el "Perry's Chemical Engineers' Handbook" (1984), y que se recogen en la Tabla 3.1.



Tabla 3.1

T, °C	P <sub>0</sub> , mmHg	H <sub>0</sub> , mmHg m <sup>3</sup> /mol
20	17,5	549
25	23,8	599
30	31,8	646
35	42,2	691
40	55,3	735
45	71,9	770

La disminución de la solubilidad del oxígeno por efecto salino, debida a los electrolitos presentes en la disolución, puede describirse por una generalización de la ecuación empírica de Sechenov (Schumpe, 1985)

$$\log \left( \frac{H_d}{H_0} \right) = \sum_i h_i I_i \quad (3.20)$$

siendo  $I_i$  la fuerza iónica de la sal  $i$  y  $h_i$  el parámetro de efecto salino correspondiente a dicha sal.

Los valores del parámetro del efecto salino utilizados se deben a Hikita *et al.* (1978) y se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de  $h_i \cdot 10^4$ , m<sup>3</sup>/ion

T, °C	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
20	1,41	1,15	1,41	1,81
25	1,34	1,08	1,34	1,74
30	1,27	1,01	1,27	1,67
35	1,20	0,94	1,20	1,60
40	1,13	0,87	1,13	1,53
45	1,06	0,80	1,06	1,46

Teniendo en cuenta que, para el ditionito, el sulfito y el sulfato sódicos

$$I_i = \frac{1}{2} \left( c_{+z_+^2} + c_{-z_-^2} \right) = \frac{1}{2} (2 C_i 1 + C_i 4) = 3 C_i \quad (3.21)$$

mientras que para el hidróxido sódico

$$I_i = \frac{1}{2} \left( c_{+z_+^2} + c_{-z_-^2} \right) = \frac{1}{2} (C_i 1 + C_i 1) = C_i \quad (3.22)$$

Mientras que, en los experimentos realizados en el fermentador para las sales constituyentes del medio de Burk, se han utilizado los valores de  $h_i$  dados por Schumpe *et al.* (1982), interpolados a nuestra temperatura de trabajo (30 °C), y tomando como parámetro de efecto salino para el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  la media de los iones monovalentes, Tabla 3.3.

Tabla 3.3

Catión	$h_i$ , L/mol	Anión	$h_i$ , L/mol
$\text{Na}^+$	-0,572	$\text{Cl}^-$	0,854
$\text{K}^+$	-0,583	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,997
$\text{NH}_4^+$	-0,694	$\text{SO}_4^{2-}$	0,455
$\text{Mg}^{2+}$	-0,307	$\text{HPO}_4^{2-}$	0,477
$\text{Ca}^{2+}$	-0,312	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,887

Como la concentración del medio de fermentación no se afecta por la reacción de oxidación que tiene lugar en la fase líquida, se puede poner que

$$\sum_i h_i I_i = \left( \sum_i h_i I_i \right)_{\text{ferm}} + \left( \sum_i h_i I_i \right)_{\text{ox}} = 0,0104492 + \left( \sum_i h_i I_i \right)_{\text{ox}} \quad (3.23)$$

con lo que, utilizando los valores de  $h_i$  de la Tabla 3.2 y los de  $H_0$  recogidos en la Tabla 3.1, se puede calcular  $H_d$  con la ecuación (3.20).

## 3.5.2. DIFUSIVIDAD DEL OXIGENO EN LA FASE LIQUIDA.

En Bibliografía se encuentran abundantes datos de difusividades de oxígeno en agua, aunque sólo en el intervalo de 15 a 25 °C. En la Tabla 3.4 se indican los valores encontrados.

Tabla 3.4

T, °C	$D_0$ , $m^2/s$	Referencia
15,0	$1,67 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
16,0	$1,87 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
18,2	$1,99 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
20,0	$2,27 \cdot 10^{-9}$	Linek <i>et al.</i> , 1970
20,0	$2,01 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
22,0	$2,40 \cdot 10^{-9}$	de Waal y Okeson, 1966
22,0	$2,25 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
22,0	$2,22 \cdot 10^{-9}$	Himmelblau, 1964
25,0	$2,41 \cdot 10^{-9}$	Vivian y King, 1964

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein, el valor de  $D_0 \mu / T$  debe ser prácticamente constante. Así que, promediando los valores anteriores, se obtiene:

$$\frac{D_0 \mu}{T} = 7,22 \cdot 10^{-12}, \frac{m^2 cp}{hK} \quad (3.24)$$

a partir de este valor, se han estimado las difusividades del oxígeno en agua pura,  $D_0$ , a las temperaturas utilizadas en esta Investigación, Tabla 3.5.

Tabla 3.5

T, °C	$\mu$ , cp	$D_0 \cdot 10^{-9}$ , m <sup>2</sup> /s
20	1,0020	2,11
25	0,8904	2,42
30	0,7975	2,74
35	0,7174	3,09
40	0,6529	3,46
45	0,5960	3,85

Con objeto de tener en cuenta el efecto de las sales presentes en el medio sobre el valor de la difusividad se ha utilizado la expresión de Ho *et al.* (1986). Autores que encuentran la siguiente correlación, función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica total de la disolución,  $I$ , para disoluciones con mezcla de electrolitos

$$D_{O_2} = D_0 (1 - f \sqrt{I}) \quad (3.25)$$

siendo  $D_0$  el coeficiente de difusión del oxígeno en agua pura y los valores del factor  $f$  dependientes de la naturaleza de las sales existentes en disolución, que vienen dados por la expresión

$$f = A (M_s / a_s)^n \quad (3.26)$$

donde los parámetros  $A$  y  $n$  fueron determinados experimentalmente, teniendo los valores de  $0,1187 (L^2/g \text{ mol})^{0,25}$  y  $1/4$ , respectivamente. Y  $M_s$  es el peso molecular efectivo

$$M_s = \sum_i x_i M_i \quad (3.27)$$

siendo  $x_i$  la fracción molar de la sal  $i$ ; mientras que  $a_s$  viene dada por

$$a_s = \sum_i x_i a_i \quad (3.28)$$

donde  $a_i$  es la relación entre la fuerza iónica total de la disolución de sales y la concentración de la sal  $i$

$$a_i = \frac{I}{C_i} \quad (3.29)$$

### 3.6. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE RESPUESTA DEL ELECTRODO DE OXÍGENO.

La constante de tiempo del electrodo de oxígeno fue determinada pasando rápidamente el electrodo desde agua vigorosamente agitada con burbujeo de nitrógeno (concentración cero de oxígeno) hasta agua vigorosamente agitada en contacto con aire.

La respuesta del electrodo a este cambio instantáneo era registrada y el tiempo de respuesta determinado como el necesario para alcanzar el 63,2% de la lectura final. Este procedimiento se repetía esporádicamente y después de cada cambio de membrana del electrodo. Los valores del tiempo de respuesta obtenidos oscilaron en el intervalo de 5 a 10 s, constantes de tiempo de 0,2 a 0,1 s<sup>-1</sup>.

### 3.7. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO.

Para la determinación del coeficiente de transferencia de oxígeno correspondiente a la fase líquida, en el contactor de laboratorio de área interfacial conocida se utilizó el método dinámico del cambio nitrógeno puro a oxígeno puro, ya que en estas condiciones: interfase plana y área interfacial pequeña, los errores correspondientes al Hold-up y al grado de mezcla de la fase gaseosa no se producen y la constante de tiempo del electrodo utilizado es apreciablemente superior a los valores de  $k_1^0 a$  determinados.

En esta determinación se utilizó una disolución 0,4 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , equivalente a una disolución 0,2 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  totalmente oxidada en presencia de NaOH, a 25 °C. Para ello, en primer lugar, se hacía circular a través del reactor nitrógeno puro, saturado con respecto a la fase líquida, y una vez alcanzado el equilibrio se sustituía instantáneamente la fase gaseosa por oxígeno puro saturado con respecto a la fase líquida y se empezaba a contar el tiempo y a registrar las lecturas del electrodo.

El valor del coeficiente volumétrico determinado fue de

$$k_1^0 a = 0,0015 \text{ s}^{-1} \quad (3.30)$$

con lo que, teniendo en cuenta que

$$a = \frac{45,5 \cdot 10^{-4}}{0,200 \cdot 10^{-3}} = 22,75 \text{ m}^{-1} \quad (3.31)$$

resulta

$$k_1^0 = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \quad (3.32)$$

#### 4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.



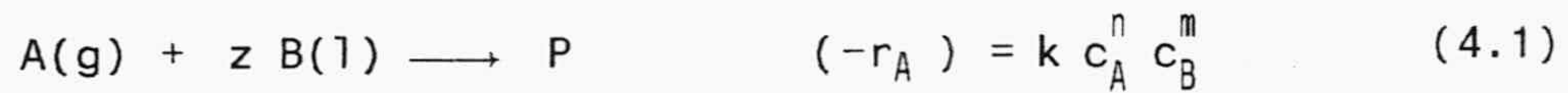


#### 4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.



4.1. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS QUÍMICOS.

Como se ha indicado en la INTRODUCCIÓN de esta Memoria, la aplicación de métodos químicos en la medida de parámetros de transferencia de materia en contactores gas-líquido está basada en la teoría de la absorción simultánea con una reacción química en la fase líquida



Utilizando el modelo de la película, el sistema anterior viene representado por

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k c_A^n c_B^m = 0 \quad (4.2)$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} - z k c_A^n c_B^m = 0 \quad (4.3)$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{A_i} \quad \frac{dc_B}{dx} = 0 \quad (4.4)$$

$$x = \frac{D_A}{k_1} \quad c_A = 0 \quad c_B = c_{B_b} \quad (4.5)$$

donde en la condición límite de la interfase, ecuación (4.4), se ha supuesto que el reactivo B no puede pasar a la fase gaseosa, mientras que en la del extremo de la película, ecuación (4.5), se ha utilizado la interpretación física del coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida,  $k_1^0$ , dada por este modelo; además se considera que la reac-

ción es lo suficientemente rápida para que la concentración del soluto que se absorbe sea prácticamente cero en el seno de la fase líquida.

Combinando las ecuaciones (4.2) y (4.3) para eliminar la ecuación de velocidad

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} = \frac{D_B}{z D_A} \frac{d^2 c_B}{dx^2} \quad (4.6)$$

que, por integración, conduce a

$$\frac{dc_A}{dx} = \frac{D_B}{z D_A} \frac{dc_B}{dx} + Cte_1 \quad (4.7)$$

aplicando la primera condición límite, ecuación (4.4), se obtiene

$$\left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} = Cte_1 \quad (4.8)$$

dado que el flujo a través de la interfase viene dado por la ley de Fick

$$N_A = -D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} \quad (4.9)$$

teniendo en cuenta las ecuaciones (4.7), (4.8) y (4.9), resulta

$$\frac{dc_A}{dx} = \frac{D_B}{z D_A} \frac{dc_B}{dx} - \frac{N_A}{D_A} \quad (4.10)$$

integrando de nuevo

$$c_A = \frac{D_B}{z D_A} c_B - \frac{N_A}{D_A} x + Cte_2 \quad (4.11)$$

y, aplicando la condición límite en el extremo de la película, ecuación (4.5),

$$0 = \frac{D_B}{z D_A} c_{B_b} - \frac{N_A}{\frac{0}{k_1}} + Cte_2 \quad (4.12)$$

que permite despejar la segunda constante de integración

$$Cte_2 = \frac{N_A}{\frac{0}{k_1}} - \frac{D_B c_{B_b}}{z D_A} \quad (4.13)$$

y obtener la siguiente relación entre las concentraciones de ambos reactivos en la película

$$c_A = \frac{D_B}{z D_A} c_B - \frac{N_A}{D_A} x + \frac{N_A}{k_1} - \frac{D_B c_{B_b}}{z D_A} \quad (4.14)$$

que, aplicada en la interfase, permite calcular  $c_{B_i}$

$$1 = \frac{N_A}{k_1 c_{A_i}} + \frac{D_B c_{B_b}}{z D_A c_{A_i}} \left( \frac{c_{B_i}}{c_{B_b}} - 1 \right) \quad (4.15)$$

El primer término del segundo miembro de esta ecuación coincide con la definición de factor de aceleración química,  $E$ ; por otra parte, considerando la expresión del factor de aceleración química para una reacción instantánea desarrollada en la INTRODUCCIÓN de esta Memoria y que, para el modelo de la película que se está considerando, viene dada por

$$E_i = 1 + \frac{D_B c_{B_b}}{z D_A c_{A_i}} \quad (4.16)$$

la ecuación (4.15) se puede expresar en la forma

$$1 = E + (E_i - 1) \left( \frac{c_{B_i}}{c_{B_b}} - 1 \right) \quad (4.17)$$

$$\frac{c_{B_i}}{c_{B_b}} = \frac{E_i - E}{E_i - 1} \quad (4.18)$$

relación que representa la caída de la concentración del reactivo de la fase líquida en la interfase, por lo que, si su valor es muy próximo a 1, significaría que el perfil de concentraciones de  $B$  es prácticamente plano y la reacción podría considerarse de pseudo-n-orden; con lo que el sistema inicial, ecuaciones (4.2) a (4.5), se reduciría a

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k c_A^n c_{B_b}^m = 0 \quad (4.19)$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{A_i} \quad (4.20)$$

$$x = \frac{D_A}{k_1} \quad c_A = 0 \quad (4.21)$$

La ecuación de continuidad de **A**, (4.19), también se puede expresar en la forma

$$\frac{dN_A}{dx} = -k c_A^n c_{B_b}^m$$

donde  $N_A$  representa el flujo variable de **A** en cualquier punto de la película, la ecuación anterior es equivalente a

$$\frac{dN_A}{dc_A} \frac{dc_A}{dx} = -k c_A^n c_{B_b}^m$$

y, multiplicando por la difusividad de **A**, se transforma en

$$N_A \frac{dN_A}{dc_A} = k D_A c_A^n c_{B_b}^m$$

Separando variables e integrando entre la interfase y el punto de la película en el que se anula la concentración de **A** y, por consiguiente, su flujo

$$\int_{(N_A)_0}^0 N_A dN_A = \int_{c_{A_i}}^0 k D_A c_A^n c_{B_b}^m dc_A$$

se obtiene

$$\frac{1}{2} (N_A)_0^2 = \frac{k D_A c_{A_i}^{n+1} c_{B_b}^m}{n+1}$$

con lo que finalmente el flujo a través de la interfase es

$$(N_A)_0 = \sqrt{\frac{2}{n+1} k D_A c_{A_i}^{n+1} c_{B_b}^m} = E k_1^0 c_{A_i} \quad (4.22)$$

o, utilizando la definición de factor de aceleración química,

$$E = \sqrt{\frac{\frac{2}{n+1} k D_A c_{A_i}^{n-1} c_{B_b}^m}{\left(k_1^0\right)^2}} \quad (4.23)$$

expresión que debe representar el número adimensional de Hatta para una cinética de orden  $n$ .

Las soluciones aproximadas al sistema completo, representado por las ecuaciones (4.2) a (4.5), se basan en generalizar el módulo de Hatta para que éste sea calculado con la concentración de **B** en la interfase,  $c_{B_i}$ , puesto que el flujo de **A** viene dado por la aplicación de la ley de Fick en este punto, para ello se tiene en cuenta la ecuación (4.18) mediante

$$\sqrt{\frac{\frac{2}{n+1} D_A k c_{B_i}^m c_{A_i}^{n-1}}{\left(k_1^0\right)^2}} = \sqrt{\frac{\frac{2}{n+1} D_A k c_{B_b}^m c_{A_i}^{n-1} \left(\frac{c_{B_i}}{c_{B_b}}\right)^m}{\left(k_1^0\right)^2}} = \quad (4.24)$$

$$= Ha \left(\frac{c_{B_i}}{c_{B_b}}\right)^{m/2} = Ha \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1}\right)^{m/2}$$

En efecto, como se ha visto en la INTRODUCCIÓN de esta Memoria, la solución de la teoría de la película para absorción con reacción química de primer orden cuando la concentración de soluto en el seno de la fase líquida puede considerarse nula es

$$E = \frac{Ha}{\operatorname{tgh}(Ha)} \quad (4.25)$$

y las expresiones propuestas por van Krevelen y Hoftijzer (1948) para la reacción de orden 1 para **A** y **B**, y por Hikita y Asai (Danckwerts, 1970) para la reacción de orden  $n$  respecto a **A** y  $m$  respecto a **B**; se deducen directamente de (4.25), sustituyendo la expresión dada por (4.24).

De manera semejante, la expresión propuesta por de Coursey (1974), como solución aproximada del modelo de la penetración de Danckwerts para una reacción de orden 1 respecto a **A** y respecto a **B**, se puede obtener de la expresión deducida en la INTRODUCCIÓN para la absorción en presencia de una reacción irreversible de orden 1, ecuación (2.31), sustituyendo en la misma la ecuación (4.24).

En condiciones de reacción de pseudo-n-orden, cuando el perfil de **B** puede considerarse plano, es necesario que se cumpla

$$1 + \frac{D_B c_{B_b}}{z D_A c_{A_i}} \gg Ha \quad (4.26)$$

dado que las difusividades de ambos reactivos son del mismo orden de magnitud, para que se cumpla la condición anterior, la concentración de **A** en la interfase debe ser considerablemente inferior a la de **B** en el seno de la fase líquida; una forma práctica de expresar la condición anterior es

$$\frac{c_{B_b}}{z c_{A_i}} \gg Ha \quad (4.27)$$

que indicaría que el perfil de concentraciones de **B** en las proximidades de la interfase puede considerarse plano. Bajo estas condiciones, el flujo volumétrico del soluto que se absorbe a través de la interfase es

$$N_A a = \sqrt{\frac{2}{n+1} D_A k c_{B_b}^m c_{A_i}^{n-1} + \left(k_1^0\right)^2} a (c_{A_i} - c_{A_b}) \quad (4.28)$$

Para el régimen de reacción rápida

$$Ha > 3 \quad (4.29)$$

el flujo volumétrico se reduce a

$$N_A a = \sqrt{\frac{2}{n+1} D_A k c_{B_b}^m c_{A_i}^{n-1}} a c_{A_i} \quad (4.30)$$

que, por medida experimental del mismo, conocidos los parámetros cinéticos de la reacción, la difusividad y la solubilidad del soluto, permite la determinación experimental del área interfacial específica, **a**.

Para el régimen hidrodinámico

$$Ha < 0,3 \quad (4.31)$$

la expresión del flujo volumétrico se reduce a

$$N_A a = k_1^0 a (c_{A_i} - c_{A_b}) \quad (4.32)$$

que permite la determinación del coeficiente volumétrico,  $k_1^0 a$ , por medida del flujo y de la concentración de **A** en el seno de la fase



líquida; sin que en este caso, el proceso de absorción se vea influido por la cinética de la reacción química.

En la región de transición entre ambos regímenes

$$0,3 < Ha < 3 \quad (4.33)$$

la concentración de soluto en la fase líquida es prácticamente cero, por lo que la expresión del flujo volumétrico se puede poner en la forma

$$(N_A a)^2 = \frac{2}{n+1} D_A k c_{B_b}^n c_{A_i}^{n+1} a^2 + \left(k_1^0 a\right)^2 c_{A_i}^2 \quad (4.34)$$

que, por medida experimental de  $N_A a$  (a diferentes valores de  $k c_{B_b}^n$ , manteniendo constantes las condiciones hidrodinámicas y las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida), puede permitir la determinación simultánea de  $a$  y  $k_1^0 a$ .

Sin embargo, no es fácil encontrar un sistema adecuado para tal determinación, ya que sería necesario barrer el intervalo anterior del módulo de Hatta sin alterar de manera apreciable las condiciones hidrodinámicas y fisicoquímicas, es decir,

$$\text{variar un orden de magnitud } \sqrt{k c_{B_b}^n}$$

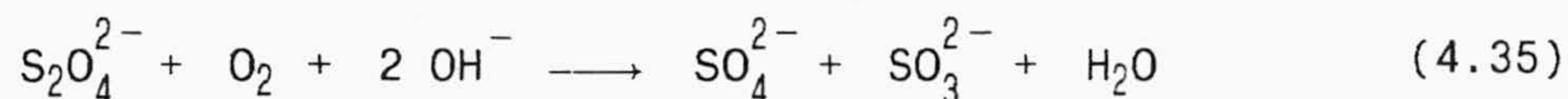
Para ello, si se mantiene la temperatura constante, sería necesario modificar  $c_{B_b}^{n/2}$  en un orden de magnitud; lo que, teniendo en cuenta que debe cumplirse la ecuación (4.27), generalmente supone un cambio demasiado grande en  $c_{B_b}$  para que las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida, fundamentalmente difusividad y solubilidad del soluto, puedan considerarse constantes.

Por estas razones, el sistema ideal sería aquel cuya velocidad se pudiese variar por la presencia de un agente catalítico en muy bajas concentraciones, siendo la oxidación de sulfito con oxígeno molecular catalizada por sales de Co(II) el ejemplo más frecuentemente citado en Bibliografía, Andújar Peral (1985). Para este sistema, siempre que la concentración de sulfito sea mayor que un cierto valor crítico, la reacción parece ser de orden 0 respecto a éste y 1 respecto al catalizador, utilizándose concentraciones de agente catalítico de  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  M, intervalo que permite la solubilidad del  $\text{CoSO}_4$ . Es evidente que, en este

caso, se consigue la variación indicada de la velocidad de absorción sin alterar significativamente las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida. Sin embargo, este sistema tiene una cinética compleja, no bien conocida, y muy sensible a la acción de trazas de catalizadores e inhibidores, circunstancia que limita su aplicación práctica, Linek y Vacek (1981).

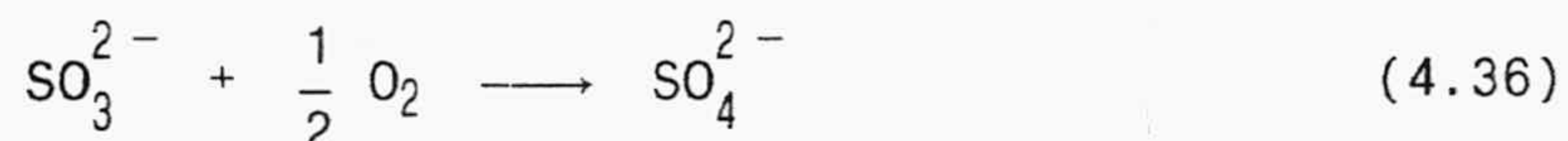
## 4.2. ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO.

En esta parte de la Memoria se desarrolla un nuevo método químico basado en la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico. Su aplicación práctica, con la finalidad indicada, requiere el conocimiento, lo más preciso posible, de la cinética de reacción que tiene lugar:



que, como se verá más adelante, puede transcurrir en el régimen de reacción rápida permitiendo la determinación de áreas interfaciales específicas.

En una segunda etapa, el sulfito formado en la primera se oxida a sulfato



que, en ausencia de catalizadores añadidos intencionadamente, puede transcurrir en el régimen hidrodinámico, permitiendo la determinación de coeficientes volumétricos de transferencia de oxígeno.

## 4.2.1. INFLUENCIA DEL pH.

El estudio bibliográfico realizado en la INTRODUCCIÓN ha puesto de manifiesto que, si bien la mayor parte de los autores que han estudiado este sistema están de acuerdo en que la cinética de la reacción es de orden 0 respecto al oxígeno y que el proceso transcurre en el régimen de reacción rápida, existen diferencias muy significativas en cuanto al orden de la reacción con respecto al ditionito y a la influencia del pH.

Puesto que en el trabajo previo de nuestro Grupo no se controló esta última variable, y con objeto de aclarar estas discrepancias, se realizaron una serie de experimentos a distintos pHs, en los que se mantuvo constante esta magnitud por adición de álcali a medida que progresaba la reacción. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 4.1 a 4.5, donde **s** representa los equivalentes de base añadidos por  $\text{m}^3$  de disolución y **c**, los equivalentes de poder reductor por  $\text{m}^3$  de disolución.



Tabla 4.2

Oxígeno puro

pH= 10

T= 25 °C

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>
0	0	894	4500	148	---
60	3	---	4800	155	---
120	5	---	5100	162	---
180	8	---	5400	168	557
240	10	---	5700	175	---
300	13	---	6000	181	---
360	15	---	6300	186	---
420	18	---	6600	191	---
480	20	---	6900	195	---
540	22	---	7200	200	495
600	24	---	7500	204	---
660	27	---	7800	208	---
720	29	---	8100	211	---
780	32	---	8400	215	---
840	34	---	8700	219	---
900	37	---	9000	223	449
960	39	---	9300	226	---
1020	41	---	9600	229	---
1080	44	---	9900	231	---
1140	46	---	10200	233	---
1200	48	---	10500	235	---
1500	59	---	10800	237	419
1800	70	753	11100	239	---
2100	80	---	11400	240	---
2400	89	---	11700	242	---
2700	98	---	12000	244	---
3000	107	---	12300	246	---
3300	115	---	12600	247	399
3600	123	648	16200	259	---
3900	132	---	22500	266	---
4200	140	---			



**Tabla 4.4**

Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento A

T= 25 °C

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>
0	0	895	4500	151	---
60	2	---	4800	157	---
120	5	---	5100	164	---
180	7	---	5400	171	552
240	10	---	5700	177	---
300	12	---	6000	184	---
360	15	---	6300	190	---
420	18	---	6600	195	---
480	20	---	6900	201	---
540	23	---	7200	207	479
600	25	---	7500	212	---
660	28	---	7800	216	---
720	31	---	8100	221	---
780	33	---	8400	225	---
840	36	---	8700	229	---
900	38	---	9000	232	428
960	40	---	9300	235	---
1020	42	---	9600	238	---
1080	45	---	9900	241	--
1140	47	---	10200	244	---
1200	50	---	10500	246	---
1500	61	---	10800	248	396
1800	71	750	11100	250	---
2100	82	---	11400	252	---
2400	93	---	11700	254	---
2700	102	---	12000	256	---
3000	111	---	12300	257	---
3300	120	---	12600	259	375
3600	128	637	21600	280	---
3900	135	---	25200	281	---
4200	143	---			

Tabla 4.5

Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento B

T= 25 °C

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>
0	0	893	7200	207	---
300	13	---	7500	214	---
600	25	---	7800	219	---
900	38	---	8100	223	---
1200	49	---	8700	227	---
1500	61	---	9000	231	---
1800	72	---	9300	234	---
2100	82	---	9600	238	---
2400	92	---	9900	241	---
2700	102	---	10200	244	---
3000	110	---	10500	247	---
3300	119	---	10800	249	395
3600	127	650	11100	253	---
3900	136	---	11400	255	---
4200	143	---	11700	257	---
4500	151	---	12000	261	---
4800	157	---	13500	281	---
5100	164	---	19500	283	---
5400	170	---	21600	285	---
5700	177	---	25200	286	333
6000	183	---	27000	289	---
6300	189	---	32400	290	---
6600	196	---	36000	291	---
6900	201	473	∞	296	327



De acuerdo con la ecuación estequiométrica del proceso que tiene lugar, ecuación (4.35); el flujo volumétrico de oxígeno, las velocidades de adición de base y de desaparición de ditionito y poder reductor deben estar relacionados por la ecuación

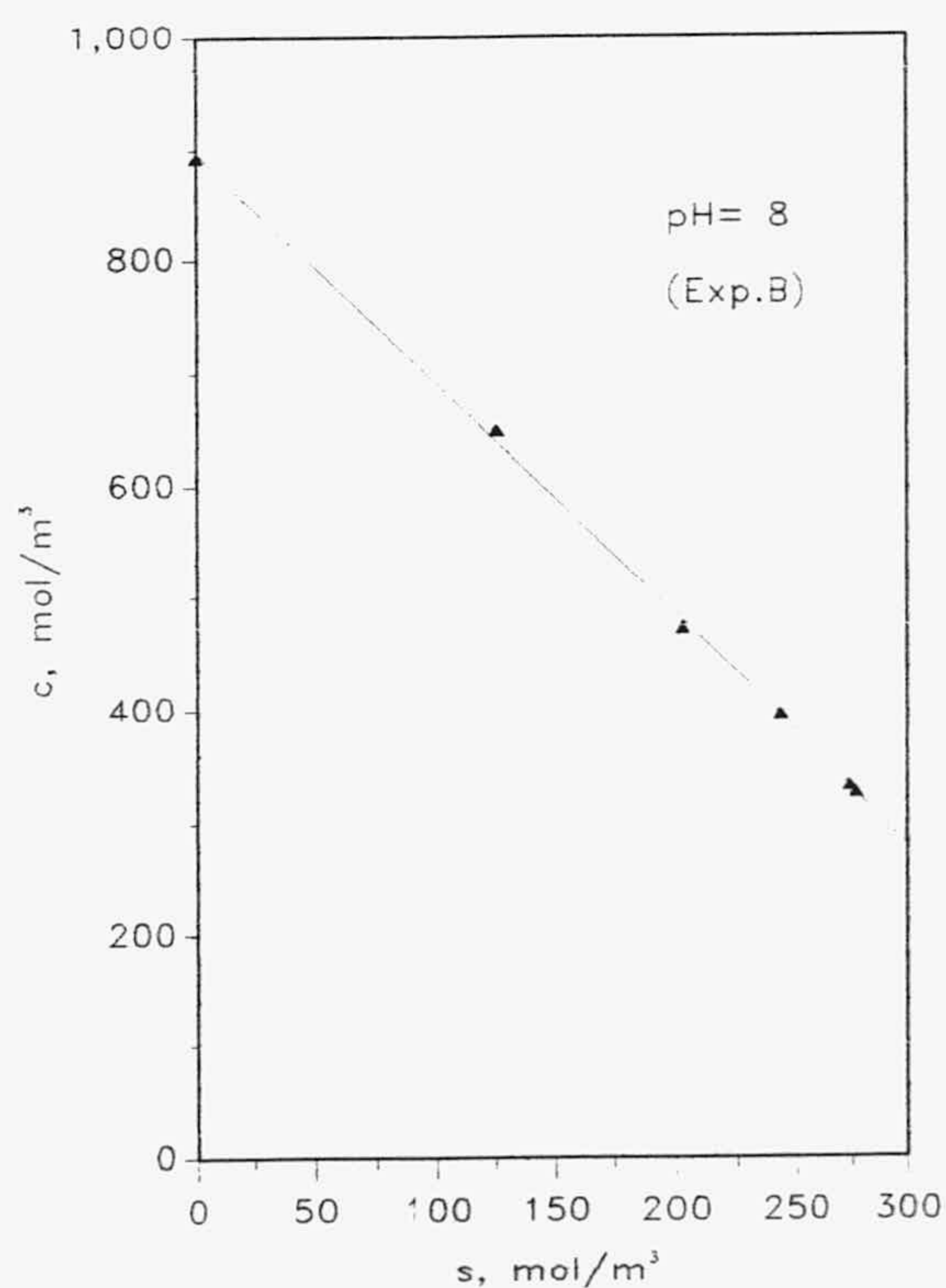
$$N_{O_2} a = \frac{1}{2} \frac{ds}{dt} = - \frac{d[S_2O_4^{2-}]}{dt} = - \frac{1}{4} \frac{dc}{dt} \quad (4.37)$$

Por tanto, las concentraciones de poder reductor y base añadida, en cada instante, deben cumplir

$$c = c_0 - 2s \quad (4.38)$$

dado que a los pHs de trabajo, muy superiores al  $pK_2$  de los ácidos sulfuroso y sulfúrico, los iones sulfito y sulfato producidos en la reacción deben estar completamente disociados, admitiendo que durante el proceso no tiene lugar la oxidación del sulfito, para lo que se utilizó un contactor de vidrio y agua desionizada para preparar las disoluciones.

Figura 4.1



Para comprobar esta ecuación, en la Figura 4.1, se representan los valores de  $c$  frente a  $s$  para uno de los experimentos realizado a pH 8, donde se puede comprobar que los resultados experimentales se ajustan muy bien a lo predicho por la ecuación (4.38), obteniéndose una recta de pendiente  $-2,06$ , con un coeficiente de correlación lineal  $0,999$ . Resultados semejantes se obtienen para el resto de los experimentos.

Estos resultados confirman que el proceso consiste exclusivamente en la oxidación del ditionito y que su velocidad de desaparición puede seguirse tanto por la disminu-

nución del poder reductor como por el consumo de base, permitiendo este último método un seguimiento casi continuo de la reacción.

Admitiendo que la reacción es de orden 0 respecto al oxígeno, en lo que coinciden la mayoría de los trabajos publicados, comentados en la INTRODUCCIÓN, el flujo volumétrico de oxígeno en el régimen de reacción rápida, ecuación (4.30), vendrá dado por

$$N_{O_2 a} = \sqrt{2 D_{O_2} k \left[ S_2O_4^{2-} \right]_b^m \left[ O_2 \right]_i} \quad a \quad (4.39)$$

Por otro lado, de acuerdo con la ecuación (4.37), el flujo volumétrico de oxígeno,  $N_{O_2 a}$ , se puede determinar diferenciando los valores de base añadida respecto al tiempo; por lo que se han utilizado splines cúbicas para ajustar los datos experimentales y obtener las derivadas indicadas, APÉNDICE I. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4.6 a 4.10; junto a los valores de difusividad,  $D_{O_2}$ , y solubilidad del oxígeno,  $[O_2]_i$ , calculados por los métodos descritos en el APARTADO 3.5 de esta Memoria.

La ecuación (4.39) se puede reagrupar en la forma

$$\frac{(N_{O_2 a})^2}{2 D_{O_2} \left[ O_2 \right]_i a^2} = k \left[ S_2O_4^{2-} \right]_b^m \quad (4.40)$$

que permite tener en cuenta las variaciones de difusividad y solubilidad del oxígeno debidas al cambio de composición de la fase líquida, tanto por la reacción como por la adición de base para mantener constante el pH.

Tabla 4.6

Oxígeno puro

pH= 11

T= 25 °C

t	$\frac{ds}{dt}$	$N_{O_2}^a$	$[O_2]_i$	$D_{O_2} \cdot 10^9$
s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /s
0	0,0396	0,01980	0,994	2,01
300	0,0389	0,01945	0,990	2,01
600	0,0381	0,01905	0,986	2,00
900	0,0374	0,01870	0,982	1,99
1200	0,0366	0,01830	0,978	1,99
1500	0,0359	0,01795	0,974	1,98
1800	0,0351	0,01755	0,970	1,98
2100	0,0342	0,01710	0,966	1,97
2400	0,0332	0,01660	0,962	1,97
2700	0,0319	0,01595	0,959	1,96
3000	0,0305	0,01525	0,956	1,96
3300	0,0289	0,01445	0,952	1,96
3600	0,0271	0,01355	0,950	1,95
3900	0,0253	0,01265	0,947	1,95
4200	0,0236	0,01180	0,944	1,95
4500	0,0221	0,01105	0,942	1,94
4800	0,0207	0,01035	0,940	1,94
5100	0,0195	0,00975	0,937	1,94
5400	0,0184	0,00920	0,935	1,94
5700	0,0175	0,00875	0,934	1,93
6000	0,0168	0,00840	0,932	1,93
6300	0,0164	0,00820	0,930	1,93
6600	0,0162	0,00810	0,928	1,93
6900	0,0162	0,00810	0,927	1,93
7200	0,0165	0,00825	0,925	1,92

Tabla 4.7

Oxígeno puro		pH= 10		T= 25 °C
t	$\frac{ds}{dt}$	$N_{O_2}^a$	$[O_2]_i$	$D_{O_2} \cdot 10^9$
s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /s
0	0,0415	0,02075	0,994	2,01
300	0,0410	0,02050	0,989	2,00
600	0,0402	0,02010	0,985	2,00
900	0,0391	0,01955	0,981	1,99
1200	0,0377	0,01885	0,977	1,99
1500	0,0361	0,01805	0,973	1,98
1800	0,0341	0,01705	0,969	1,98
2100	0,0322	0,01610	0,965	1,97
2400	0,0307	0,01535	0,962	1,97
2700	0,0294	0,01470	0,959	1,96
3000	0,0285	0,01425	0,956	1,96
3300	0,0279	0,01395	0,953	1,96
3600	0,0276	0,01380	0,950	1,95
3900	0,0273	0,01365	0,947	1,95
4200	0,0267	0,01335	0,944	1,95
4500	0,0257	0,01285	0,941	1,94
4800	0,0245	0,01225	0,938	1,94
5100	0,0229	0,01145	0,936	1,94
5400	0,0210	0,01050	0,934	1,93
5700	0,0192	0,00960	0,932	1,93
6000	0,0177	0,00885	0,930	1,93
6300	0,0166	0,00830	0,928	1,93
6600	0,0158	0,00790	0,926	1,92
6900	0,0154	0,00770	0,925	1,92
7200	0,0153	0,00765	0,923	1,92

Tabla 4.8

Oxígeno puro

pH= 9

T= 25 °C

t	$\frac{ds}{dt}$	$N_{O_2}^a$	$[O_2]_i$	$D_{O_2} \cdot 10^9$
s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /s
0	0,0427	0,02135	0,994	2,01
300	0,0415	0,02075	0,989	2,00
600	0,0402	0,02010	0,985	2,00
900	0,0388	0,01990	0,981	1,99
1200	0,0373	0,01865	0,977	1,99
1500	0,0358	0,01790	0,973	1,98
1800	0,0341	0,01705	0,969	1,98
2100	0,0325	0,01605	0,965	1,97
2400	0,0312	0,01560	0,962	1,97
2700	0,0301	0,01505	0,958	1,96
3000	0,0292	0,01460	0,955	1,96
3300	0,0285	0,01425	0,952	1,96
3600	0,0281	0,01405	0,949	1,95
3900	0,0277	0,01385	0,946	1,95
4200	0,0270	0,01305	0,943	1,95
4500	0,0261	0,01305	0,941	1,94
4800	0,0250	0,01250	0,938	1,94
5100	0,0236	0,01180	0,935	1,94
5400	0,0221	0,01105	0,933	1,93
5700	0,0204	0,01020	0,931	1,93
6000	0,0188	0,00904	0,929	1,93
6300	0,0172	0,00860	0,927	1,93
6600	0,0156	0,00780	0,925	1,92
6900	0,0140	0,00700	0,924	1,92
7200	0,0125	0,00625	0,922	1,92

Tabla 4.9

Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento A

T= 25 °C

t	$\frac{ds}{dt}$	$N_{O_2 a}$	$[O_2]_i$	$D_{O_2} \cdot 10^9$
s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /s
0	0,0442	0,02210	0,994	2,01
300	0,0429	0,02145	0,990	2,00
600	0,0416	0,02080	0,985	2,00
900	0,0403	0,02015	0,980	1,99
1200	0,0388	0,01940	0,976	1,99
1500	0,0373	0,01865	0,972	1,98
1800	0,0357	0,01785	0,968	1,98
2100	0,0341	0,01705	0,964	1,97
2400	0,0326	0,01630	0,960	1,97
2700	0,0310	0,01550	0,957	1,96
3000	0,0296	0,01480	0,954	1,96
3300	0,0281	0,01405	0,951	1,95
3600	0,0267	0,01335	0,948	1,95
3900	0,0255	0,01275	0,945	1,95
4200	0,0244	0,01220	0,943	1,94
4500	0,0235	0,01175	0,940	1,94
4800	0,0228	0,01140	0,938	1,94
5100	0,0223	0,01115	0,935	1,94
5400	0,0220	0,01100	0,934	1,93
5700	0,0216	0,01080	0,931	1,93
6000	0,0211	0,01055	0,928	1,93
6300	0,0204	0,01020	0,926	1,92
6600	0,0194	0,00970	0,924	1,92
6900	0,0183	0,00915	0,922	1,92
7200	0,0170	0,00850	0,920	1,92

Tabla 4.10

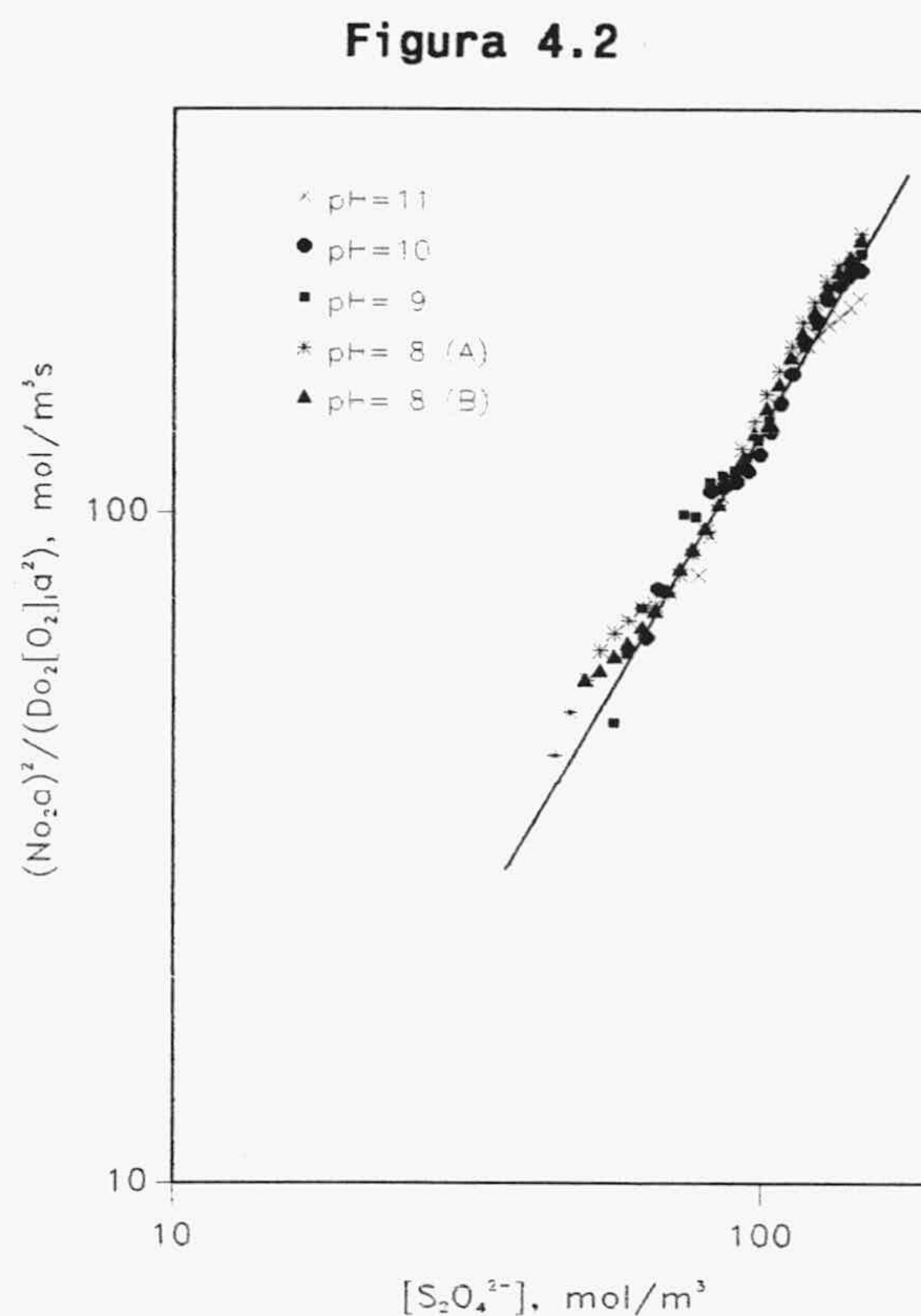
Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento B

T= 25 °C

t	$\frac{ds}{dt}$	$N_{O_2}^a$	$[O_2]_i$	$D_{O_2} \cdot 10^9$
s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup> s	mol/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /s
0	0,0441	0,02205	0,994	2,01
300	0,0428	0,02140	0,990	2,01
600	0,0415	0,02075	0,985	2,00
900	0,0401	0,02005	0,980	1,99
1200	0,0386	0,01930	0,976	1,99
1500	0,0370	0,01850	0,972	1,98
1800	0,0354	0,01770	0,968	1,98
2100	0,0337	0,01685	0,965	1,97
2400	0,0322	0,01610	0,961	1,97
2700	0,0307	0,01535	0,957	1,96
3000	0,0294	0,01470	0,954	1,96
3300	0,0281	0,01405	0,951	1,96
3600	0,0270	0,01350	0,949	1,95
3900	0,0259	0,01295	0,945	1,95
4200	0,0249	0,01245	0,943	1,94
4500	0,0240	0,01200	0,940	1,94
4800	0,0231	0,01155	0,938	1,94
5100	0,0223	0,01115	0,936	1,94
5400	0,0216	0,01080	0,933	1,93
5700	0,0210	0,01050	0,931	1,93
6000	0,0205	0,01025	0,929	1,93
6300	0,0200	0,01000	0,927	1,93
6600	0,0196	0,00980	0,925	1,92
6900	0,0192	0,00960	0,923	1,92
7200	0,0190	0,00950	0,921	1,92

En la Figura 4.2, se muestra el resultado de representar los datos obtenidos anteriormente siguiendo la ecuación (4.40); donde se observa que, aunque con dispersión apreciable -debido al error implícito en el cálculo de las derivadas-, los puntos experimentales de los diferentes pHs se ajustan a una única línea recta y que no existe cambio de pendiente alguno en las proximidades de la concentración de ditionito 0,1 M; este resultado indica que no hay influencia del pH en el intervalo investigado, ni cambio de orden respecto al ditionito.



Por regresión lineal de los resultados obtenidos para cada pH, se obtienen los valores del orden de reacción respecto al ditionito, **m**, y de la constante cinética, **k**, que se muestran en la Tabla 4.11, junto con el correspondiente coeficiente de correlación.

**Tabla 4.11**

pH	m	k, mol <sup>-0,5</sup> m <sup>1,5</sup> s <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>
11	1,48	0,137	0,968
10	1,51	0,127	0,983
9	1,50	0,136	0,978
8(A)	1,49	0,153	0,986
8(B)	1,51	0,137	0,990

Resultados que indican un orden 1,5 con respecto al ditionito, de acuerdo con el valor propuesto en el trabajo previo de nuestro Grupo. Admitiendo este orden, es posible aplicar el método integral a los datos para evitar la dispersión provocada por el cálculo de las derivadas, en efecto, con las ecuaciones (4.37) y (4.39) se obtiene



$$-\frac{d[S_2O_4^{2-}]}{dt} = \sqrt{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5} [O_2]_i} \quad a \quad (4.41)$$

que separando variables e integrando, conduce a

$$[S_2O_4^{2-}]^{0,25} = [S_2O_4^{2-}]_0^{0,25} - 0,25 a (2 k)^{0,5} \int_0^t \sqrt{D_{O_2} [O_2]_i} dt \quad (4.42)$$

donde la integral del segundo miembro de la ecuación, **IA**, permite tener en cuenta los pequeños cambios en la difusividad y la solubilidad del oxígeno ya comentados anteriormente.

La concentración de ditionito puede calcularse a partir de la ecuación (4.37), que conduce a

$$[S_2O_4^{2-}] = [S_2O_4^{2-}]_0 - \frac{1}{2} s \quad (4.43)$$

con lo que se obtienen los valores indicados en las Tablas 4.12 a 4.16.

Estos resultados se representan en la Figura 4.3, de acuerdo con la ecuación (4.42), observándose que existe un buen ajuste a la misma y que los puntos experimentales a diferentes pHs coinciden sobre una única línea recta, lo que confirma la no influencia del pH sobre el valor de la constante cinética en el intervalo investigado, por regresión lineal, se obtienen los datos que se indican en la Tabla 4.17.

También se ha de tener en cuenta que en la Figura 4.3 se ha barrido un intervalo de la concentración de ditionito de 0,15 M a 0,05 M sin observarse ningún cambio alrededor de 0,1 M.

Figura 4.3

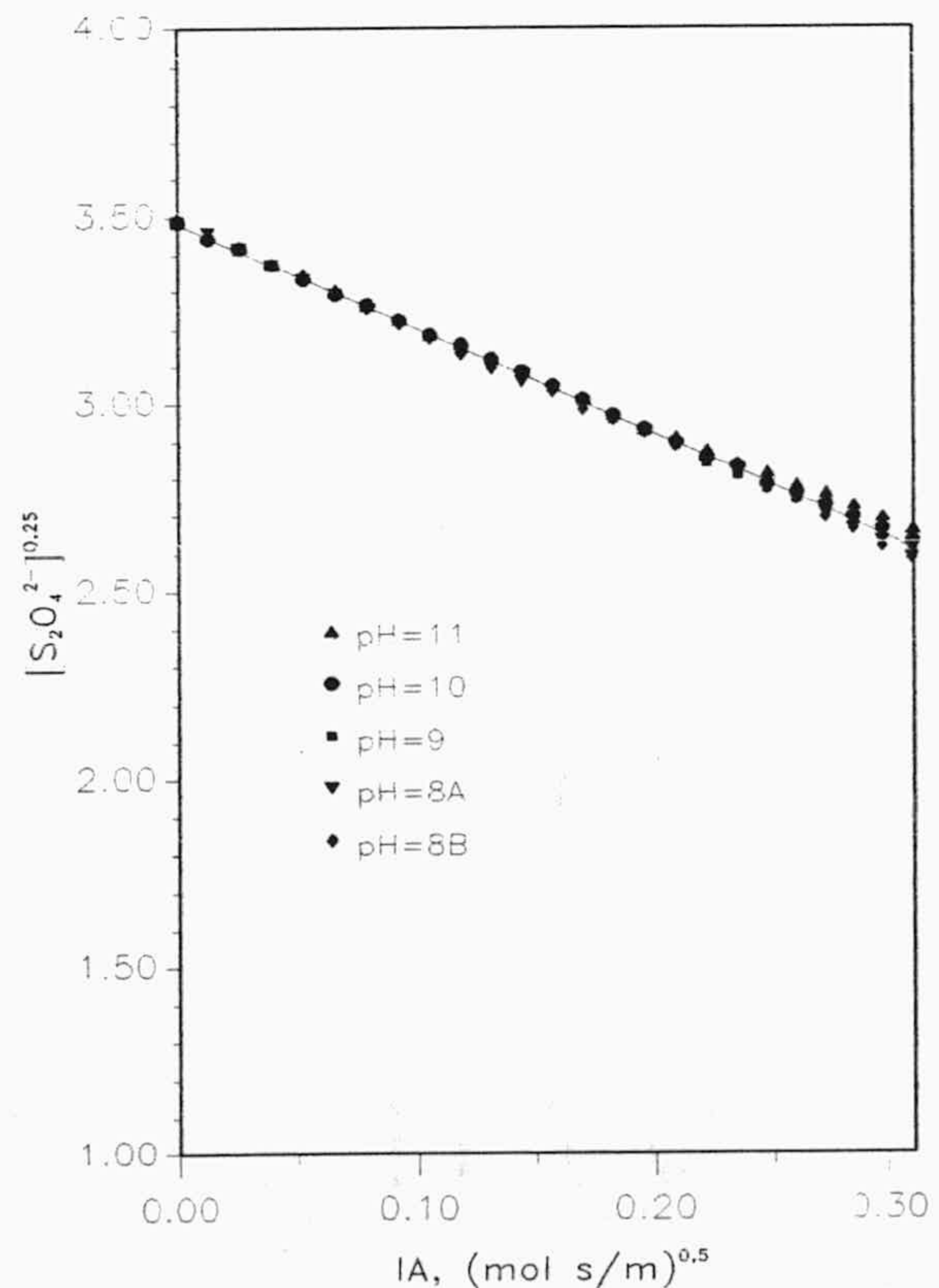


Tabla 4.12

Oxígeno puro

pH= 11

T= 25 °C

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	147,83	0,0000
300	142,08	0,0134
600	136,09	0,0267
900	130,40	0,0400
1200	125,01	0,0533
1500	119,63	0,0665
1800	114,31	0,0797
2100	109,00	0,0928
2400	103,72	0,1059
2700	98,99	0,1189
3000	94,53	0,1319
3300	89,84	0,1449
3600	85,69	0,1578
3900	81,81	0,1707
4200	78,20	0,1836
4500	74,60	0,1964
4800	71,53	0,2093
5100	68,53	0,2220
5400	65,66	0,2348
5700	62,87	0,2476
6000	60,33	0,2603
6300	57,81	0,2730
6600	55,54	0,2857
6900	53,02	0,2984
7200	50,51	0,3111

Tabla 4.13

Oxígeno puro

pH= 10

T= 25 °C

t, s	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	147,99	0,0000
300	141,42	0,0134
600	135,98	0,0267
900	129,48	0,0400
1200	124,09	0,0533
1500	118,46	0,0665
1800	112,87	0,0796
2100	107,83	0,0927
2400	103,60	0,1058
2700	99,13	0,1188
3000	94,67	0,1318
3300	90,50	0,1448
3600	86,34	0,1577
3900	81,94	0,1706
4200	77,81	0,1835
4500	73,96	0,1963
4800	70,38	0,2092
5100	66,80	0,2219
5400	63,75	0,2347
5700	60,46	0,2474
6000	57,68	0,2601
6300	55,15	0,2728
6600	52,64	0,2855
6900	50,38	0,2982
7200	48,12	0,3108

Tabla 4.14

Oxígeno puro	pH= 9	T= 25 °C
t, s	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	147,99	0,0000
300	141,42	0,0134
600	135,70	0,0267
900	129,74	0,0400
1200	124,08	0,0533
1500	118,45	0,0665
1800	113,11	0,0796
2100	107,81	0,0927
2400	103,05	0,1058
2700	98,32	0,1188
3000	94,12	0,1318
3300	89,95	0,1448
3600	85,79	0,1577
3900	81,39	0,1706
4200	77,26	0,1835
4500	73,67	0,1963
4800	69,57	0,2091
5100	65,75	0,2219
5400	62,44	0,2346
5700	59,15	0,2474
6000	56,12	0,2601
6300	53,60	0,2728
6600	51,34	0,2854
6900	49,08	0,2981
7200	46,82	0,3107

Tabla 4.15

Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento A

T= 25 °C

t, s	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	148,16	0,0000
300	142,07	0,0134
600	135,59	0,0267
900	129,08	0,0400
1200	123,16	0,0532
1500	117,53	0,0664
1800	112,46	0,0796
2100	107,16	0,0927
2400	101,88	0,1057
2700	97,14	0,1187
3000	92,44	0,1317
3300	88,00	0,1447
3600	84,37	0,1576
3900	80,49	0,1705
4200	76,62	0,1833
4500	72,77	0,1962
4800	69,44	0,2090
5100	66,13	0,2217
5400	62,82	0,2345
5700	59,52	0,2472
6000	56,24	0,2599
6300	53,21	0,2726
6600	50,55	0,2853
6900	47,44	0,2979
7200	44,69	0,3105

Tabla 4.16

Oxígeno puro

pH= 8  
Experimento B

T= 25 °C

t, s	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	147,83	0,0000
300	141,53	0,0134
600	135,14	0,0267
900	128,85	0,0400
1200	123,13	0,0533
1500	117,18	0,0664
1800	111,80	0,0796
2100	106,98	0,0927
2400	101,91	0,1058
2700	96,87	0,1188
3000	92,63	0,1318
3300	88,43	0,1402
3600	84,49	0,1576
3900	79,91	0,1706
4200	76,23	0,1834
4500	72,56	0,1962
4800	69,17	0,2090
5100	65,79	0,2218
5400	62,67	0,2346
5700	59,31	0,2473
6000	56,22	0,2600
6300	53,13	0,2727
6600	50,06	0,2854
6900	47,24	0,2980
7200	44,44	0,3106

**Tabla 4.17**

pH	$k, \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$	$r^2$
11	0,130	0,9993
10	0,135	0,9999
9	0,141	0,9998
8(A)	0,142	0,9998
8(B)	0,139	0,9998
Todos	0,135	0,9969

Sin embargo, el valor  $0,135 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$  de  $k$  calculado con todos los experimentos (aceptablemente coincidente con los resultados del tratamiento diferencial, Tabla 4.11) difiere del obtenido en la investigación previa de nuestro Grupo que fue  $0,206 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La diferencia entre ambos trabajos, realizados en la misma instalación experimental, consistió en que en el primero no se controló el pH, aunque se partió de una disolución concentrada de NaOH, 1 M, que aseguró que el proceso transcurriera en el rango alcalino (de 13,7 a 12); midiéndose la velocidad de absorción puntualmente de forma directa con el contador de película jabonosa; mientras que en esta investigación, la concentración de hidróxido sódico era la necesaria para conseguir el pH deseado (mucho más pequeña), se controlaba esta variable y la velocidad de absorción se determinaba a partir del consumo de base.

En cuanto a la interpretación de los resultados, la única diferencia reside en el método de estimación de la difusividad del oxígeno, que en el primer trabajo fue el propuesto por Ratcliff y Holdcroft (1963) extendido a mezclas de electrolitos por Hikita *et al.* (1978).

Aunque los resultados han puesto de manifiesto la aplicabilidad de la ecuación (4.37), correspondiente al régimen de reacción rápida, conviene comprobar que se cumplen las condiciones que determinan que la absorción tenga lugar en este régimen de reacción

$$Ha > 2 \quad (4.44)$$

$$Ha \ll \frac{[S_2O_4^{2-}]_b}{[O_2]_i} \quad (4.45)$$

teniendo en cuenta que la expresión de  $Ha$  para este sistema responde a

$$Ha = \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5}}{(k_1^0)^2 [O_2]_i}} \quad (4.46)$$

Esta verificación se ha realizado para el experimento correspondiente a pH 10, a título de ejemplo. Los resultados se indican en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18

t, s	Ha	$[S_2O_4^{2-}]_b/[O_2]_i$
0	15,3	148,8
300	14,8	142,9
600	14,3	138,0
900	13,8	132,0
1200	13,4	127,0
1500	13,0	121,8
1800	12,5	116,5
2100	12,1	111,7
2400	11,7	107,7
2700	11,4	103,4
3000	11,0	99,1
3300	10,6	95,0
3600	10,3	90,9
3900	9,9	86,6
4200	9,5	82,5
4500	9,2	78,6
4800	8,8	75,0
5100	8,5	71,4
5400	8,2	68,3
5700	7,9	64,9
6000	7,6	62,0
6300	7,4	59,5
6600	7,1	56,8
6900	6,9	54,5
7200	6,7	52,1



En esta verificación se ha empleado el coeficiente de transferencia de oxígeno en la fase líquida determinado por el método dinámico, como se indica en el APARTADO 3.7. de esta Memoria, que es de  $6,5 \cdot 10^{-5}$  m/s. Observándose en ella que el módulo de Hatta es considerablemente mayor que 2 en el intervalo de tiempo investigado, 2 h, pero apreciablemente inferior a la relación estequiométrica.

Con respecto al trabajo de Shaikh y Zaidi (1993), es interesante considerar que el coeficiente de transferencia de materia del contactor de estos autores es  $5,13 \cdot 10^{-4}$  m/s, casi un orden de magnitud superior al de nuestra instalación experimental, lo que evidentemente influye en los valores del módulo de Hatta. En efecto, teniendo en cuenta los datos de las Tablas 4.6 a 4.10 se observa que, a altas conversiones de ditionito, los valores de difusividad y solubilidad del oxígeno serán  $1,93 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s y 0,93 mol/m<sup>3</sup>, aproximadamente. Con lo que el valor límite de ditionito, para conseguir **Ha = 2**, en nuestra instalación experimental será

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right] = \left( \frac{2 k_1^0 \sqrt{[O_2]_i}}{\sqrt{2 D_{O_2} k}} \right)^{2/1,5} = \left( \frac{2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \sqrt{0,93}}{\sqrt{2 \cdot 1,93 \cdot 10^{-9} \cdot 0,135}} \right)^{1,333} \approx 10 \text{ mol/m}^3$$

Lógicamente, este valor límite cambia al modificarse el coeficiente de transferencia de la instalación experimental. Así, si en el cálculo anterior se utiliza el valor correspondiente a la instalación experimental de Shaikh y Zaidi (1993)

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right] = \left( \frac{2 \cdot 5,13 \cdot 10^{-4} \sqrt{0,93}}{\sqrt{2 \cdot 1,93 \cdot 10^{-9} \cdot 0,135}} \right)^{1,333} \approx 150 \text{ mol/m}^3$$

Es decir, de acuerdo con nuestros resultados, para concentraciones de ditionito inferiores a 0,150 M en los experimentos de Shaikh y Zaidi no se está en régimen de reacción rápida; obsérvese que este valor se corresponde prácticamente con aquel en el que estos autores indican que hay un cambio de orden. En nuestra opinión, lo que hay es un cambio de régimen de absorción y sus resultados corresponderían a la transición entre el régimen hidrodinámico y de reacción rápida, en la que el flujo de oxígeno a través de la interfase viene dado por

$$N_{O_2} = \left( \sqrt{1 + Ha^2} \right) k_1^0 [O_2]_i \quad (4.47)$$

no siendo ya despreciable 1 frente a  $Ha^2$  y, por tanto, aparentemente habrá una menor influencia de  $[S_2O_4^{2-}]$  sobre el flujo de oxígeno.

Por otra parte, el orden 2 observado por estos autores para concentraciones de ditionito mayores a 0,1 M, basado en la Figura 3 de su trabajo, no es consistente con los datos indicados en la misma, ya que la medida de las pendientes de las dos líneas trazadas en dicha Figura dan valores aproximados de 0,82 y 0,84 que corresponderían respectivamente a órdenes 1,64 y 1,68, más próximos al 1,5 encontrado en esta investigación que al 2 propuesto por los autores citados.

#### 4.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Con objeto de analizar la diferencia en el valor de la constante cinética observada entre los dos trabajos de nuestro Grupo, se recalcularon los resultados correspondientes al primer trabajo (Camacho *et al.*, 1992), utilizando el método propuesto por Ho *et al.* (1986) para estimar la difusividad del oxígeno en las disoluciones utilizadas. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 4.19 a 4.24.

**Tabla 4.19**

T= 20 °C		[NaOH] <sub>0</sub> = 1,0 M		Oxígeno puro
$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>	
176,0	0,872	1,54	0,697	
144,0	0,744	1,53	0,698	
111,0	0,639	1,53	0,699	
87,0	0,533	1,52	0,699	
66,0	0,456	1,52	0,700	
50,0	0,364	1,52	0,700	
36,0	0,286	1,52	0,701	
25,0	0,236	1,52	0,701	
18,0	0,172	1,52	0,701	
13,0	0,128	1,52	0,701	
8,0	0,094	1,52	0,701	

Tabla 4.20

T= 25 °C		[NaOH] <sub>0</sub> = 1,0 M		Oxígeno puro
$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>	
172,0	1,044	1,76	0,652	
130,0	0,833	1,76	0,653	
99,0	0,722	1,75	0,654	
73,0	0,592	1,75	0,655	
52,0	0,453	1,75	0,656	
36,0	0,333	1,75	0,657	
28,0	0,278	1,74	0,657	
12,0	0,156	1,74	0,657	
8,0	0,111	1,74	0,658	
6,0	0,089	1,74	0,658	
177,0	1,047	1,76	0,649	
138,0	0,850	1,75	0,650	
101,0	0,711	1,75	0,651	
74,0	0,561	1,75	0,652	
56,0	0,431	1,74	0,653	
22,0	0,214	1,74	0,654	
16,0	0,172	1,74	0,654	
10,0	0,139	1,74	0,655	
6,0	0,089	1,74	0,655	
4,0	0,069	1,74	0,655	

**Tabla 4.21**

T= 30 °C [NaOH]<sub>0</sub> = 1,0 M Oxígeno puro

$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>
173,0	1,300	2,00	0,612
109,0	0,856	1,99	0,615
69,0	0,644	1,98	0,617
42,0	0,414	1,98	0,618
28,0	0,322	1,97	0,618
19,0	0,253	1,97	0,619
7,0	0,114	1,97	0,619

**Tabla 4.22**

T= 35 °C [NaOH]<sub>0</sub> = 1,0 M Oxígeno puro

$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>
165,0	1,358	2,26	0,582
99,0	0,900	2,25	0,585
64,0	0,669	2,24	0,587
40,0	0,483	2,24	0,588
24,0	0,322	2,23	0,589
10,0	0,183	2,23	0,560

**Tabla 4.23**

T= 40 °C [NaOH]<sub>0</sub> = 1,0 M Oxígeno puro

$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>
170,0	1,572	2,52	0,548
102,0	1,050	2,51	0,552
55,0	0,647	2,50	0,555
29,0	0,408	2,50	0,556
16,0	0,283	2,49	0,557
7,0	0,161	2,49	0,557

**Tabla 4.24**

T= 45 °C		[NaOH] <sub>0</sub> = 1,0 M		Oxígeno puro
[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	N <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>3</sup> , mol/m <sup>2</sup> s	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>	
161,0	1,781	2,82	0,527	
115,0	1,231	2,81	0,530	
56,0	0,778	2,80	0,533	
37,0	0,572	2,79	0,535	
23,0	0,408	2,79	0,536	
12,0	0,258	2,79	0,536	

Admitiendo régimen de reacción rápida, orden 0 respecto al oxígeno y 1,5 respecto al ditionito, los resultados indicados en estas Tablas deberían estar relacionados por la ecuación

$$(N_{O_2})^2 = 2 k D_{O_2} [O_2]_i [S_2O_4^{2-}]^{1,5} \quad (4.48)$$

que se ha utilizado para la interpretación de estos datos (empleando valores medios de la difusividad del oxígeno y de su concentración en la interfase) y que se cumple aceptablemente, como se observa en los coeficientes de correlación indicados en la Tabla 4.25.

**Tabla 4.25.**

T, °C	$\overline{D}_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$\overline{[O_2]}_i$ , mol/m <sup>3</sup>	k, mol <sup>-0,5</sup> m <sup>1,5</sup> s <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>
20	1,52	0,699	0,152	0,9977
25	1,75	0,653	0,207	0,9966
30	1,98	0,616	0,304	0,9950
35	2,25	0,586	0,334	0,9999
40	2,51	0,553	0,408	0,9991
45	2,80	0,532	0,535	0,9996

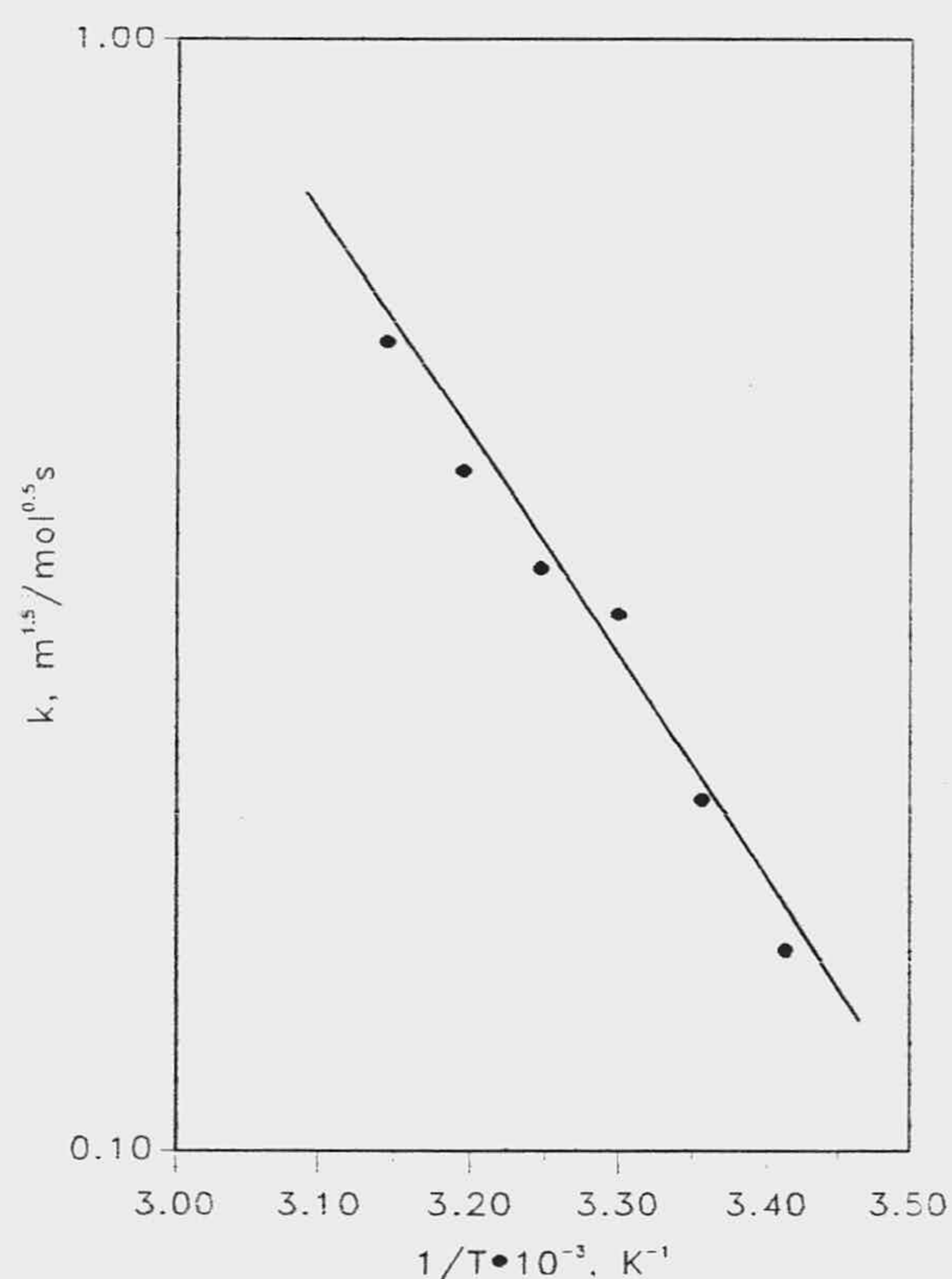
Los valores de la constante cinética obtenidos a partir de la ecuación (4.48), e indicados en la Tabla 4.26, se representan frente a la temperatura en la forma que sugiere la ecuación de Arrhenius en la

Figura 4.4, en la que se observa que se ajustan aceptablemente a esta ecuación; obteniéndose, por regresión lineal, la expresión

$$k = 7,37 \cdot 10^5 \exp \left( - \frac{4495}{T} \right) \quad r^2 = 0,989 \quad (4.49)$$

donde T está en K y k resulta en  $\text{mol}^{-0,5} \text{m}^{1,5} \text{s}^{-1}$ . Esta ecuación indica una energía de activación aparente de 8900 cal/mol (37 kJ/mol).

Figura 4.4



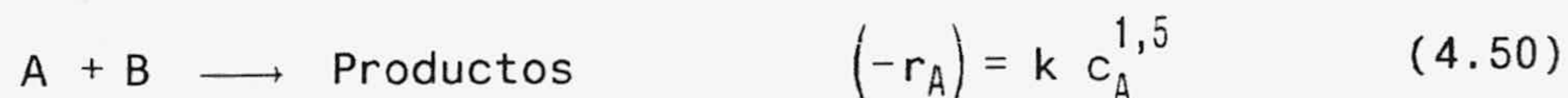
El valor obtenido a 25 °C de  $0,207 \text{ mol}^{-0,5} \text{m}^{1,5} \text{s}^{-1}$  sigue siendo diferente al obtenido experimentalmente al analizar la influencia del pH.

Aunque, observando los valores del flujo a través de la interfase,  $\text{N}_{\text{O}_2}$ , puede apreciarse que son prácticamente coincidentes y que la diferencia obtenida en el valor de la constante cinética es fundamentalmente debida al valor estimado para la solubilidad del oxígeno en la interfase, por lo que pensamos que esta diferencia en los valores de k puede estar motivada, en parte, por un error en el parámetro de efecto salino del hidróxido sódico y, en parte, por

una cierta influencia de la fuerza iónica sobre la constante cinética, es decir, creemos que la diferencia se debe a la presencia de NaOH en concentración apreciable, 1 M, en los experimentos realizados para analizar la influencia de la temperatura.

## 4.3. MODELO CINÉTICO.

De acuerdo con la ecuación cinética establecida anteriormente y representando por **A** el oxígeno molecular y por **B** el ion ditionito, la estequiometría y la cinética del proceso considerado son



La aplicación del modelo de la película en condiciones en las que el perfil de **B** pueda considerarse plano y que la reacción sea suficientemente rápida para anular por completo la concentración de **A** en la película, régimen de reacción rápida, conduce a

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k c_A^{1,5} = 0 \quad (4.51)$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{A_i} \quad (4.52)$$

$$c_A = 0 \quad \frac{dc_A}{dx} = 0 \quad (4.53)$$

donde la condición límite (4.53) indica que el gradiente de **A** debe anularse al hacerlo su concentración y pone de manifiesto que, cuando se produce una reacción química, la concentración de **A** se puede hacer cero antes de que se alcance el límite de la película y, por tanto, no tendría sentido aplicar la ecuación de continuidad de **A** a toda la película.

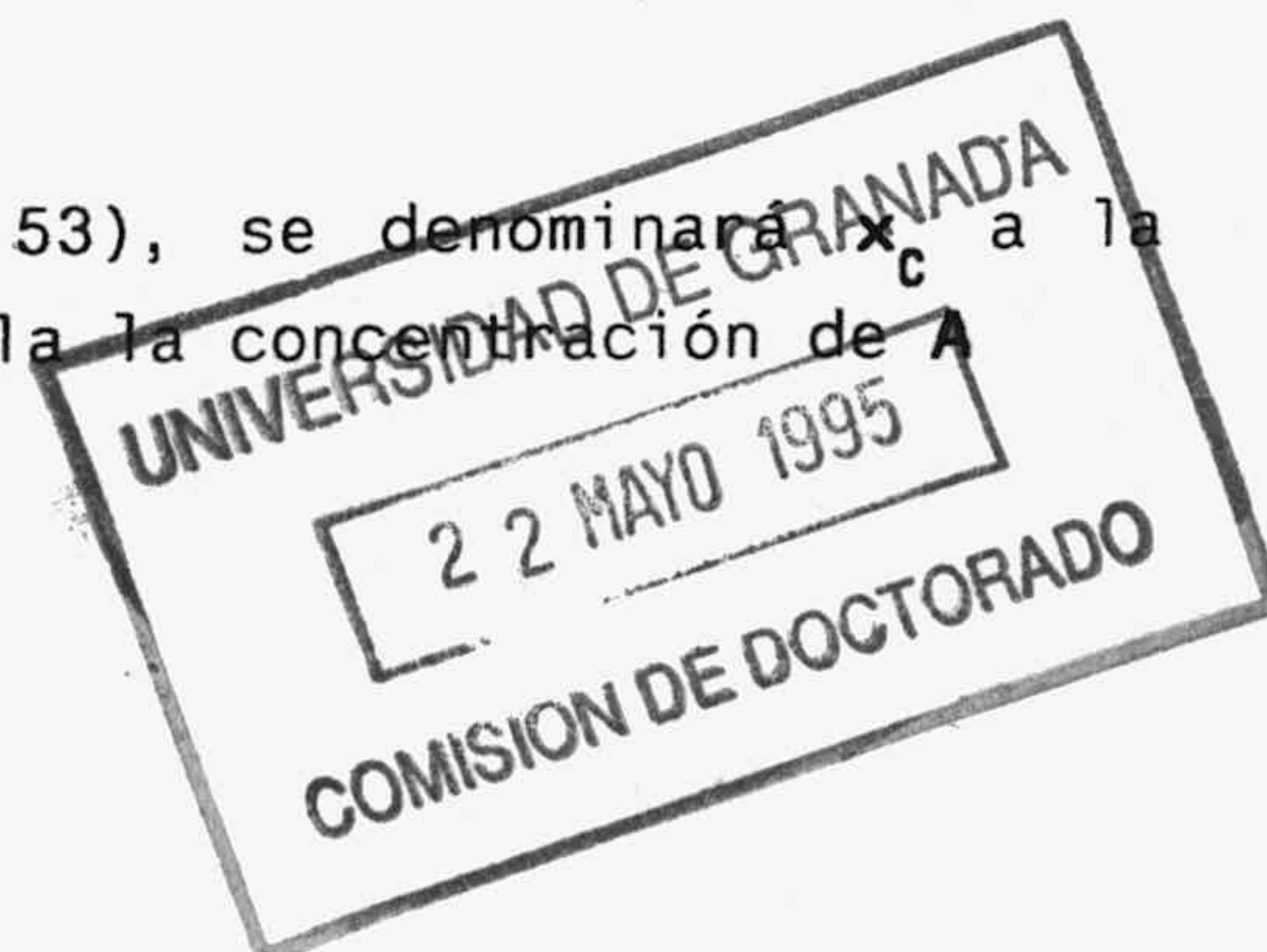
Por integración de la ecuación diferencial (4.51), se obtiene

$$c_A = \frac{k c_{B_b}^{1,5}}{2 D_A} x^2 + Cte_1 x + Cte_2 \quad (4.54)$$

aplicando la condición límite (4.52)

$$Cte_2 = c_{A_i}$$

Para aplicar la condición límite (4.53), se denominará  $x_c$  a la profundidad de la película a la que se anula la concentración de **A**



$$0 = \frac{k c_{B_b}^{1,5}}{2 D_A} x_c^2 + Cte_1 x_c + c_{A_i}$$

$$0 = \frac{k c_{B_b}^{1,5}}{D_A} x_c + Cte_1$$

de donde se deduce

$$x_c = \sqrt{\frac{2 D_A c_{A_i}}{k c_{B_b}^{1,5}}} \quad Cte_1 = \sqrt{\frac{2 k c_{B_b}^{1,5} c_{A_i}}{D_A}}$$

por tanto, el perfil de concentraciones de **A** vendrá dado por

$$c_A = \frac{k c_{B_b}^{1,5}}{2 D_A} x^2 - \sqrt{\frac{2 k c_{B_b}^{1,5} c_{A_i}}{D_A}} x + c_{A_i} \quad (4.55)$$

y el flujo de **A** a través de la interfase

$$N_A = -D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2 k c_{B_b}^{1,5} D_A c_{A_i}} \quad (4.56)$$

ecuación que pone de manifiesto que el factor de aceleración química, en este caso, es

$$E = \frac{N_A}{k_1^0 c_{A_i}} = \sqrt{\frac{2 k c_{B_b}^{1,5} D_A}{(k_1^0)^2 c_{A_i}}} \quad (4.57)$$

que, como puede observarse, coincide con la expresión del número de Hatta para este sistema.

El límite inferior de existencia del régimen de reacción rápida estará determinado por el momento en que  $c_A$  se anula justamente en el límite de la película



$$x_c = \sqrt{\frac{2 D_A c_{A_i}}{k c_{B_b}^{1,5}}} = \frac{D_A}{k_1^0}$$

ecuación, que reordenada, conduce a

$$Ha = \sqrt{\frac{2 k c_{B_b}^{1,5} D_A}{\left(k_1^0\right)^2 c_{A_i}}} = 2 \quad (4.58)$$

por tanto, siempre que el número de Hatta sea igual o superior a 2, la concentración de **A** se anula por completo en el interior de la película y se darán las condiciones de régimen de reacción rápida no de una forma aproximada, como para las reacciones de orden  $n$  (para  $n \neq 0$ ), sino de una forma exacta, siempre que la cinética de la reacción se mantenga de orden 0 respecto al soluto que se absorbe.

Puede comprobarse también que de la expresión de  $x_c$  se deduce que la concentración de **A** se anula en

$$x_c = \frac{2}{Ha} \frac{D_A}{k_1^0} \quad (4.59)$$

En el otro extremo y considerando la posibilidad de variación de la concentración de **B**, la aplicación del modelo de la película es

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} - k c_B^{1,5} = 0 \quad (4.60)$$

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} - k c_B^{1,5} = 0 \quad (4.61)$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{A_i} \quad \frac{dc_B}{dx} = 0 \quad (4.62)$$

$$x = x_c \quad c_A = 0 \quad \frac{dc_A}{dx} = 0 \quad c_B = c_{B_c} \quad (4.63)$$

para la zona de 0 a  $x_c$ , en la que coexisten ambos reactivos, y

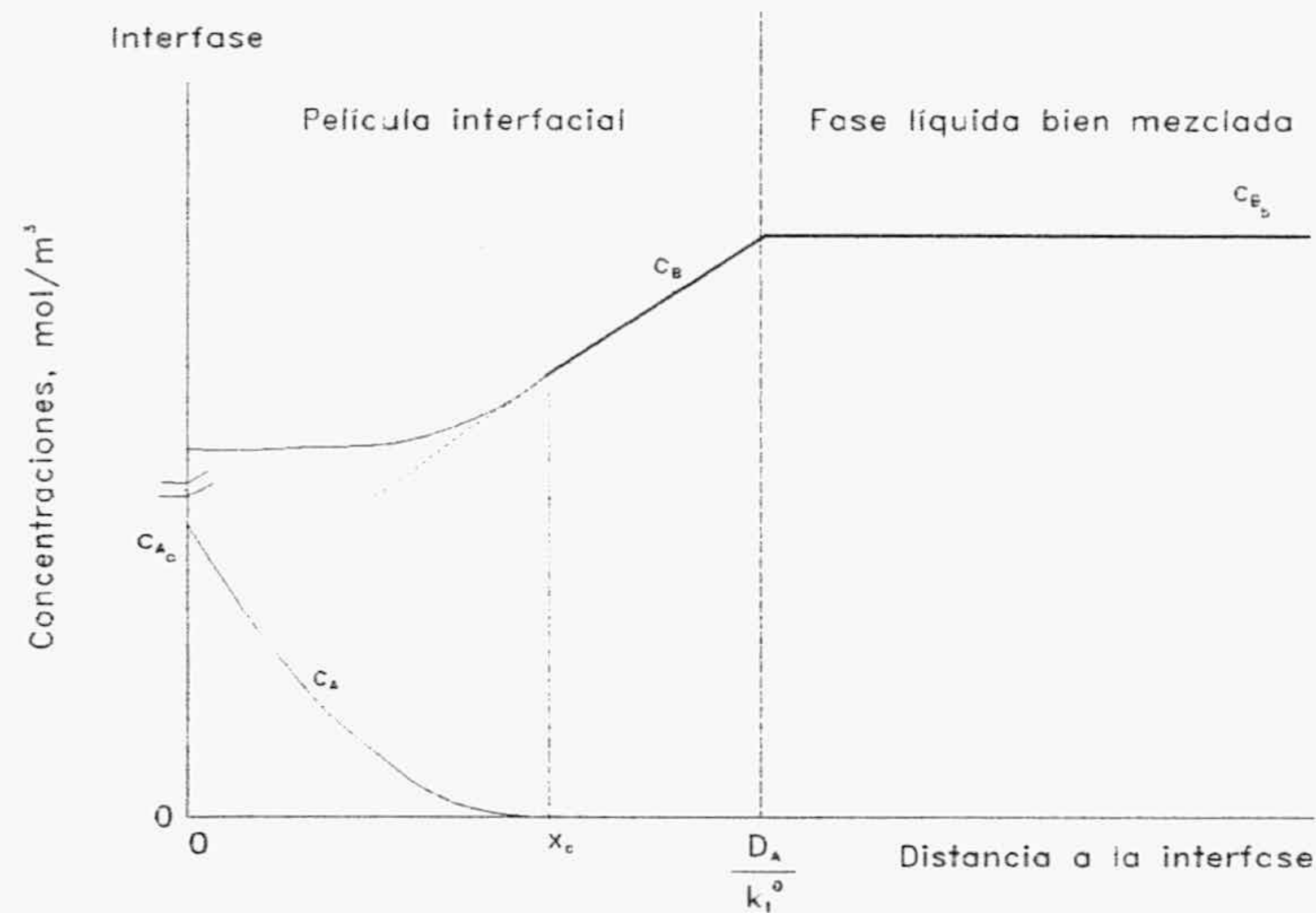
$$D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} = 0 \quad (4.64)$$

$$x = x_c \quad c_B = c_{B_c} \quad (4.65)$$

$$x = \frac{D_A}{k_1^0} \quad c_B = c_{B_b} \quad (4.66)$$

para la zona de  $x_c$  a  $\delta$ , en la que se difunde **B** en ausencia de **A**. Las ideas que implican estos dos sistemas de ecuaciones se observan de una manera cualitativa en la Figura 4.5.

Figura 4.5



Los sistemas anteriores pueden ponerse en forma adimensional utilizando las nuevas variables

$$c_1 = \frac{c_A}{c_{A_i}} \quad c_2 = \frac{c_B}{c_{B_b}} \quad \lambda = \frac{x}{\delta} = x \frac{k_1^0}{D_A} \quad (4.67)$$

resultando para el primer sistema

$$\frac{d^2 c_1}{d\lambda^2} - \left[ \frac{k c_{B_b}^{1,5} D_A}{(k_1^0)^2 c_{A_i}} \right] c_2^{1,5} = 0$$

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} - \left( \frac{D_A c_{A_i}}{D_B c_{B_b}} \right) \left[ \frac{k c_{B_b}^{1,5} D_A}{(k_1^0)^2 c_{A_i}} \right] c_2^{1,5} = 0$$

y, para el segundo,

$$\frac{d^2 c_1}{d\lambda^2} = 0$$

donde puede observarse que aparecen dos números adimensionales que caracterizan el sistema y que están directamente relacionados con el número de Hatta,  $Ha$ , y el factor de aceleración química para reacción instantánea,  $E_i$

$$\frac{Ha^2}{2} = \frac{k c_{B_b}^{1,5} D_A}{(k_1^0)^2 c_{A_i}}$$

$$E_i - 1 = \frac{D_B c_{B_b}}{D_A c_{A_i}}$$

con los que los sistemas quedan en la forma

$$\frac{d^2 c_1}{d\lambda^2} - \frac{Ha^2}{2} c_2^{1,5} = 0 \quad (4.68)$$

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} - \frac{Ha^2}{2(E_i - 1)} c_2^{1,5} = 0 \quad (4.69)$$

$$\lambda = 0 \quad c_1 = 1 \quad \frac{dc_2}{d\lambda} = 0 \quad (4.70)$$

$$\lambda = \lambda_c \quad c_1 = 0 \quad \frac{dc_1}{d\lambda} = 0 \quad c_2 = c_{2c} \quad (4.71)$$

para el intervalo de 0 a  $\lambda_c$  y

$$\frac{d^2 c_1}{d\lambda^2} = 0 \quad (4.72)$$

$$\lambda = \lambda_c \quad c_2 = c_{2c} \quad (4.73)$$

$$\lambda = 1 \quad c_2 = 1 \quad (4.74)$$

para el intervalo de  $\lambda_c$  a 1.

Debe considerarse que, en función de las nuevas variables adimensionales, el flujo de **A** a través de la interfase viene dado por

$$N_A = -D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0} = -k_1^0 c_{A_i} \left( \frac{dc_1}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} = E k_1^0 c_{A_i}$$

de donde se deduce

$$E = - \left( \frac{dc_1}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} \quad (4.75)$$

que el factor de aceleración química coincide con el perfil adimensional de **A** en la interfase cambiado de signo.

De manera análoga, el flujo de **B** en dirección contraria en la zona  $\lambda_c$  a 1 que, como indica la ecuación (4.72), es constante y debe coincidir con el flujo de **A** cambiado de signo, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, por tanto,

$$N_B = -D_B \left( \frac{dc_B}{dx} \right)_{c_A=0} = D_A \left( \frac{dc_A}{dx} \right)_{x=0}$$

es decir:

$$D_A c_{A_i} \left( \frac{dc_1}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} = -D_B c_{B_b} \left( \frac{dc_2}{d\lambda} \right)_{c_1=0}$$

relación, que en forma adimensional, queda

$$\left( \frac{dc_2}{d\lambda} \right)_{c_1=0} = \frac{E}{E_i - 1} \quad (4.76)$$

Combinando las ecuaciones (4.68) y (4.69) para eliminar el término correspondiente a la ecuación cinética,

$$\frac{d^2 c_1}{d\lambda^2} = (E_i - 1) \frac{d^2 c_2}{d\lambda^2}$$

que, por integración, conduce a

$$\frac{dc_1}{d\lambda} = (E_i - 1) \frac{dc_2}{d\lambda} + Cte_1$$

y, aplicando la condición límite en la interfase,

$$Cte_1 = \frac{dc_1}{d\lambda} = -E$$

$$\frac{dc_1}{d\lambda} = (E_i - 1) \frac{dc_2}{d\lambda} - E \quad (4.77)$$

integrando de nuevo

$$c_1 = (E_i - 1) c_2 - E \lambda + Cte_2$$

y aplicando esta última ecuación en  $\lambda_c$

$$Cte_2 = E \lambda_c - (E_i - 1) c_{2c}$$

con lo que, sustituyendo esta expresión para la constante de integración,

$$c_1 = E(\lambda_c - \lambda) - (E_i - 1) (c_{2c} - c_2) \quad (4.78)$$

Si se tiene en cuenta que, en la zona de la película desde  $\lambda_c$  a 1, el perfil de  $c_2$  es constante, ecuación (4.76), se puede escribir

$$\left( \frac{dc_2}{d\lambda} \right)_{c_1=0} = \frac{E}{E_i - 1} = \frac{1 - c_{2c}}{1 - \lambda_c}$$

de donde se deduce

$$c_{2c} = 1 - \left( \frac{E}{E_i - 1} \right) (1 - \lambda_c)$$

y, sustituyendo esta última expresión en la ecuación (4.78),

$$c_1 = E(1 - \lambda) - (E_i - 1) (1 - c_2) \quad (4.79)$$

que, aplicada a la interfase, conduce a

$$c_{20} = \frac{E_i - E}{E_i - 1} \quad (4.80)$$

que coincide con la ecuación (4.18), obtenida para el caso general.

La ecuación (4.79) permite sustituir el sistema formado por las ecuaciones (4.68) a (4.71) por uno que contenga sólo una ecuación diferencial, la correspondiente a  $c_2$ , e incluso podría englobar el sistema (4.72) a (4.74):

mientras (4.79) sea  $\geq 0$

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} - \frac{Ha^2}{2(E_i - 1)} c_2^{1,5} = 0$$

en caso contrario

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} = 0 \tag{4.81}$$

con

$$\lambda = 0 \quad \frac{dc_2}{d\lambda} = 0 \quad c_{20} = \frac{E_i - E}{E_i - 1}$$

sistema que puede integrarse por un método numérico partiendo de los valores de  $E$  y  $E_i$  para obtener el correspondiente valor de Hatta. El organigrama de cálculo y el programa en PASCAL correspondientes a este método se indican en el APÉNDICE II.

El método desarrollado en este APARTADO puede aplicarse sin admitir *a priori* la hipótesis de régimen de reacción rápida, evaluando los parámetros  $E$  y  $E_i$  mediante las ecuaciones

$$E = \frac{N_{O_2}}{k_1^0 [O_2]_i} \quad E_i - 1 = \frac{\left[ S_2O_4^{2-} \right]_b}{[O_2]_i}$$

donde, en esta última expresión, se ha supuesto que la relación de difusividades no varía apreciablemente de la unidad. La aplicación del Programa anteriormente comentado permite, a partir de estos datos, el cálculo numérico del número de Hatta.

#### 4.3.1. APLICACIÓN A LOS EXPERIMENTOS DE INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Los resultados obtenidos a partir de estos experimentos, aplicando el modelo cinético desarrollado anteriormente mediante el Programa de Cálculo que se describe en el APÉNDICE II de esta Memoria, se indican en las Tablas 4.27 a 4.33.

Donde, para evaluar el coeficiente de absorción física a las diferentes temperaturas se ha utilizado el valor determinado a 25 °C y la ecuación propuesta por Aiba *et al.* (1984), basada en la de Wilke y Chang,

$$k_1^0 \propto \frac{T}{\mu}$$

utilizando las viscosidades de disoluciones de NaOH, de concentración de sodio equivalente (Weast, 1980). Estos resultados prácticamente coinciden con los estimados mediante la ecuación APHA (1981)

$$k_1^0(T) = k_{1,20^\circ\text{C}}^0 (1,0224)^{T-20} \quad \text{con } T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

como se puede observar en la siguiente tabla.

**Tabla 4.26.** Coeficientes de absorción física.

T, °C	μ, cp	$k_1^0 \cdot 10^5$ , m/s	$k_1^0 \cdot 10^5$ (APHA), m/s
20	1,355	5,68	5,77
25	1,204	6,50	6,50
30	1,078	7,38	7,32
35	0,973	8,32	8,24
40	0,883	9,31	9,28
45	0,806	10,36	10,45

**Tabla 4.27**

T= 20 °C		[NaOH] <sub>0</sub> = 1,0 M		Oxígeno puro
$N_{O_2} \cdot 10^3$ , mol/m <sup>2</sup> s	E	$E_i - 1$	Ha	
0,872	21,95	251,6	23,42	
0,744	18,71	205,4	20,00	
0,639	16,05	157,9	17,28	
0,533	13,37	123,4	14,46	
0,456	11,43	93,3	12,47	
0,364	9,12	70,4	9,98	
0,286	7,16	50,4	7,87	
0,236	5,91	34,7	6,60	
0,172	4,30	24,7	4,77	
0,128	3,20	17,5	3,51	
0,094	2,35	10,4	2,58	

Tabla 4.28

T= 25 °C

[NaOH]<sub>0</sub> = 1,0 M

Oxígeno puro

Experimento A

$N_{O_2} \cdot 10^3, \text{ mol/m}^2\text{s}$	E	$E_i - 1$	Ha
1,044	24,65	262,93	26,44
0,833	19,62	198,02	21,11
0,722	16,98	150,30	18,45
0,592	13,90	110,41	15,24
0,453	10,62	78,27	11,70
0,333	7,80	53,83	8,61
0,278	6,51	41,63	7,22
0,156	3,65	17,25	4,10
0,111	2,60	11,17	2,88
0,089	2,08	8,12	2,28

Tabla 4.29

T= 25 °C

[NaOH]<sub>0</sub> = 1,0 M

Oxígeno puro

Experimento B

$N_{O_2} \cdot 10^3, \text{ mol/m}^2\text{s}$	E	$E_i - 1$	Ha
1,047	24,84	271,91	26,59
0,850	20,12	211,32	21,59
0,711	16,79	154,07	18,20
0,561	13,23	112,45	14,41
0,431	10,16	84,77	11,05
0,214	5,03	32,63	5,53
0,172	4,04	23,45	4,46
0,139	3,27	14,28	3,68
0,089	2,02	8,16	2,20
0,069	1,62	7,11	1,71





Tabla 4.33

$T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	$[\text{NaOH}]_0 = 1,0 \text{ M}$	Oxígeno puro	
$N_{\text{O}_2} \cdot 10^3, \text{ mol/m}^2\text{s}$	E	$E_i - 1$	Ha
1,781	32,51	304,6	35,27
1,231	22,35	216,1	24,14
0,778	14,02	104,0	15,48
0,572	10,29	68,2	11,46
0,408	7,33	41,9	8,25
0,258	4,63	21,4	5,28

En estas Tablas se observa que los valores de Hatta calculados son algo superiores a los de E, como se puede apreciar en la Figura 4.6, y, por tanto, se comete un cierto error en el cálculo de la constante cinética al admitir régimen de reacción rápida.

En efecto, de la Figura 4.6 se deduce

$$\begin{aligned} \text{Ha} &= 1,072 E \\ r^2 &= 0,9998 \end{aligned} \quad (4.82)$$

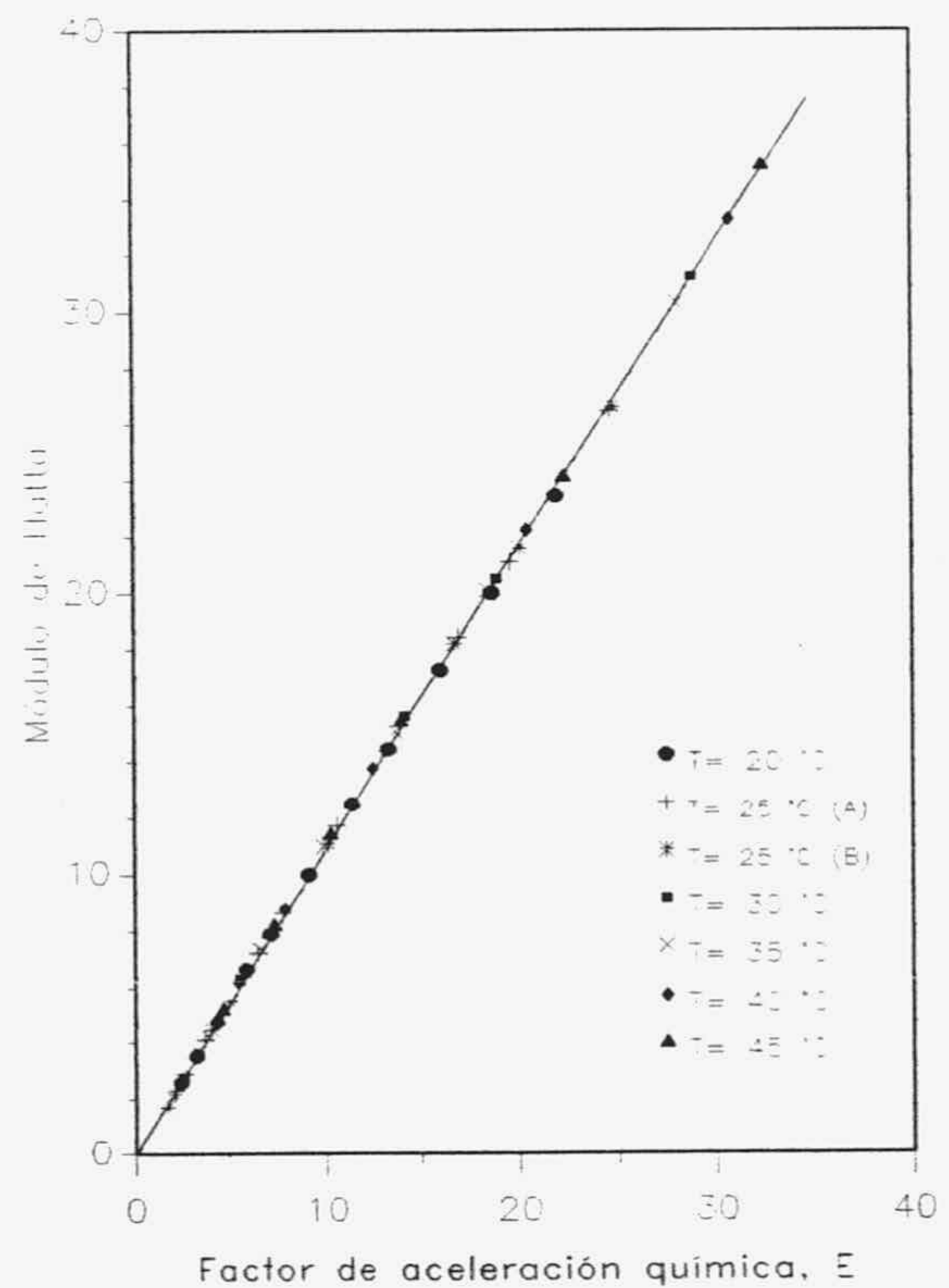
es decir,

$$\sqrt{\frac{2 k c_{Bb}^{1,5} D_A}{(k_1^0)^2 c_{Ai}}} = 1,072 \frac{N_A}{k_1^0 c_{Ai}}$$

$$k = 1,149 \frac{N_A^2}{2 D_A c_{Bb}^{1,5} c_{Ai}} \quad (4.83)$$

que permite determinar  $k$  sin el error introducido por la aproximación de régimen de reacción rápida y que puede considerarse válida hasta  $\text{Ha} = 2$ .

Figura 4.6



Este resultado indica que la verdadera constante cinética puede obtenerse multiplicando la ecuación (4.49) por 1,149:

$$k = 8,47 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{4495}{T}\right), \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1} \quad (4.84)$$

para disoluciones 1 M de NaOH, y

$$k = 1,149 (0,135) = 0,155 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$$

para la temperatura de 25 °C y únicamente con la concentración de hidróxido sódico necesaria para mantener constante el pH.

Sin embargo, el que se cumpla siempre la ecuación (4.82), como se observa en la Figura 4.6, significa que para su aplicación práctica puede admitirse, sin error, que la reacción transcurre en el régimen de reacción rápida, puesto que los valores de **Ha** y **E** están relacionados por una constante.

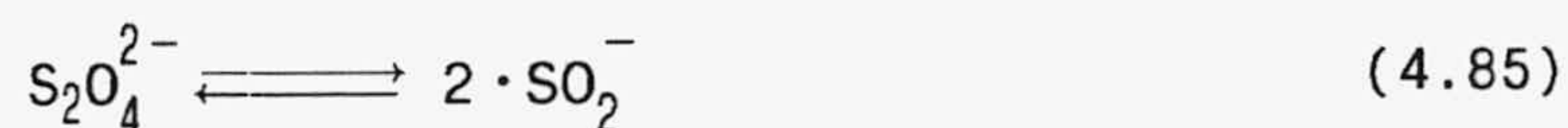
#### 4.3.2. ECUACIÓN CINÉTICA Y MECANISMO.

De acuerdo con los resultados experimentales previos de nuestro Grupo y los obtenidos en esta investigación, la oxidación de ditionito sódico por oxígeno molecular a pH superior a 8, temperaturas de 20 a 45 °C y presiones parciales de oxígeno entre 0,20 y 1 atm, se ajusta a una ecuación cinética de la forma

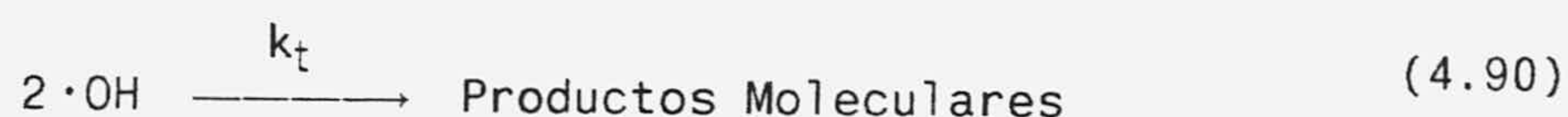
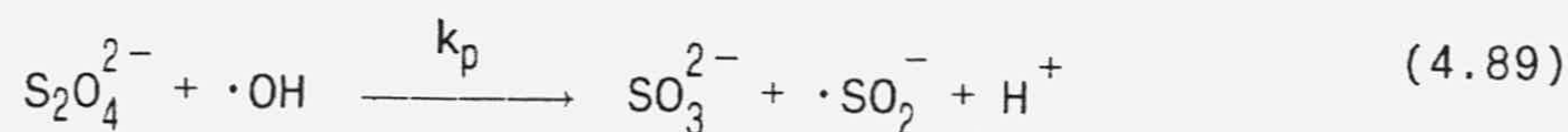
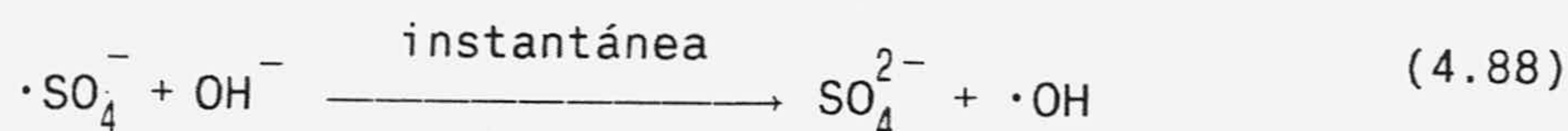
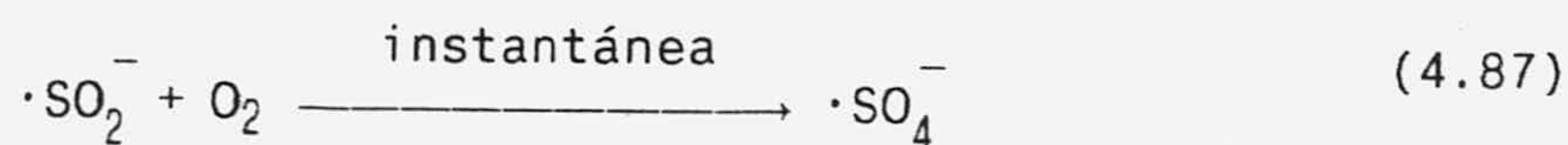
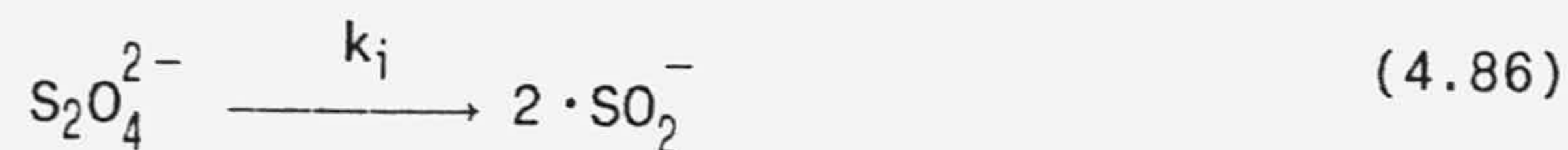
$$r = k \left[ \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \right]^{1,5}$$

que indica orden 0 respecto al oxígeno y 1,5 respecto al ditionito.

Estudios de resonancia de espín electrónico han demostrado la presencia de radicales  $\cdot\text{SO}_2$  en las disoluciones alcalinas de ditionito sódico (Greenwood y Earnshaw, 1984), lo que sugiere la existencia, en la disolución, del equilibrio



Este equilibrio permite proponer, para la reacción considerada, el siguiente mecanismo en cadena a través de radicales libres



Teniendo en cuenta que, al considerar instantáneas las etapas (4.87) y (4.88), la mayor parte de los radicales presentes en el medio serán  $\cdot \text{OH}$ , por lo que es lógica la forma de la etapa de terminación, (4.90).

Aplicando la aproximación de estado estacionario para los intermedios, se obtiene

$$[\cdot \text{OH}] = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \left[ \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \right]^{1/2} \quad (4.91)$$

Por tanto, la velocidad global del proceso, que para la aproximación de cadena larga corresponde a la de la etapa de propagación -(4.89)-, vendrá dada por

$$r = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \left[ \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \right]^{3/2} \quad (4.92)$$

que explica la ecuación cinética obtenida.

#### 4.4. APLICACIÓN A LA MEDIDA DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO.

Como se ha visto en el APARTADO anterior, puede admitirse que la oxidación de ditionito sódico en disolución alcalina con oxígeno molecular transcurre en el régimen de reacción rápida en un amplio intervalo de concentraciones de ditionito, siempre que ésta sea superior al valor límite calculado al igualar a 2 el módulo de Hatta.

Por lo que se puede concluir que este sistema es útil para la medida de áreas interfaciales en contactores gas-líquido.

Además, el sulfito formado según la reacción (4.35) puede oxidarse a sulfato en presencia de trazas metálicas, inevitables en los contactores industriales, siguiendo la reacción (4.36). Y, si este proceso transcurre en el régimen hidrodinámico, el caudal volumétrico de absorción de oxígeno, según la ecuación (4.32), vendría dado por

$$N_A a = k_1^0 a \left( [O_2]_i - [O_2]_b \right) \quad (4.93)$$

que permitiría la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en las mismas condiciones y, por tanto, del coeficiente individual de transferencia de oxígeno correspondiente a la fase líquida utilizando el área interfacial calculada anteriormente.

##### 4.4.1. EXPERIMENTOS CON OXÍGENO PURO.

###### **Determinación de áreas interfaciales.**

Los resultados obtenidos al aplicar este método al biorreactor descrito en el APARTADO 3.2.2. de esta Memoria cargado con el medio de fermentación de Burk con  $NH_4Cl$  como fuente de nitrógeno y acetato sódico como fuente de carbono se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8, en las que se representan frente al tiempo, la concentración de poder reductor de la disolución, el tanto por uno respecto a la saturación por oxígeno en el seno de la fase líquida y el consumo de base para mantener constante el pH al valor deseado por  $m^3$  de disolución. En dichas Figuras se observan claramente las dos etapas del proceso. Los datos correspondientes se muestran en las Tablas 4.34 y 4.35 en las que se indican las condiciones de operación.





Tabla 4.35 (cont.)

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	[O <sub>2</sub> ] <sub>b</sub> /[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>
13800	--	195,5	0,205
14400	--	187,9	0,467
15000	--	172,7	0,288
15600	--	163,8	0,223
16200	--	156,2	0,595
16800	--	147,3	0,525
17400	--	138,4	0,707
18000	--	132,1	0,639
18600	--	128,2	0,735

Durante la primera etapa, que dura aproximadamente 50 minutos, la concentración de equivalentes reductores disminuye rápidamente con el tiempo y la concentración de oxígeno en el seno de la fase líquida es cero, observándose un consumo de base apreciable. En la segunda etapa, la velocidad de disminución de poder reductor es prácticamente constante y ya existe una concentración de oxígeno medible en el seno de la fase líquida, al mismo tiempo que se ha detenido por completo la adición de base.

Figura 4.7

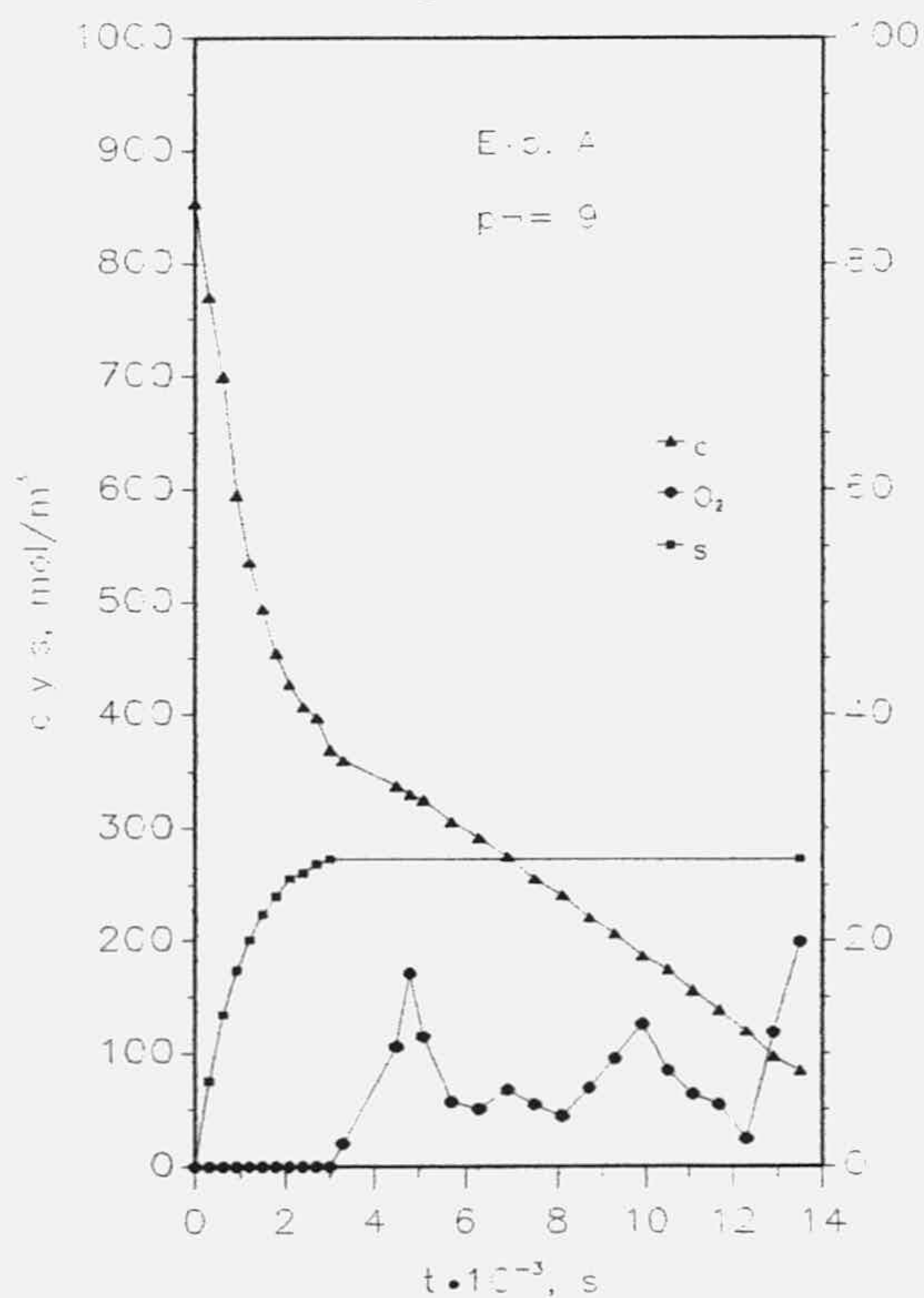
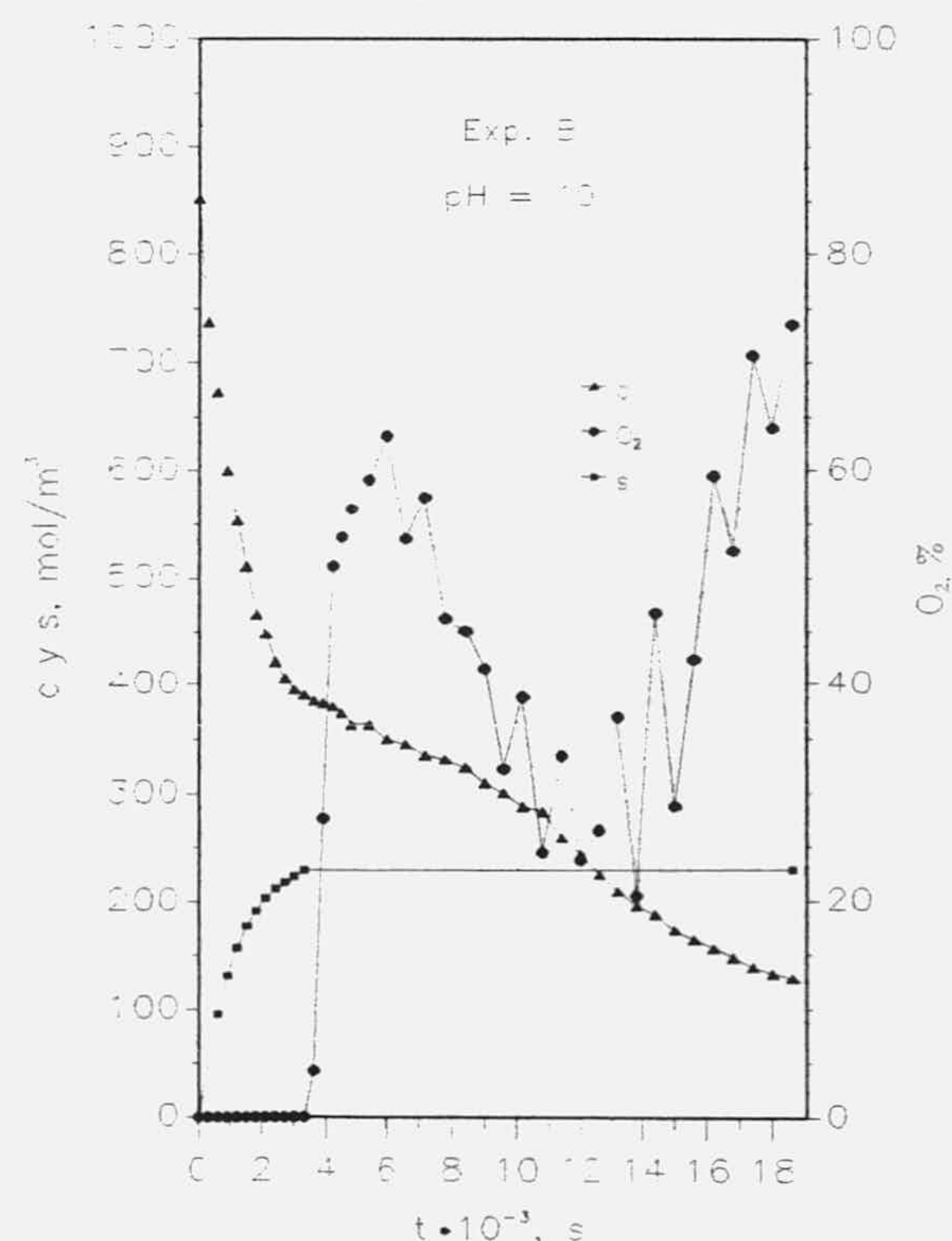


Figura 4.8





El diferente comportamiento con respecto a la concentración de oxígeno durante la segunda etapa de los dos experimentos realizados, Figuras 4.7 y 4.8, pone de manifiesto la influencia del pH sobre la reacción de oxidación del sulfito a sulfato o de las diferentes trazas de catalizadores existentes en ambas cargas y, por tanto, la sensibilidad ya comentada de esta reacción. Sin embargo, la existencia de una concentración de oxígeno apreciable en el seno de la fase líquida indica que el proceso transcurre en el régimen hidrodinámico y, por tanto, la cinética de esta reacción no influye sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno determinado.

Con los datos de las Tablas 4.34 y 4.35 se pueden obtener los valores correspondientes a las concentraciones de ditionito y sulfito de la fase líquida, con los que se pueden determinar las difusividades y solubilidades del oxígeno en cada instante del proceso, Tablas 4.36 y 4.37.

Tabla 4.36

Oxígeno puro		pH= 9		T= 30 °C	
Agitación: 250 rpm		Aireación: 0,5 v/v/min			
t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>	
0	120,99	63,6	2,31	0,835	
300	100,23	84,3	2,30	0,823	
600	75,12	109,4	2,28	0,808	
900	56,52	128,0	2,27	0,798	
1200	41,64	142,9	2,27	0,790	
1500	31,10	153,5	2,26	0,784	
1800	21,18	163,4	2,25	0,779	
2100	14,36	170,2	2,25	0,775	
2400	9,40	175,2	2,25	0,772	
2700	6,92	177,6	2,25	0,771	
3000	0,00	184,6	2,24	0,767	
3300	--	179,6	2,23	0,767	
4500	--	168,4	2,23	0,765	
4800	--	164,7	2,23	0,765	
5100	--	162,2	2,23	0,764	
5700	--	152,6	2,23	0,763	
6300	--	145,5	2,23	0,762	
6900	--	137,4	2,23	0,761	
7500	--	127,8	2,23	0,760	
8100	--	120,4	2,23	0,759	
8700	--	110,5	2,23	0,757	
9300	--	103,0	2,23	0,756	
9900	--	93,1	2,23	0,755	
10500	--	86,9	2,23	0,754	
11100	--	77,6	2,23	0,753	
11700	--	68,9	2,23	0,752	
12300	--	59,6	2,23	0,750	
12900	--	48,4	2,23	0,749	
13500	--	42,3	2,23	0,748	



Tabla 4.37 (cont.)

t, s	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$[SO_3^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$D_{O_2} \cdot 10^9$ , m <sup>2</sup> /s	$[O_2]_i$ , mol/m <sup>3</sup>
13200	--	104,8	2,22	0,743
13800	--	97,8	2,22	0,742
14400	--	94,0	2,22	0,741
15000	--	86,3	2,22	0,740
15600	--	81,9	2,22	0,740
16200	--	78,1	2,21	0,739
16800	--	73,6	2,21	0,739
17400	--	69,2	2,21	0,738
18000	--	66,0	2,21	0,738
18600	--	64,1	2,21	0,737

Si durante la primera etapa tiene lugar exclusivamente la reacción (4.35), el caudal volumétrico de oxígeno, la velocidad de adición de base y las velocidades de desaparición de ditionito y poder reductor deberán estar relacionados por la ecuación (4.37). Y, por tanto, las concentraciones de poder reductor y base añadida deben seguir la ecuación (4.38). Para confirmar esta relación, en las Figuras 4.9 y 4.10, se representa la concentración de poder reductor frente a la base añadida.

Figuras en las que se observa el buen ajuste de los resultados experimentales a lo previsto; obteniéndose para los dos experimentos realizados los valores que se indican en la Tabla 4.38.

Tabla 4.38

Experimento	Pendiente	$r^2$
A	-1,99	0,995
B	-2,01	0,998

Figura 4.9

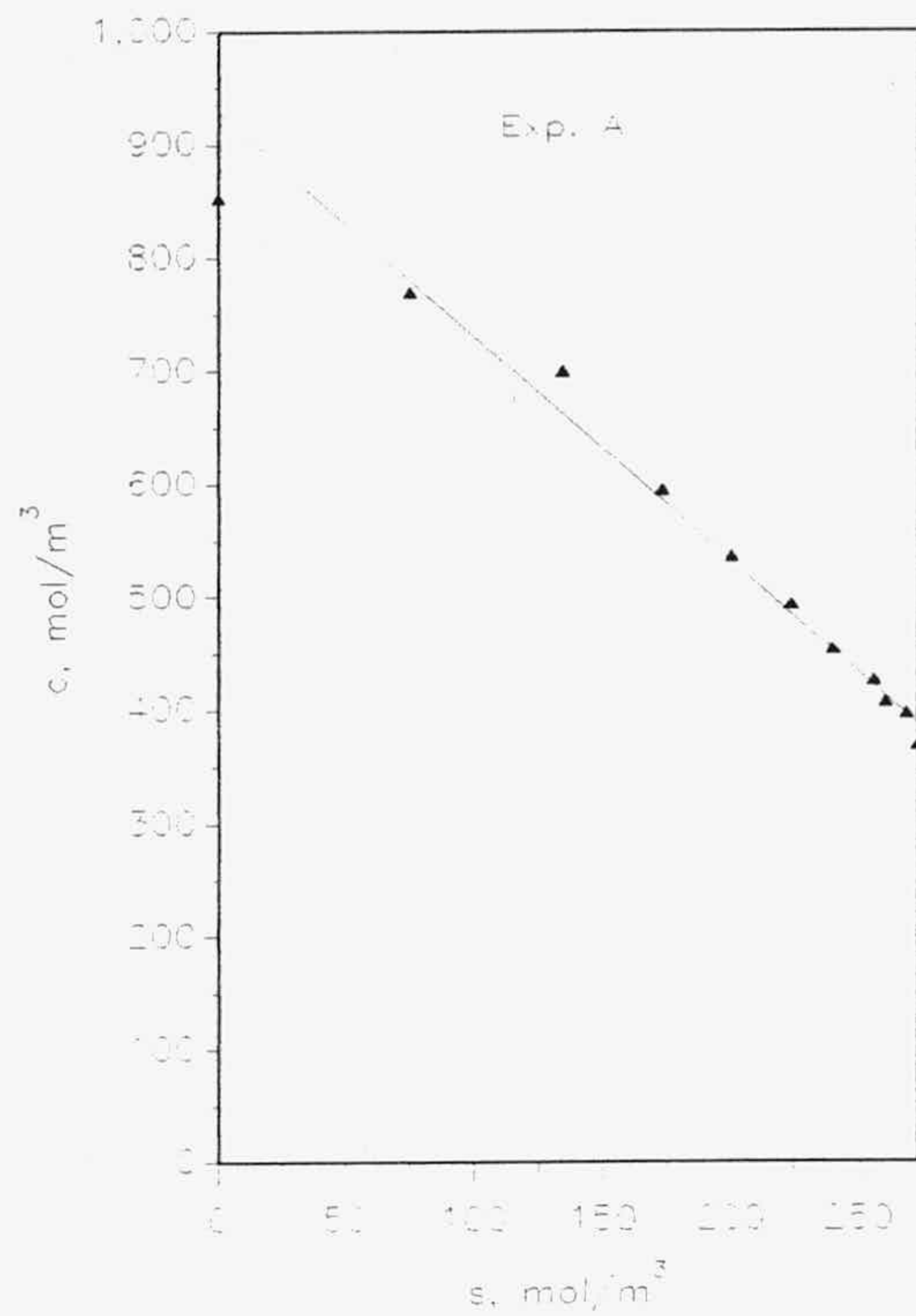
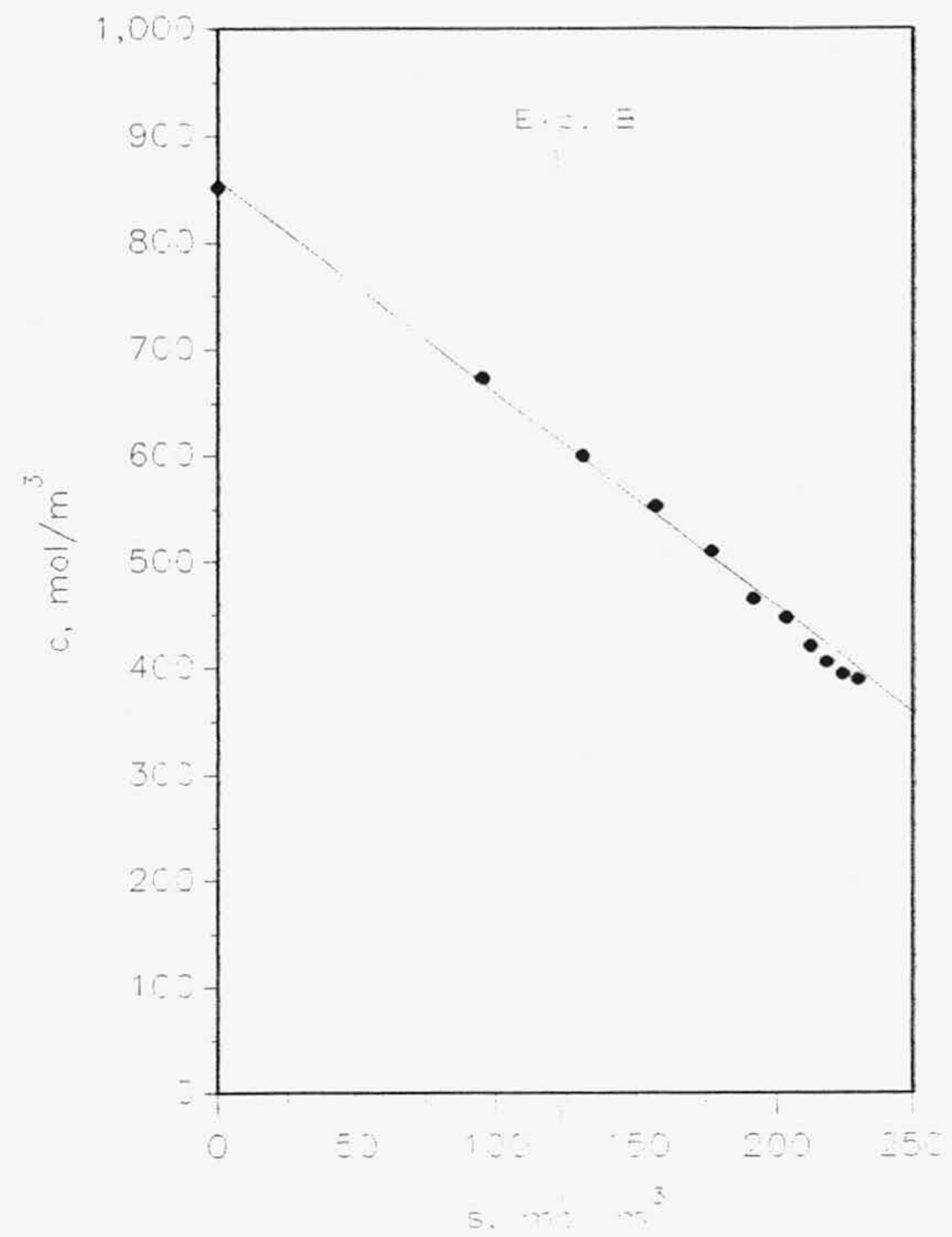


Figura 4.10



Si durante esta primera etapa la absorción tiene lugar en el régimen de reacción rápida sería aplicable la ecuación (4.42), obteniéndose los valores que se muestran en las Tablas 4.39 y 4.40.

Tabla 4.39

Oxígeno puro pH= 9 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

$t, s$	$[S_2O_4^{2-}], mol/m^3$	$[SO_3^{2-}], mol/m^3$	$IA, (mol s/m)^{0,5}$
0	120,99	63,6	0,0000
300	100,23	84,3	0,0131
600	75,12	109,4	0,0261
900	56,52	128,0	0,0389
1200	41,64	142,9	0,0517
1500	31,10	153,5	0,0643
1800	21,18	163,4	0,0769
2100	14,36	170,2	0,0895
2400	9,40	175,2	0,1020
2700	6,91	177,6	0,1145
3000	0,00	184,6	0,1269

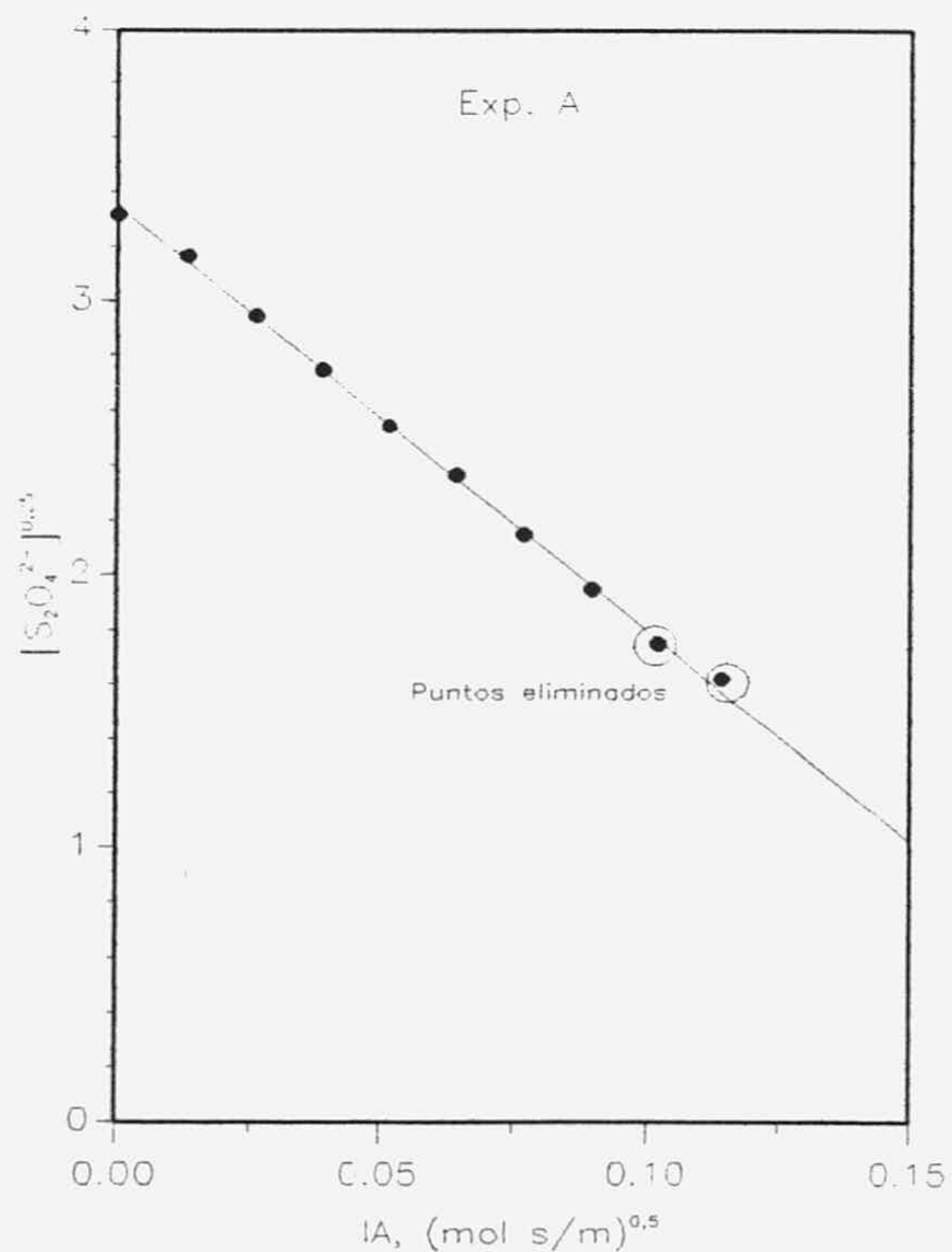
**Tabla 4.40**

Oxígeno puro pH= 10 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

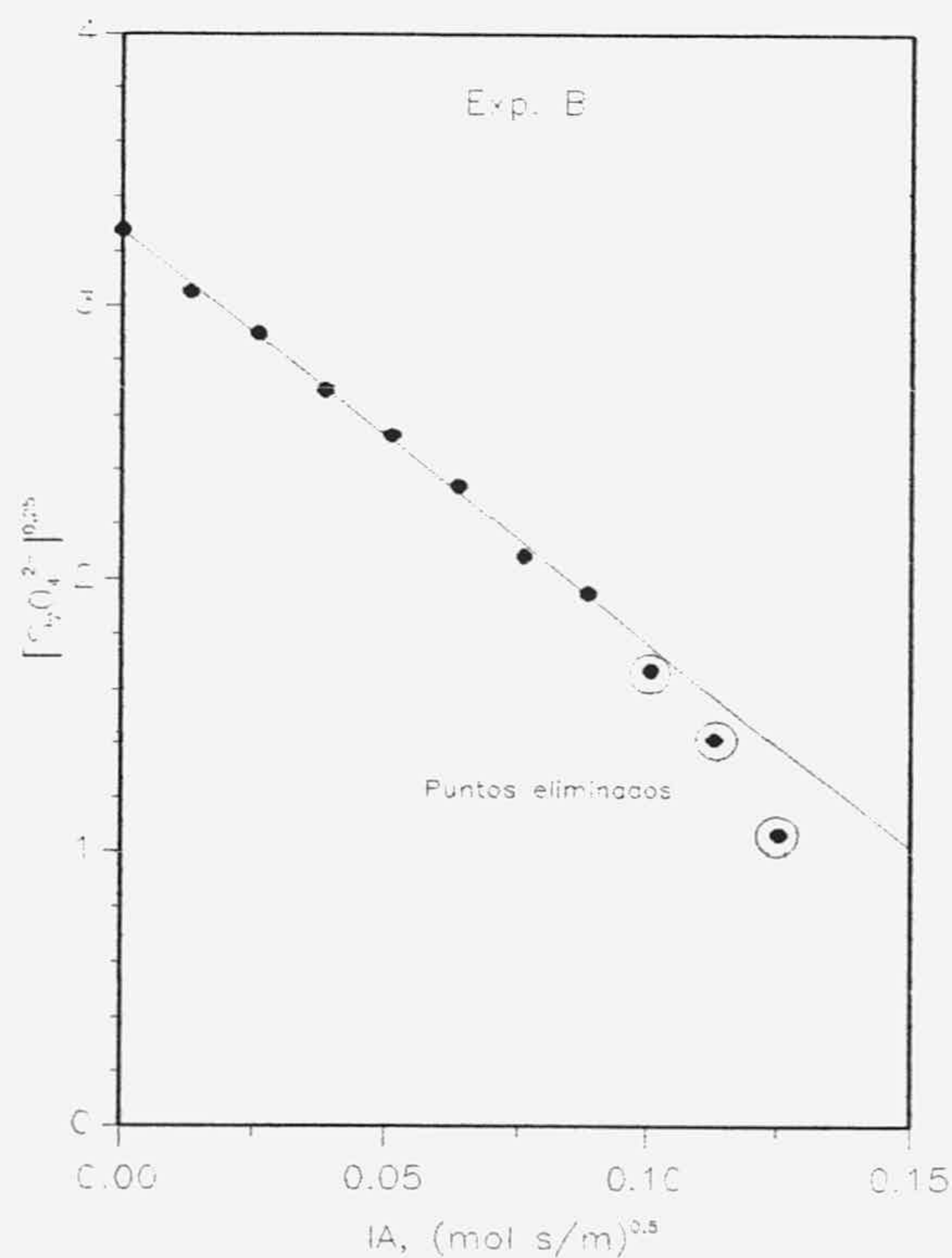
t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
0	115,55	79,4	0,0000
300	86,89	108,0	0,0129
600	70,82	124,1	0,0257
900	52,54	142,4	0,0383
1200	40,79	154,1	0,0509
1500	30,13	164,8	0,0634
1800	18,92	176,0	0,0759
2100	14,48	180,4	0,0883
2400	7,81	187,1	0,1007
2700	4,00	190,9	0,1130
3000	1,27	196,3	0,1253
3300	0,00	194,9	0,1377

Al representar los resultados obtenidos en la forma que sugiere la ecuación (4.42), Figuras 4.11 y 4.12, se observa un ajuste aceptable.

**Figura 4.11**



**Figura 4.12**



Para la determinación del área interfacial específica se han utilizado las condiciones de régimen de reacción rápida, ecuaciones (4.44) y (4.45) -tomando en esta última el criterio de que la relación estequiométrica sea superior a cinco veces  $Ha$ -.

Para el cálculo de Hatta es preciso conocer  $k_1^0$  que se determina en la segunda etapa, a partir del valor de  $a$  calculado en la primera, por lo que se ha seguido un método iterativo para la eliminación de los puntos experimentales en los que  $Ha < 2$ . Por regresión lineal de los datos representados en las Figuras 4.11 y 4.12 se obtienen los resultados que se indican en la Tabla 4.41. Donde también se muestran los valores del área interfacial calculados de las pendientes anteriormente determinadas, una vez conocido el valor de la constante cinética. El valor de  $k$  utilizado ha sido el determinado previamente, admitiendo régimen de reacción rápida a 25 °C:  $0,135 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$ , corregido por la influencia de la temperatura con la energía de activación aparente determinada también previamente de 37 kJ/mol, con lo que ha resultado:

$$(k_{ap})_{30 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,173 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1} \quad (4.94)$$

Tabla 4.41

Experimento	Pendiente	$r^2$	$a, \text{ m}^{-1}$
A	-15,5	0,999	105
B	-15,1	0,997	103

#### Determinación del coeficiente volumétrico.

Durante la segunda etapa, en la que se produce la oxidación del sulfito, reacción (4.36), debe cumplirse

$$N_{O_2} a = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{dc}{dt} \quad (4.95)$$

al mismo tiempo que se detiene por completo el consumo de base, ya que a los pHs de trabajo, muy superiores al  $pK_2$  del ácido sulfuroso -6,91-, el ion bisulfito se encuentra totalmente dissociado.

De las ecuaciones (4.93) y (4.95) se deduce

$$-\frac{dc}{dt} = 4 k_1^0 a \left( [O_2]_i - [O_2]_b \right)$$

que separando variables e integrando

$$c = c_1 - 4 k_1^0 a \int_{t_1}^t \left( [O_2]_i - [O_2]_b \right) dt \quad (4.96)$$

donde el punto inicial ( $t_1, c_1$ ) corresponde al momento en que se ha detenido por completo la adición de base. Como la composición de la fase líquida varía según la reacción (4.36), se siguen produciendo pequeños cambios en la concentración de oxígeno en la interfase. Tanto estas variaciones como las oscilaciones de la concentración de oxígeno en el seno de la fase líquida medidas por el electrodo se tienen en cuenta al evaluar la integral del segundo miembro, **IB**, Tablas 4.42 y 4.43.

Tabla 4.42

Oxígeno puro		pH= 9	T= 30 °C
Agitación: 250 rpm		Aireación: 0,5 v/v/min	
t, s	$[SO_3^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	IB, mol s/m <sup>3</sup>	
3000	184,6	0	
3300	179,6	227	
4500	168,4	1116	
4800	164,7	1328	
5100	162,2	1525	
5700	152,6	1931	
6300	145,5	2363	
6900	137,4	2797	
7500	127,8	3222	
8100	120,4	3653	
8700	110,5	4088	
9300	103,0	4511	
9900	93,1	4921	
10500	86,9	5317	
11100	77,6	5731	
11700	68,9	6154	
12300	59,6	6580	
12900	48,4	7019	
13500	42,3	7415	



**Tabla 4.43**

Oxígeno puro		pH= 10	T= 30 °C
Agitación: 250 rpm			Aireación: 0,5 v/v/min
t, s	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IB, mol s/m <sup>3</sup>	
3300	194,9	0	
3600	192,4	222	
3900	191,1	412	
4200	189,8	549	
4500	186,7	656	
4800	181,6	758	
5300	181,6	949	
6000	175,2	1124	
6600	172,7	1312	
7200	167,6	1513	
7800	165,7	1730	
8400	161,9	1974	
9000	154,9	2230	
9600	150,5	2513	
10200	144,1	2803	
10800	141,6	3109	
11400	129,5	3428	
12000	121,9	3747	
12600	112,4	4081	
13200	104,8	4385	
13800	97,8	4703	
14400	94,0	4998	
15000	86,3	5275	
15600	81,9	5605	
16200	78,1	5868	
16800	73,6	6063	
17400	69,2	6233	
18000	66,0	6378	
18600	64,1	6516	

En las Figuras 4.13 y 4.14 se representan los valores correspondientes a la segunda etapa de acuerdo con la ecuación (4.96), observándose un buen ajuste.

Figura 4.13

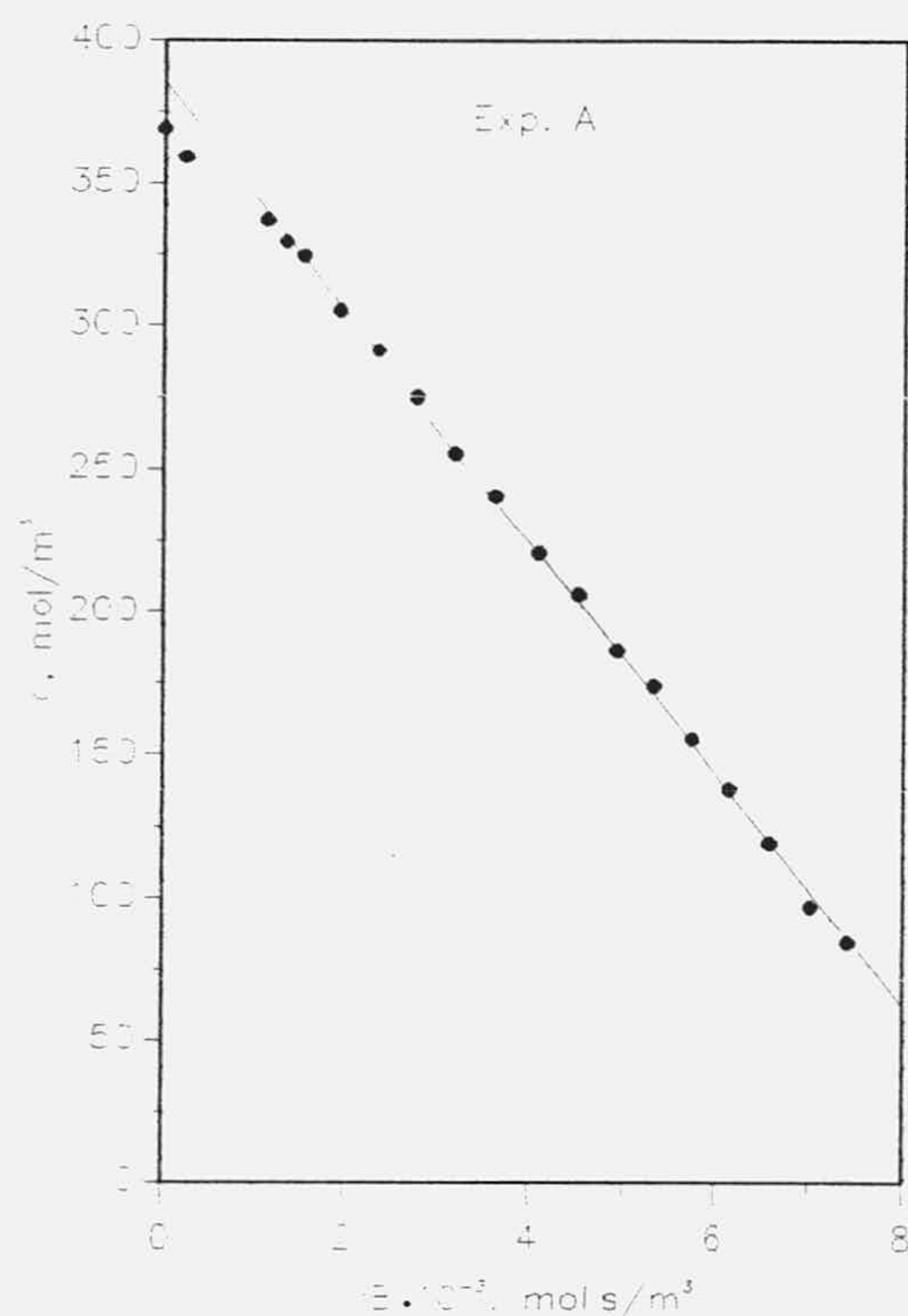
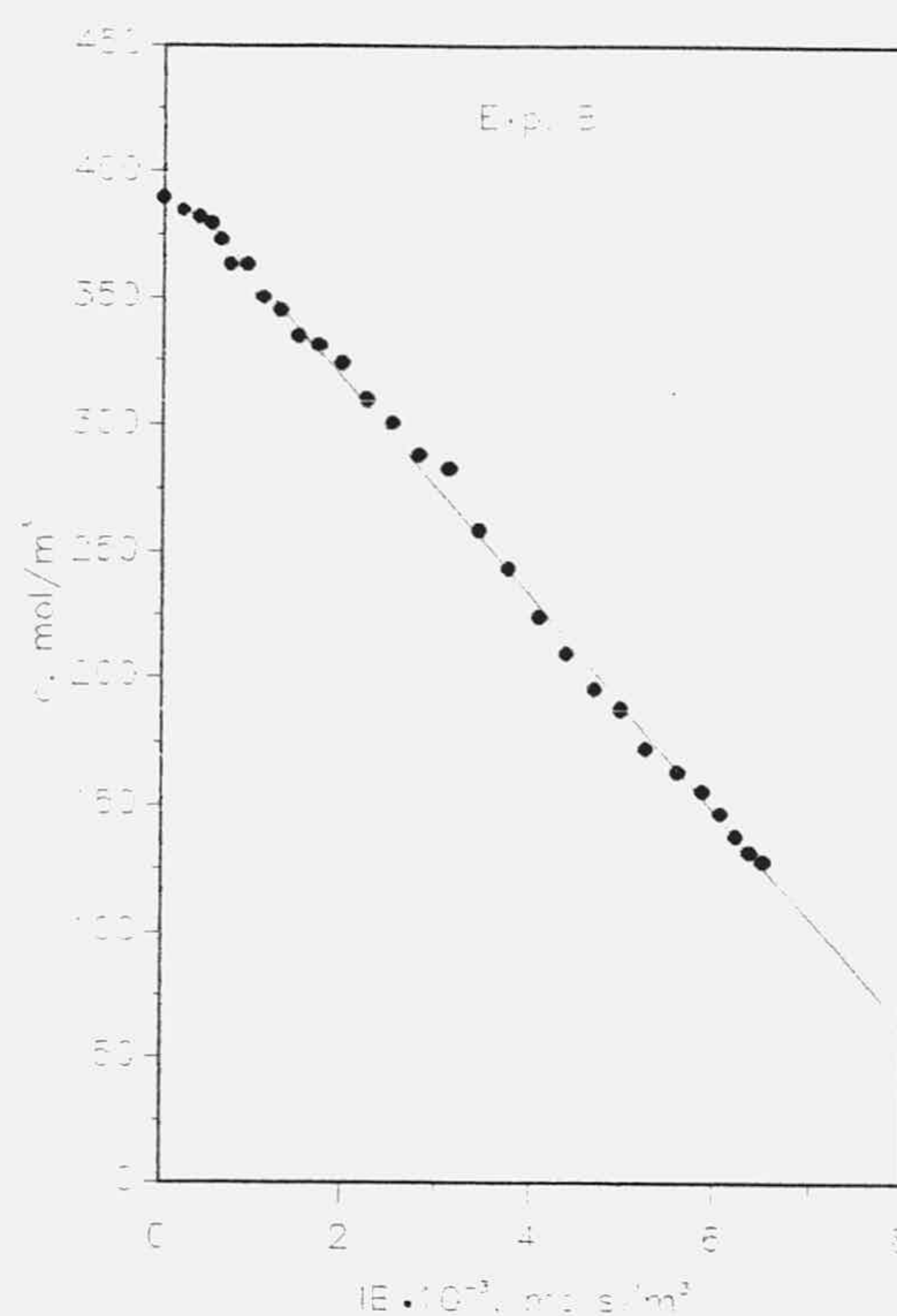


Figura 4.14



Por regresión lineal, se obtienen los valores que se indican en la Tabla 4.44. Donde también se muestran los valores del coeficiente individual de transferencia de materia para la fase líquida, admitiendo para esta segunda etapa el área interfacial específica calculada en la primera.

Tabla 4.44

Experimento	$k_1^0$ a, $s^{-1}$	$r^2$	$k_1^0$ , m/s
A	0,0101	0,999	$0,96 \cdot 10^{-4}$
B	0,0106	0,998	$1,03 \cdot 10^{-4}$

#### 4.4.2. APLICABILIDAD DEL MÉTODO.

Para delimitar el rango de aplicación del método propuesto, se ha de estudiar el intervalo de las diferentes variables implicadas en el que se observan las condiciones que determinan que la absorción tenga lugar en el régimen de reacción rápida, ecuaciones (4.44) y (4.45).

Por tanto, al sustituir los valores de difusividad y solubilidad del oxígeno en agua pura y el calculado para la constante cinética cuando se suministra únicamente la base suficiente para mantener el pH constante,  $0,135 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$ , a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en las ecuaciones (4.46) y (4.45); se obtendrían las siguientes expresiones

$$Ha = \sqrt{4,47 \cdot 10^{-10} \frac{[S_2O_4^{2-}]^{1,5}}{(k_1^0)^2}} \quad (4.97)$$

$$Ha \ll \frac{[S_2O_4^{2-}]_b}{1,146} \quad (4.98)$$

que al compararlas, como se ha reseñado anteriormente, se concluye que, por encima de un valor límite para la concentración de ditionito (aquel que hace 2 el módulo de Hatta)

$$\left[ S_2O_4^{2-} \right]_{lim}^{\frac{1,5}{2}} = \frac{2}{\sqrt{4,47 \cdot 10^{-10}}} k_1^0 = 9,46 \cdot 10^4 k_1^0 \quad (4.99)$$

no existe límite superior para la concentración de ditionito; ya que, para un dispositivo experimental dado (y, por tanto, un valor de  $k_1^0$  determinado), al aumentar la concentración de ditionito, obviamente, se seguirá cumpliendo que **Ha** sea mayor que 2, aumentando éste con la potencia 0,75 (ecuación (4.97)), mientras que el factor de aceleración química lo hace con una potencia 1, por lo que la expresión (4.98) cada vez se cumplirá más ampliamente.

Por otro lado, el límite inferior de la concentración de ditionito, para una composición de la fase gaseosa y una temperatura dadas, se ve afectado por el valor del coeficiente individual de transferencia de oxígeno correspondiente a la fase líquida del reactor utilizado, ecuación (4.99), por lo que, considerando el rango de variación de esta magnitud dado por Charpentier (1981), se podrían obtener los valores límite de la concentración de ditionito en función de esta variable, resultados que se muestran en la Tabla 4.45.

Tabla 4.45

Tipo de reactor	$k_1^0 \cdot 10^4$ , m/s	$[S_2O_4^{2-}]_{lim}$ , mol/m <sup>3</sup>
Columnas de relleno		
Contracorriente	0,4-2	6-50
Cocorriente	0,4-6	6-218
Columnas de platos de burbujeo	1-5	20-171
Platos perforados	1-20	20-1086
Columnas de burbujeo	1-4	20-127
Columnas de burbujeo de relleno	1-4	20-127
Reactores tubulares		
Horizontales y serpentines	1-10	20-431
Verticales	2-5	50-171
Columnas de pulverización	0,7-1,5	12-34
Reactores de burbujeo mecánicamente agitados	0,3-4	4-127
Eyectores sumergidos y de inmersión	0,15-0,5	1,5-8
Hidrociclones	10-30	431-1865
Venturi	5-10	171-431

Teniendo en cuenta la ecuación (4.42) y una vez fijada una concentración inicial de ditionito, se podría obtener cómo varía la duración del proceso en función del área interfacial específica. Así, con un valor inicial de 0,5 M de  $S_2O_4^{2-}$  se obtienen los tiempos que se presentan en la Tabla 4.46.

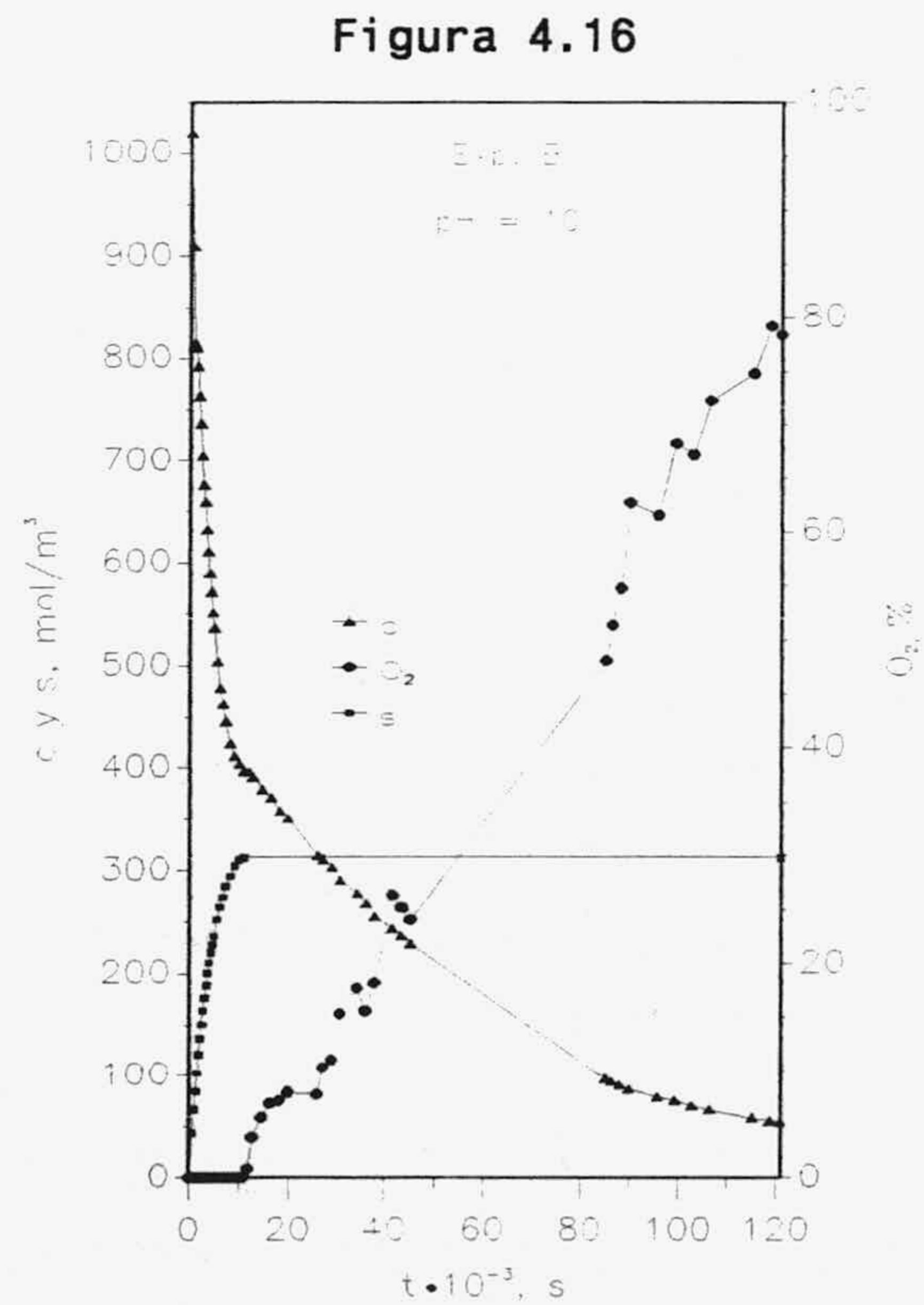
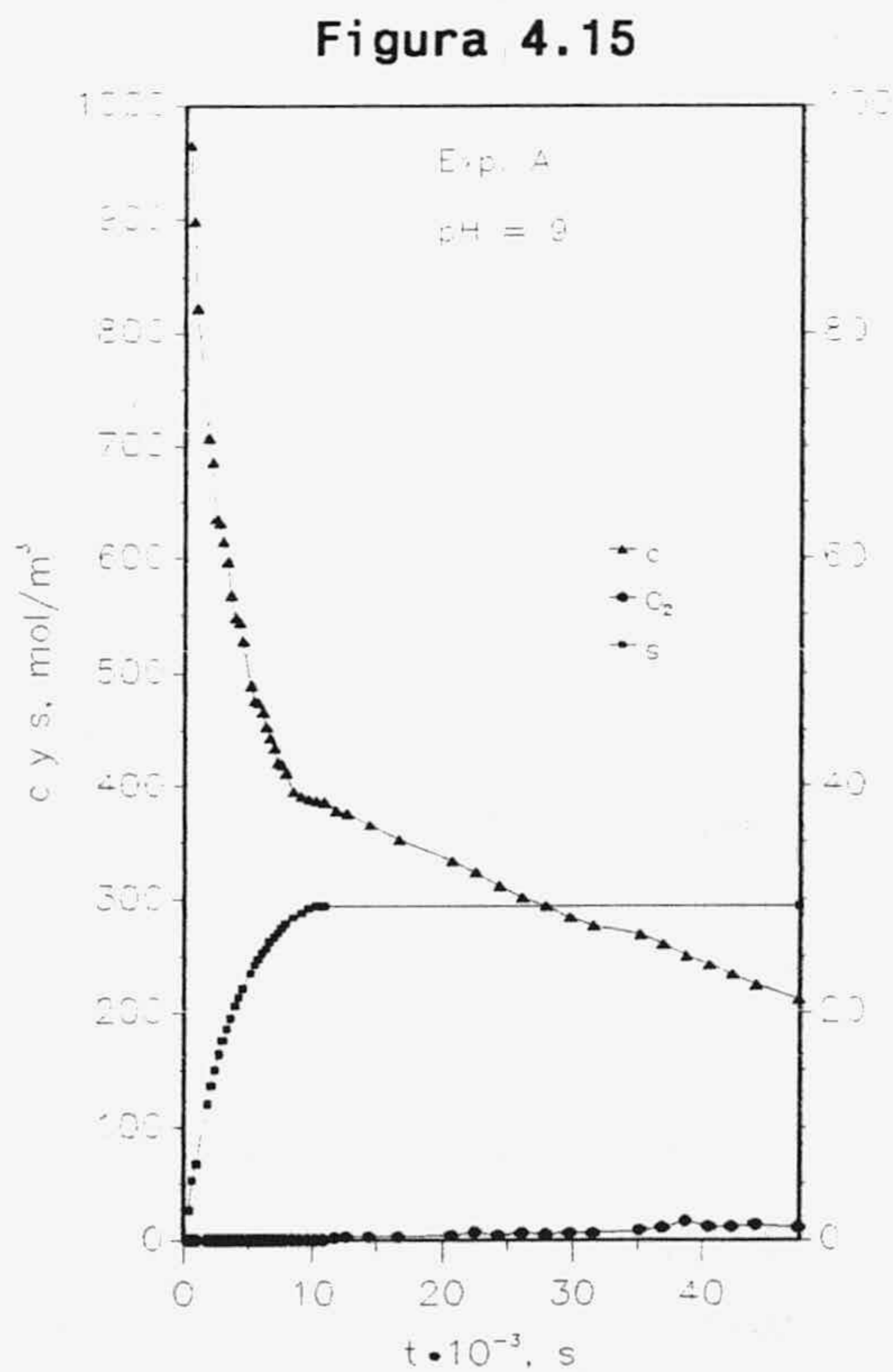
Tabla 4.46

Tipo de reactor	$a$ , m <sup>-1</sup>	$t$ , min
Columnas de relleno		
Contracorriente	10-350	1152-33
Cocorriente	10-1700	1152-7
Columnas de platos de burbujeo	100-400	115-29
Platos perforados	100-200	115-58
Columnas de burbujeo	50-600	230-19
Columnas de burbujeo de relleno	50-300	230-38
Reactores tubulares		
Horizontales y serpentines	50-700	230-16
Verticales	100-2000	115-9
Columnas de pulverización	10-100	1152-115
Reactores de burbujeo mecánicamente agitados	100-2000	115-9
Eyectores sumergidos y de inmersión	20-120	576-96
Hidrociclones	20-50	576-230
Reactor-eyector	100-2000	115-9
Venturi	160-2500	72-5

Particular importancia tienen los resultados alcanzados con altas áreas interfaciales específicas, caso con el que nos vamos a enfrentar en los reactores de gran tamaño, para las que se obtienen unos tiempos de proceso muy pequeños, que podrían limitar su utilización práctica.

#### 4.4.3. EXPERIMENTOS CON AIRE.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, y como disminuir la temperatura no parece una opción aceptable, ya que se ha tomado como referencia la temperatura ambiente, la posibilidad de actuación más viable es cambiar la composición de la fase gaseosa. Por ello, se realizaron dos experimentos con aire, Figuras 4.15 y 4.16, en el fermentador cargado con medio de Burk adicionado con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y acetato sódico. Alcanzándose los valores recogidos en las Tablas 4.47 y 4.48.



Se observa en las Figuras indicadas que el comportamiento de la concentración de oxígeno durante la segunda etapa es semejante al observado con oxígeno puro, lo que indica que la oxidación de sulfito a sulfato es más rápida a pH = 9,0.

Tabla 4.47

Aire  
 Agitación: 250 rpm  
 pH= 9  
 T= 30 °C  
 Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	[O <sub>2</sub> ] <sub>b</sub> /[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>
300	26,7	966	0,000
600	53,1	898	0,000
900	67,3	822	0,000
1800	121,1	708	0,000
2100	136,8	686	0,000
2400	150,6	636	0,000
2700	164,2	632	0,000
3000	175,9	615	0,000
3300	185,6	597	0,000
3600	195,3	568	0,000
3900	205,0	548	0,000
4200	212,6	544	0,000
4500	220,4	528	0,000
5100	233,7	490	0,000
5400	241,4	476	0,000
5700	247,2	471	0,000
6000	253,0	466	0,000
6300	257,0	453	0,000
6600	262,8	443	0,000
6900	266,7	434	0,000
7200	270,7	422	0,000
7500	274,6	420	0,000
7800	278,6	413	0,000
8400	284,4	395	0,000
9000	288,3	391	0,000
9600	292,3	389	0,000
10200	294,4	387	0,000
10800	294,5	386	0,000
11700	--	378	0,002
12600	--	376	0,003
14400	--	366	0,003
16620	--	353	0,003
20700	--	334	0,004



Tabla 4.48 (cont.)

t, s	s, Eq/m <sup>3</sup>	c, Eq/m <sup>3</sup>	[O <sub>2</sub> ] <sub>b</sub> /[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub>
5400	252,3	504	0,000
6000	264,3	479	0,000
6600	274,3	463	0,000
7200	284,4	446	0,000
8100	294,4	424	0,000
9000	304,4	411	0,000
9900	310,4	404	0,000
10800	312,4	397	0,000
11700	--	396	0,008
12600	--	391	0,038
14400	--	380	0,056
16200	--	371	0,069
18000	--	358	0,071
19800	--	350	0,079
25800	--	315	0,077
27000	--	311	0,103
28800	--	303	0,110
30600	--	291	0,153
34200	--	278	0,177
36000	--	268	0,156
37800	--	255	0,182
41400	--	244	0,263
43200	--	236	0,251
45000	--	229	0,240
85200	--	97	0,481
86400	--	94	0,514
88200	--	90	0,547
90000	--	86	0,627
95700	--	79	0,615
99300	--	75	0,683
102900	--	70	0,672
106500	--	66	0,722
115200	--	58	0,748
118800	--	56	0,792
120900	--	55	0,784



Estos datos determinan los valores para las concentraciones de ditionito y sulfito, y, por tanto, los de difusividad y solubilidad de oxígeno que se muestran en las Tablas 4.49 y 4.50. En el cálculo de esta última se ha utilizado la composición del aire (21% de oxígeno) admitiendo, de momento, que el cambio de composición de la fase gaseosa a su paso por el contactor es despreciable.

**Tabla 4.49**

Aire pH= 9 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>
300	144,92	48,1	2,31	0,176
600	128,09	64,9	2,30	0,174
900	109,04	84,0	2,29	0,172
1800	80,46	112,6	2,28	0,168
2100	75,08	117,9	2,27	0,168
2400	62,38	130,6	2,27	0,166
2700	61,43	131,6	2,27	0,166
3000	57,30	135,7	2,26	0,165
3300	52,86	140,2	2,26	0,165
3600	45,55	147,5	2,26	0,164
3900	40,48	152,5	2,25	0,164
4200	39,52	153,5	2,25	0,163
4500	35,40	157,6	2,25	0,163
5100	25,87	167,1	2,25	0,162
5400	22,57	170,4	2,24	0,162
5700	21,30	171,7	2,24	0,161
6000	20,03	173,0	2,24	0,161
6300	16,86	176,2	2,24	0,161
6600	14,32	178,7	2,24	0,161
6900	12,06	180,9	2,24	0,160
7200	8,89	184,1	2,24	0,160
7500	8,57	184,4	2,24	0,160
7800	6,67	186,3	2,24	0,160
8400	2,22	190,8	2,23	0,159
9000	1,27	191,7	2,23	0,159
9600	0,64	192,4	2,23	0,159
10200	0,31	192,7	2,23	0,159
10800	0,00	193,0	2,23	0,159

Tabla 4.49 (cont.)

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>
11700	--	189,2	2,22	0,159
12600	--	187,9	2,22	0,159
14400	--	182,9	2,22	0,159
16620	--	176,5	2,22	0,159
20700	--	167,0	2,22	0,158
22500	--	161,9	2,22	0,158
24300	--	156,2	2,22	0,158
26100	--	151,1	2,22	0,158
27900	--	147,3	2,22	0,158
29700	--	142,2	2,22	0,158
31500	--	138,4	2,22	0,157
35100	--	134,6	2,22	0,157
36900	--	130,2	2,22	0,157
38700	--	125,1	2,22	0,157
40500	--	120,6	2,22	0,157
42300	--	116,2	2,22	0,157
44100	--	111,7	2,22	0,157
47400	--	105,4	2,22	0,157

Tabla 4.50

Aire

pH= 10

T= 30 °C

Agitación: 250 rpm

Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>
0	155,61	43,1	2,31	0,176
600	128,06	70,7	2,30	0,172
900	104,38	94,3	2,28	0,169
1200	103,23	95,5	2,28	0,169
1500	98,79	99,9	2,28	0,169
1800	91,49	107,2	2,27	0,168
2100	84,82	113,9	2,27	0,167
2400	76,81	121,9	2,27	0,166
2700	69,71	129,0	2,26	0,165
3000	65,39	133,3	2,26	0,165
3300	58,73	140,0	2,26	0,164
3600	53,33	145,4	2,25	0,164
3900	48,06	150,7	2,25	0,163
4200	43,31	155,4	2,25	0,162
4500	38,35	160,4	2,25	0,162

Tabla 4.50 (cont.)

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>9</sup> , m <sup>2</sup> /s	[O <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> , mol/m <sup>3</sup>
4800	34,86	163,9	2,24	0,161
5400	26,73	172,0	2,24	0,161
6000	20,38	178,3	2,24	0,160
6600	16,38	182,3	2,23	0,159
7200	12,25	186,5	2,23	0,159
8100	6,67	192,1	2,23	0,158
9000	3,49	195,2	2,23	0,158
9900	1,59	197,1	2,23	0,158
10800	0,00	198,7	2,23	0,158
11700	--	198,2	2,21	0,158
12600	--	195,5	2,21	0,158
14400	--	189,8	2,21	0,157
16200	--	185,4	2,21	0,157
18000	--	179,0	2,21	0,157
19800	--	175,2	2,21	0,157
25800	--	157,3	2,21	0,156
27000	--	155,4	2,21	0,156
28800	--	151,6	2,21	0,156
30600	--	145,3	2,21	0,156
34200	--	138,9	2,21	0,156
36000	--	134,1	2,21	0,156
37800	--	127,7	2,21	0,156
41400	--	122,0	2,21	0,155
43200	--	118,2	2,21	0,155
45000	--	114,4	2,21	0,155
85200	--	48,3	2,21	0,153
86400	--	47,0	2,21	0,153
88200	--	45,1	2,21	0,153
90000	--	43,2	2,21	0,153
95700	--	39,4	2,21	0,153
99300	--	37,5	2,21	0,153
102900	--	34,9	2,21	0,153
106500	--	33,0	2,21	0,153
115200	--	29,2	2,21	0,153
118800	--	27,9	2,21	0,153
120900	--	27,3	2,21	0,153

Valores que, por la aplicación de la ecuación (4.42) en la primera etapa, determinan los resultados de las Tablas 4.51 y 4.52.

Tabla 4.51

Aire pH= 9 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>
300	144,92	48,1	0,0000
600	128,09	64,9	0,0060
900	109,04	84,0	0,0120
1800	80,46	112,6	0,0297
2100	75,08	117,9	0,0356
2400	62,38	130,6	0,0414
2700	61,43	131,6	0,0472
3000	57,30	135,7	0,0531
3300	52,86	140,2	0,0589
3600	45,55	147,5	0,0646
3900	40,48	152,5	0,0704
4200	39,52	153,5	0,0762
4500	35,40	157,6	0,0819
5100	25,87	167,1	0,0934
5400	22,57	170,4	0,0991
5700	21,30	171,7	0,1048
6000	20,03	173,0	0,1105
6300	16,86	176,2	0,1162
6600	14,32	178,7	0,1219
6900	12,06	180,9	0,1276
7200	8,89	184,1	0,1333
7500	8,57	184,4	0,1390
7800	6,67	186,3	0,1446
8400	2,22	190,8	0,1560
9000	1,27	191,7	0,1673
9600	0,64	192,4	0,1786
10200	0,32	192,7	0,1899
10800	0,00	193,0	0,2012

**Tabla 4.52**

Aire		pH= 10		T= 30 °C
Agitación: 250 rpm		Aireación: 0,5 v/v/min		
t, s	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IA, (mol s/m) <sup>0,5</sup>	
0	155,61	43,1	0,0000	
600	128,06	70,7	0,0120	
900	104,38	94,3	0,0179	
1200	103,23	95,5	0,0238	
1500	98,79	99,9	0,0297	
1800	91,49	107,2	0,0356	
2100	84,82	113,9	0,0415	
2400	76,81	121,9	0,0473	
2700	69,71	129,0	0,0531	
3000	65,39	133,3	0,0589	
3300	58,73	140,0	0,0647	
3600	53,33	145,4	0,0705	
3900	48,06	150,7	0,0762	
4200	43,31	155,4	0,0819	
4500	38,35	160,4	0,0877	
4800	34,86	163,9	0,0934	
5400	26,73	172,0	0,1048	
6000	20,38	178,3	0,1161	
6600	16,38	182,3	0,1275	
7200	12,25	186,5	0,1388	
8100	6,67	192,1	0,1557	
9000	3,49	195,2	0,1726	
9900	1,59	197,1	0,1895	
10800	0,00	198,7	0,2064	

Al representar estos valores en la forma que sugiere la ecuación (4.42) se obtienen las Figuras 4.17 y 4.18.

Figura 4.17

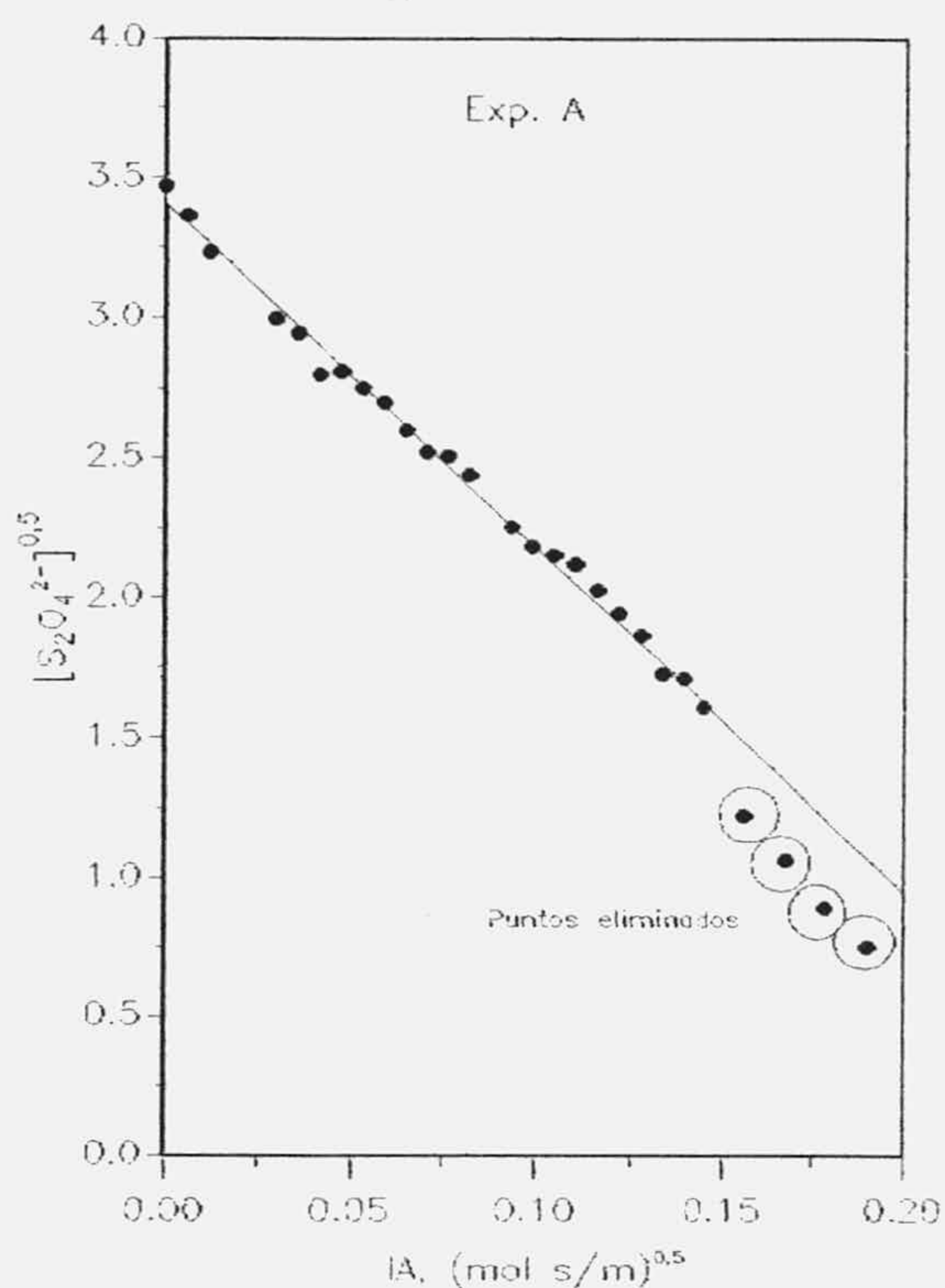
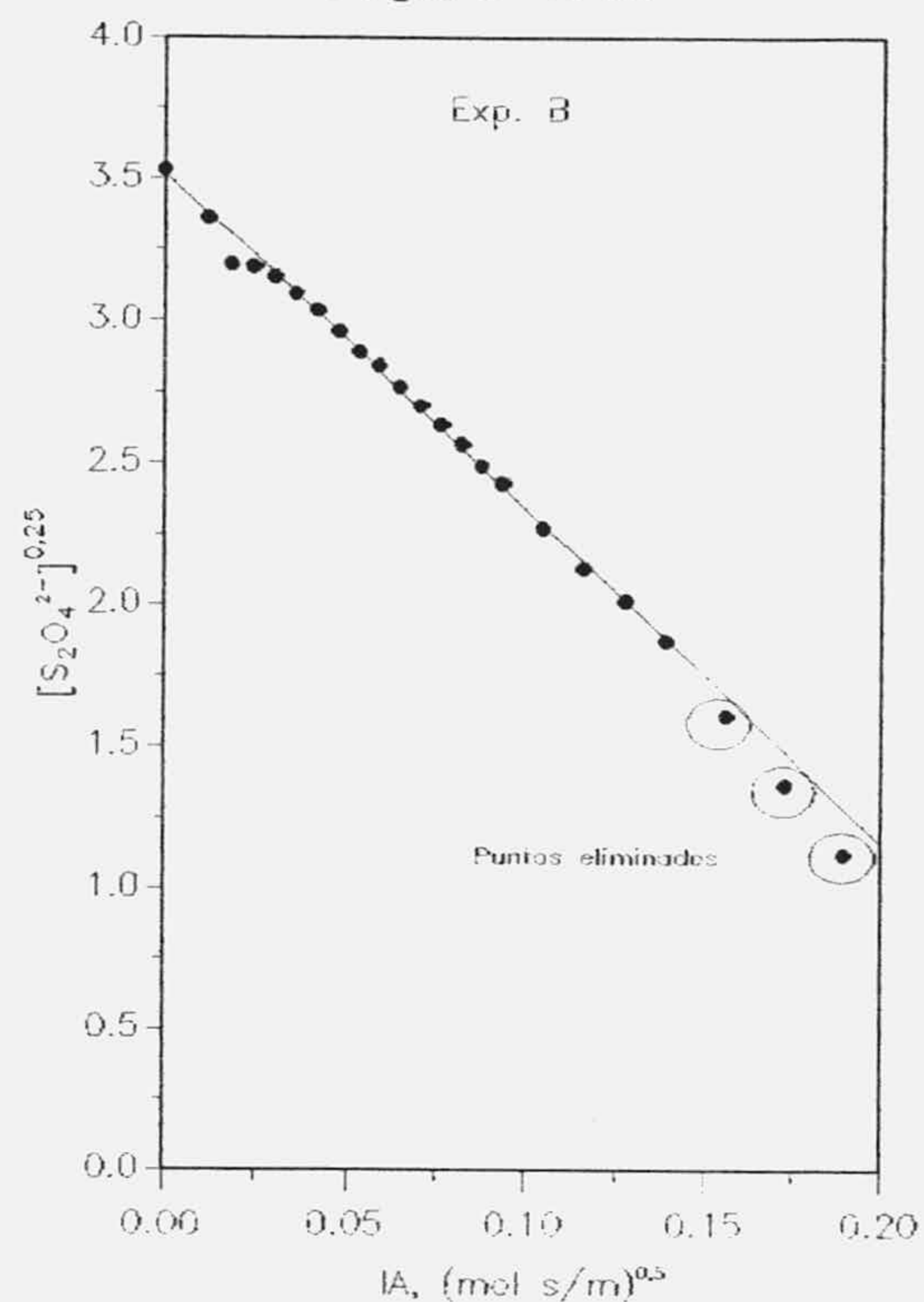


Figura 4.18



Por regresión lineal de los valores que cumplen las condiciones de reacción rápida, ecuaciones (4.44) y (4.45), se calcula la pendiente de estas rectas y, por tanto, los valores del área interfacial específica, conocido el valor de la constante cinética, que se muestran en la Tabla 4.53.

Tabla 4.53

Experimento	Pendiente	$r^2$	$a, m^{-1}$
A	-12,2	0,996	83,1
B	-11,8	0,999	80,0

Mientras que, tras la aplicación de la ecuación (4.96) a los valores recogidos para la segunda etapa se obtienen los resultados que se muestran en las Tablas 4.54 y 4.55.

**Tabla 4.54**

Aire pH= 9 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IB, mol s/m <sup>3</sup>
10800	193,0	0
11700	189,2	143
12600	187,9	286
14400	182,9	571
16620	176,5	922
20700	167,0	1566
22500	161,9	1849
24300	156,2	2132
26100	151,1	2415
27900	147,3	2697
29700	142,2	2979
31500	138,4	3261
35100	134,6	3824
36900	130,2	4104
38700	125,1	4383
40500	120,6	4661
42300	116,2	4941
44100	111,7	5219
47400	105,4	5729

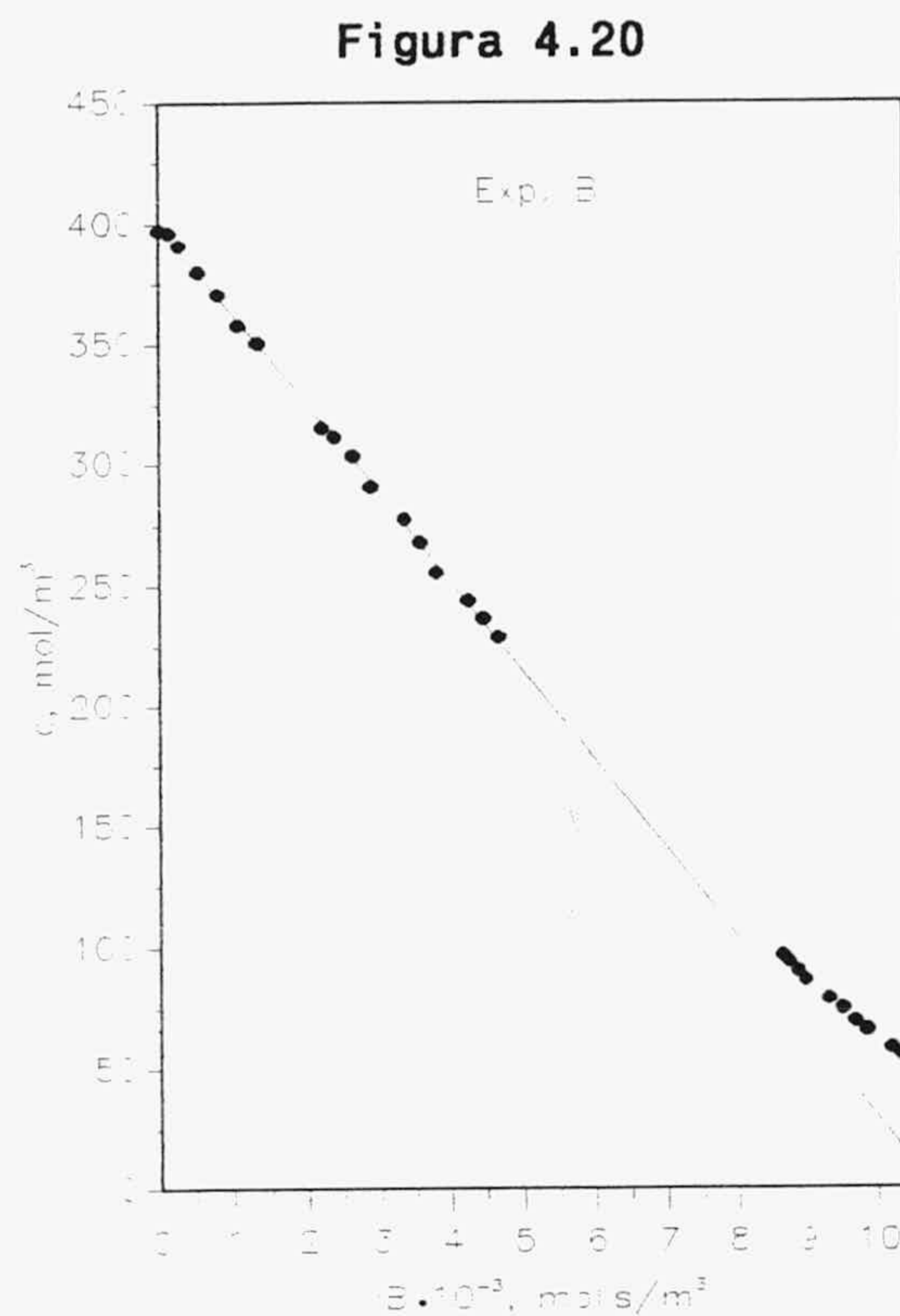
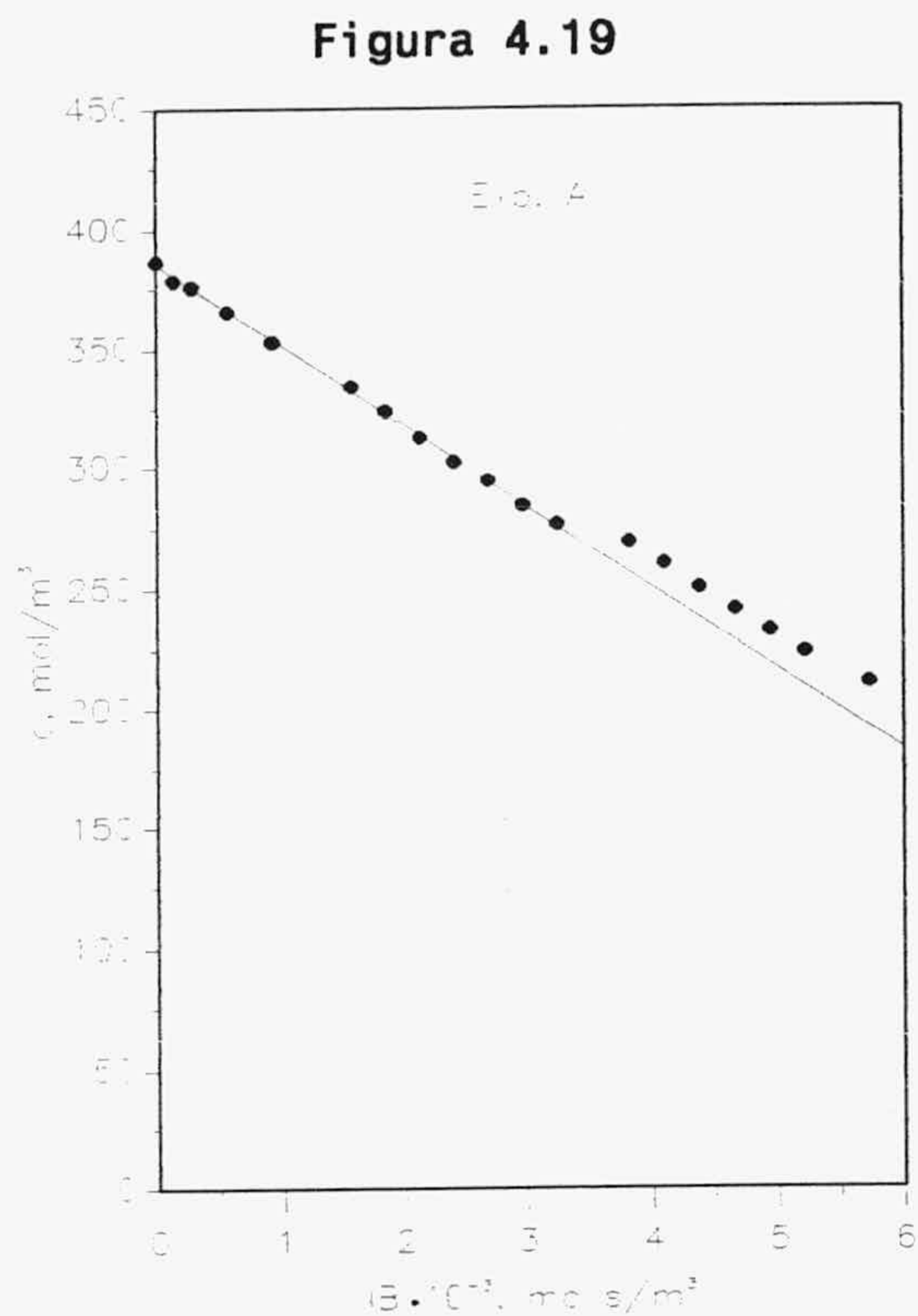
Tabla 4.55

Aire pH= 10 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	[SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], mol/m <sup>3</sup>	IB mol s/m <sup>3</sup>
10800	198,7	0
11700	198,2	141
12600	195,5	280
14400	189,8	550
16200	185,4	815
18000	179,0	1078
19800	175,2	1340
25800	157,3	2206
27000	155,4	2377
28800	151,6	2629
30600	145,3	2873
34200	138,9	3342
36000	134,1	3576
37800	127,7	3809
41400	122,0	4244
43200	118,2	4452
45000	114,4	4663
85200	48,3	8634
86400	47,0	8727
88200	45,1	8856
90000	43,2	8970
95700	39,4	9301
99300	37,5	9495
102900	34,9	9673
106500	33,0	9839
115200	29,2	10192
118800	27,9	10319
120900	27,3	10387



Por regresión lineal de estos datos, Figuras 4.19 y 4.20, se obtienen los valores del coeficiente de transferencia de materia para la fase líquida, admitiendo el área interfacial calculada en la primera etapa, que se muestran en la Tabla 4.56.



**Tabla 4.56**

Experimento	$k_1^0 a, s^{-1}$	$r^2$	$k_1^0, m/s$
A	0,00843	0,9992	$1,02 \cdot 10^{-4}$
B	0,00926	0,9989	$1,15 \cdot 10^{-4}$

Puede observarse, en los resultados comentados, que la utilización de aire ha permitido, como era de esperar, alargar de manera apreciable la duración de la primera etapa del proceso, sin embargo, los valores obtenidos para  $a$  y para  $k_1^0 a$ , que se comparan a continuación, son apreciablemente inferiores (un 21%, el área interfacial específica, y un 15%, el coeficiente volumétrico). Sin embargo, los valores de  $k_1^0$  son práctica-

mente iguales a los obtenidos en los experimentos con oxígeno, lo que indica que la razón de las diferencias está en el área interfacial.

Fase gaseosa	$a_m, m^{-1}$	$(k_l^0 a)_m, s^{-1}$
Oxígeno puro	104	0,0104
Aire	82	0,0088

Las razones de estas diferencias se discuten en el siguiente APARTADO.

#### 4.4.4. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA FASE GASEOSA.

Cuando se utiliza la absorción de oxígeno de una fase gaseosa por una disolución acuosa, en la que experimenta una reacción química irreversible en régimen hidrodinámico, de reacción rápida o intermedio entre ambos, para la medida de parámetros de transferencia de oxígeno en contactores gas-líquido, es necesario analizar cómo el método de medida puede alterar las magnitudes que se pretenden medir.

Esta alteración puede ser debida a dos causas:

- (a) La modificación de las propiedades de la fase líquida por los reactivos disueltos en la misma que pueden alterar la distribución de los tamaños de burbuja, las velocidades de ruptura y coalescencia de las mismas y el grado de turbulencia en las proximidades de la interfase gas-líquido.
- (b) La disminución del tamaño de las burbujas como consecuencia de la absorción.

Si bien la primera de estas causas puede ejercer una influencia muy importante sobre el área interfacial y, en menor grado, sobre el coeficiente de transferencia de materia correspondiente a la fase líquida, su análisis requiere un estudio experimental muy extenso, al que se está dedicando un gran esfuerzo en la actualidad, y, evidentemente, no es la causa de la diferencia observada en el APARTADO anterior, ya que, tanto en los experimentos con aire como con oxígeno puro, la composición de la fase líquida era la misma. No obstante, de acuerdo con la información

disponible en la actualidad, la fuerza iónica de las disoluciones utilizadas en nuestros experimentos indica que el sistema en estudio puede considerarse como no coalescente, Oolman y Blanch (1986).

La disminución del tamaño de las burbujas como consecuencia de la absorción se compensa, en parte, por la disminución de la carga hidrostática al ascender la burbuja en la fase líquida y su mayor influencia se observaría cuando la fase gaseosa está formada por oxígeno puro. En efecto, en este caso, un balance de oxígeno en una burbuja, supuesta esférica de diámetro  $d_B$ , conduce a

$$-\frac{d}{dt} \left( \frac{\pi}{6} d_B^3 \frac{P - P_V}{RT} \right) = \sqrt{2 k D_{O_2} \left[ S_2O_4^{2-} \right]_b^{1,5} \frac{P - P_V}{H_d}} \pi d_B^2 \quad (4.100)$$

Si se considera mezcla perfecta de la fase líquida y que, aunque se opere en discontinuo respecto a ésta, su cambio de composición (durante el tiempo de residencia de las burbujas) es despreciable y, además, se supone prácticamente constante  $(P - P_V)$ , la ecuación anterior se simplifica a

$$-\frac{dd_B}{dt} = 2 RT \sqrt{\frac{2 k D_{O_2} \left[ S_2O_4^{2-} \right]_b^{1,5}}{(P - P_V) H_d}} = \beta \quad (4.101)$$

que, por integración

$$d_B = d_{B_0} - \beta t \quad (4.102)$$

siendo  $d_{B_0}$  el diámetro inicial de la burbuja al formarse. La ecuación (4.102) indica que el diámetro de la burbuja disminuye linealmente con el tiempo.

La velocidad límite de ascenso de una burbuja en el seno de la fase líquida depende de las condiciones hidrodinámicas, de las propiedades físico-químicas de la fase líquida, de la interacción entre las burbujas y de la geometría del sistema; pero, en general, puede expresarse en la forma:

$$u = \alpha d_B^n \quad (4.103)$$

donde  $\alpha$  y  $n$  dependen de las variables anteriormente relacionadas.

El tiempo de residencia de la burbuja en la fase líquida dependerá de la altura,  $h_0$ , de la dispersión gas-líquido sobre el burbujeador y de la velocidad ascensional de la burbuja,  $u$ , de manera que

$$h_0 = \int_0^{t_r} u dt \quad (4.104)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.103) y (4.102) en (4.104)

$$h_0 = \int_0^{t_r} \alpha (d_{B_0} - \beta t)^n dt \quad (4.105)$$

que, por integración, conduce a

$$h_0 = \frac{\alpha}{\beta (n + 1)} \left[ d_{B_0}^{n+1} - (d_{B_0} - \beta t_r)^{n+1} \right] \quad (4.106)$$

ecuación que puede expresarse explícita en  $t_r$  en la forma:

$$t_r = \frac{d_{B_0}}{\beta} \left( 1 - \left[ 1 - (n + 1) \frac{\beta h_0}{\alpha d_{B_0}^{n+1}} \right]^{\frac{1}{n+1}} \right) \quad (4.107)$$

La contribución de la burbuja considerada al área interfacial vendrá dada por

$$a_B = \int_0^{t_r} \pi d_B^2 dt = \pi \int_0^{t_r} (d_{B_0} - \beta t)^2 dt \quad (4.108)$$

que, por integración, conduce a

$$a_B = \pi \left( d_{B_0}^2 t_r + \frac{\beta^2}{3} t_r^3 - \beta d_{B_0} t_r^2 \right) \quad (4.109)$$

sustituyendo la expresión obtenida para el tiempo de residencia en (4.109) y simplificando

$$a_B = \frac{\pi d_{B_0}^3}{3B} \left( 1 - \left[ 1 - (n+1) \frac{B h_0}{\alpha d_{B_0}^{n+1}} \right]^{\frac{3}{n+1}} \right) \quad (4.110)$$

Si no se produjera la absorción, la burbuja considerada no experimentaría disminución de tamaño y el valor sería:

$$a_B^* = \pi d_{B_0}^2 \frac{h_0}{\alpha d_{B_0}^n} = \frac{\pi h_0}{\alpha d_{B_0}^{n-2}} \quad (4.111)$$

por tanto, la fracción de la contribución de la burbuja al área interfacial con respecto al sistema, en ausencia de absorción, es:

$$f = \frac{a_B}{a_B^*} = \frac{\alpha d_{B_0}^{n+1}}{3B h_0} \left( 1 - \left[ 1 - (n+1) \frac{B h_0}{\alpha d_{B_0}^{n+1}} \right]^{\frac{3}{n+1}} \right) \quad (4.112)$$

En la ecuación (4.112) aparece un módulo adimensional que representa la relación entre el tiempo de residencia de la burbuja y el tiempo límite al que ésta desaparece que se deduce de la ecuación (4.102)

$$\gamma = \frac{\frac{h_0}{\alpha d_{B_0}^n}}{\frac{d_{B_0}}{B}} = \frac{B h_0}{\alpha d_{B_0}^{n+1}} \quad (4.113)$$

con lo que la ecuación (4.112) puede escribirse en la forma:

$$f = \frac{1}{3\gamma} \left( 1 - \left[ 1 - (n+1)\gamma \right]^{\frac{3}{n+1}} \right) \quad (4.114)$$

ecuación válida para

$$(n+1)\gamma \leq 1 \quad (4.115)$$

ya que, el caso contrario, indica que la burbuja desaparece en la fase líquida y la ecuación (4.114) se reduce a

$$f = \frac{1}{3\gamma} \quad (4.116)$$

como puede comprobarse, si al integrar la ecuación (4.108) se considera que la burbuja no sale de la fase líquida y se sustituye el límite superior por  $d_{B0}/B$ .

Es interesante considerar que, para burbujas pequeñas que se mueven en el régimen de Stokes,  $n = 2$ , la ecuación (4.114) se reduce a

$$f = \frac{1}{3\gamma} [1 - (1 - 3\gamma)] = 1$$

es decir, si la burbuja llega a salir de la fase líquida, su contribución al área interfacial es la misma que si no hubiera absorción, ya que la disminución de su tamaño se compensa exactamente con el aumento de su tiempo de residencia.

En el otro extremo, burbujas grandes que se mueven en el régimen de Newton,  $n = 0,5$ , la ecuación (4.114) se reduce a

$$f = \frac{1}{3\gamma} [1 - (1 - 1,5\gamma)^2] = 1 - 0,75\gamma$$

esta circunstancia se presenta para valores de  $\gamma$  muy pequeños, que hacen que  $f$  se desvíe poco de 1. En efecto, obsérvese que  $\gamma$  disminuye al aumentar el tamaño de burbuja y que el límite de  $f$ , cuando  $\gamma$  tiende a 0, es

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} f = \frac{\frac{3}{n+1} (n+1) [1 - (n+1)\gamma]^{\frac{3}{n+1} - 1}}{3} = 1$$

aplicando la regla de L'Hôpital.

Por tanto, son sólo las burbujas pequeñas que no llegan a salir

$$3\gamma > 1 \quad \gamma > \frac{1}{3} \quad f = \frac{1}{3\gamma} < 1$$

las que determinan la desviación entre el área interfacial medida y el área interfacial en ausencia de absorción.

El análisis realizado implica, como se ha indicado, despreciar el efecto de la variación de la carga hidrostática al ascender la burbuja en el seno de la fase líquida y debe tenerse presente que esta variación implica una dilatación de la burbuja que contrarresta, en parte, el efecto de la absorción.

Un análisis semejante de la absorción de un gas puro ha sido realizado por Linek y Mayrhoferová (1969).

Sin embargo, esta influencia tampoco puede explicar la diferencia observada, ya que afectaría más a los resultados obtenidos con oxígeno puro que han determinado los valores mayores del área interfacial y del coeficiente volumétrico.

Ahora bien, en la interpretación de los experimentos realizados con aire se ha supuesto que la composición de la fase gaseosa era la correspondiente al aire de entrada, hipótesis que debe comprobarse.

Para lo cual, en la primera etapa, puede determinarse el valor de la densidad de flujo volumétrico de oxígeno mediante la ecuación

$$N_{O_2} a = \frac{1}{2} \frac{ds}{dt}$$

evaluando la derivada que aparece en ella, mediante ajuste con splines cúbicas de los datos consumo de base-tiempo, que permite obtener los resultados que se indican en las Tablas 4.57 y 4.58, en las que se observa el buen ajuste de los datos conseguido por este procedimiento.

Tabla 4.57

Aire		pH= 9		T= 30 °C
Agitación: 250 rpm		Aireación: 0,5 v/v/min		
t, s	s, mol/m <sup>3</sup>	s <sub>cal</sub> , mol/m <sup>3</sup>	$\frac{ds}{dt}$ , mol/m <sup>3</sup> s	
0	0,0	0,0	0,10031	
300	26,7	27,4	0,08315	
600	53,1	50,3	0,07013	
900	67,3	69,9	0,06124	
1800	121,1	120,5	0,05349	
2100	136,8	136,2	0,05069	
2400	150,6	150,8	0,04679	
2700	164,2	164,2	0,04180	
3000	175,9	175,9	0,03677	
3300	185,6	186,3	0,03275	
3600	195,3	195,7	0,02974	
3900	205,0	204,3	0,02774	
4200	212,6	212,4	0,02659	
4500	220,4	220,2	0,02541	
5100	233,7	234,6	0,02248	
5400	241,4	241,1	0,02074	
5700	247,2	247,1	0,01902	
6000	253,0	252,5	0,01754	
6300	257,0	257,6	0,01628	
6600	262,8	262,3	0,01524	
6900	266,7	266,8	0,01439	
7200	270,7	270,9	0,01345	
7500	274,6	274,8	0,01236	
7800	278,6	278,3	0,01113	
8400	284,4	284,2	0,00842	
9000	288,3	288,6	0,00642	
9600	292,3	292,1	0,00520	
10200	294,4	294,5	0,00243	
10800	294,5	294,5	0,00000	



Tabla 4.58

Aire pH= 10 T= 30 °C  
 Agitación: 250 rpm Aireación: 0,5 v/v/min

t, s	s, mol/m <sup>3</sup>	s <sub>cal</sub> , mol/m <sup>3</sup>	$\frac{ds}{dt}$ , mol/m <sup>3</sup> s
0	0,0	0,0	0,07743
600	44,1	44,5	0,07074
900	66,1	65,1	0,06696
1200	84,1	84,6	0,06288
1500	102,1	102,8	0,05859
1800	120,2	119,8	0,05452
2100	136,2	135,6	0,05075
2400	150,2	150,3	0,04728
2700	164,2	164,0	0,04411
3000	176,2	176,8	0,04116
3300	188,2	188,7	0,03836
3600	200,3	199,8	0,03570
3900	210,3	210,1	0,03319
4200	220,3	219,7	0,03082
4500	228,2	228,6	0,02860
4800	236,3	236,9	0,02652
5400	252,3	251,7	0,02276
6000	264,3	264,3	0,01937
6600	274,3	274,9	0,01614
7200	284,4	283,7	0,01337
8100	294,4	294,7	0,01149
9000	304,4	304,3	0,00925
9900	310,4	310,4	0,00421
10800	312,4	312,4	0,00055

## Resultados e interpretación

---

Teniendo en cuenta el caudal de aire suministrado y las condiciones de operación

$$Q_{\text{aire}} = \frac{1}{60} \frac{710/760}{0,0082 \cdot 303} = 6,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

y, por tanto, el caudal molar de oxígeno a la entrada será

$$(Q_{O_2})_e = 0,21 (6,27 \cdot 10^{-4}) = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

y el valor correspondiente para la salida

$$(Q_{O_2})_s = 1,32 \cdot 10^{-4} - 0,002 (N_{O_2 a}), \text{ mol/s}$$

que permite determinar la fracción molar de oxígeno en el gas de salida:

$$y_{O_2 s} = \frac{(Q_{O_2})_s}{(Q_{O_2})_s + 0,79 (6,27 \cdot 10^{-4})}$$

despreciando la variación del caudal de nitrógeno a su paso por el contactor, dada su pequeña solubilidad y que no se consume en la fase líquida.

Estos cálculos permiten aplicar la hipótesis de mezcla perfecta de la fase gaseosa que, en principio, debería conducir a los mayores valores posibles del área interfacial específica, si ello significa utilizar una fuerza impulsora mínima:  $y_{O_2 s}$ .

Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 4.59 y 4.60.

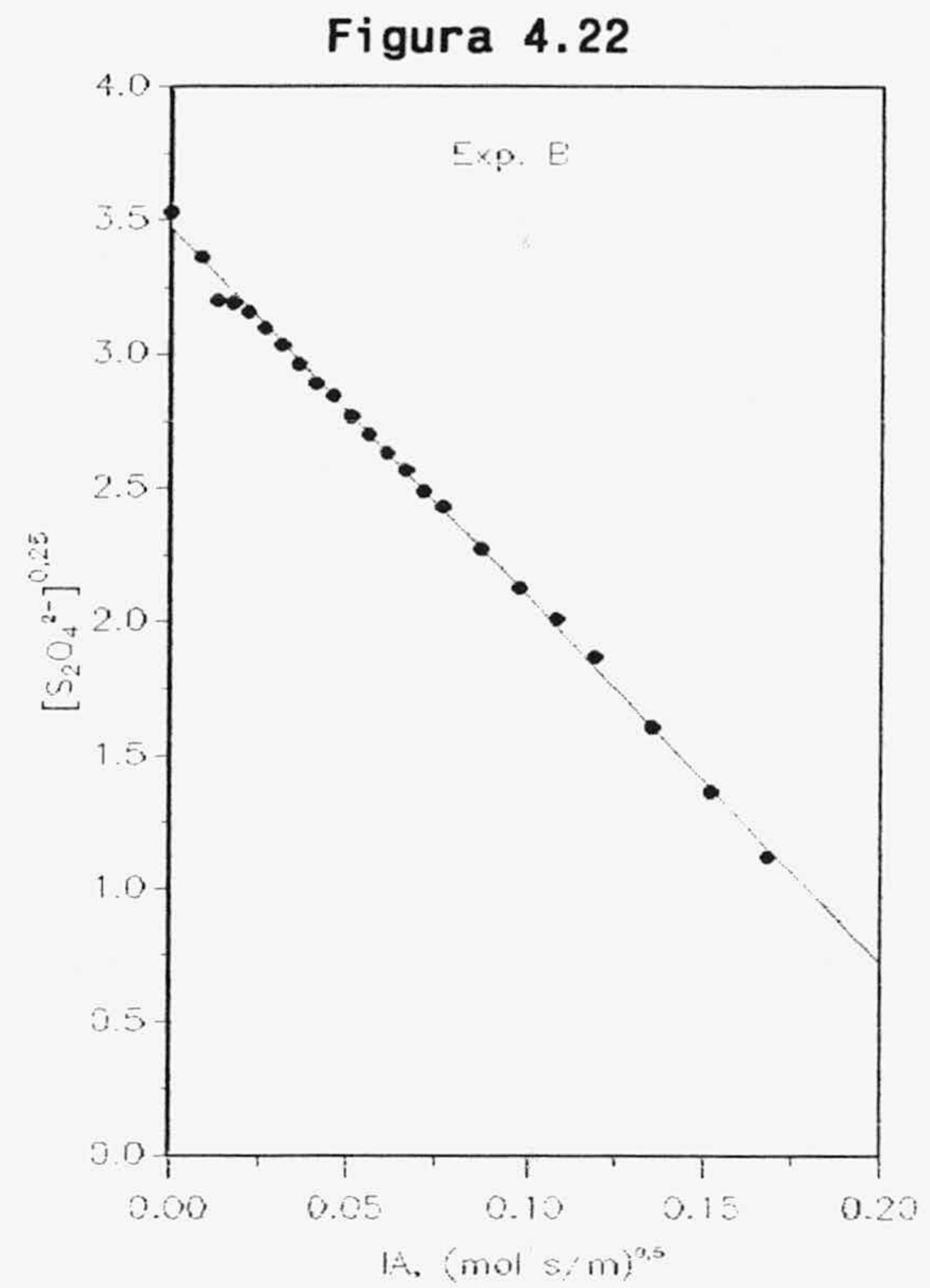
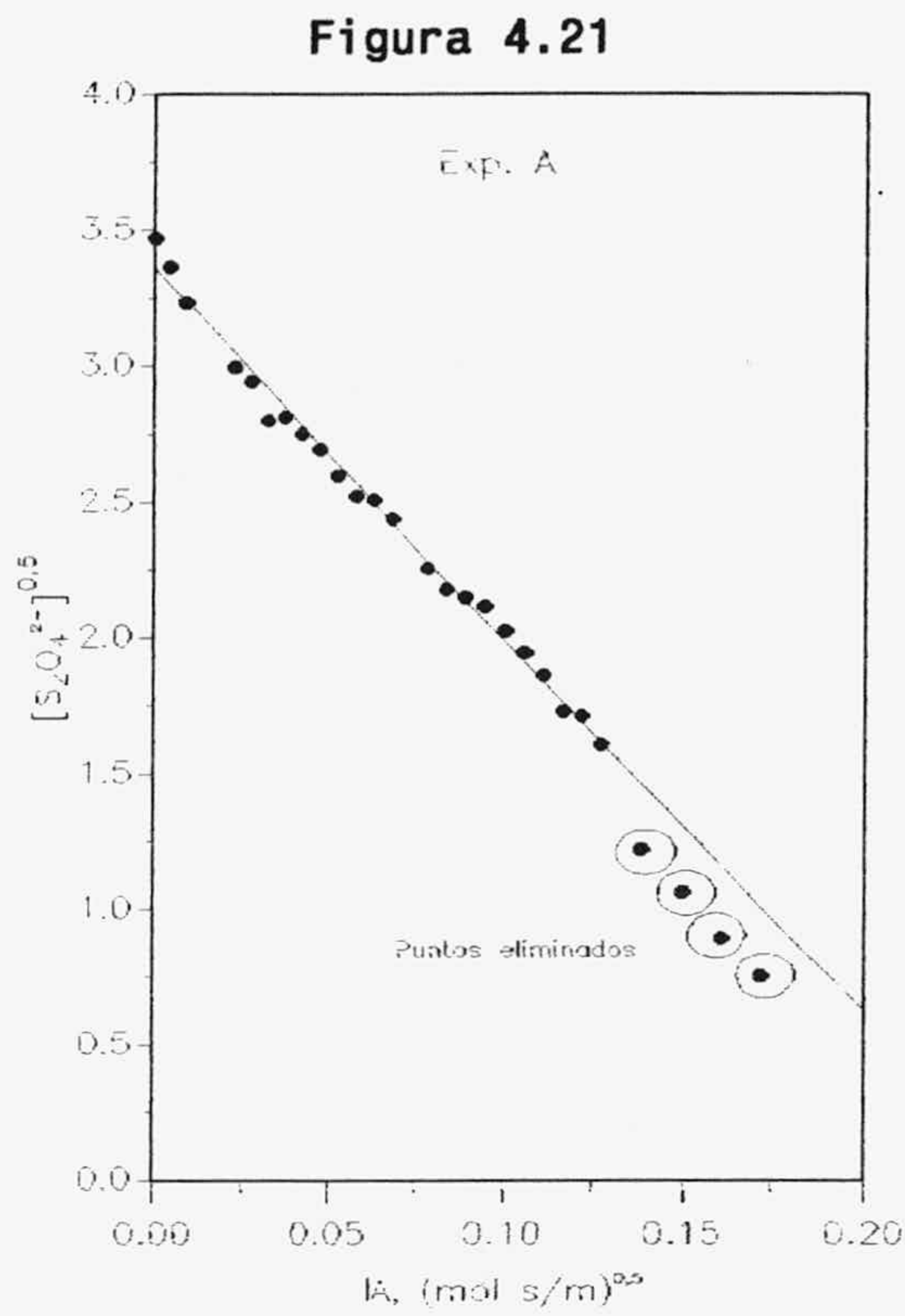
**Tabla 4.59**

Aire		pH= 9	T= 30 °C
Agitación: 250 rpm			Aireación: 0,5 v/v/min
t, s	$y_{0s}$	$[O_2]_i, \text{ mol/m}^3$	IA, $(\text{mol s/m})^{0,5}$
300	0,0897	0,075	0,0000
600	0,1112	0,092	0,0042
900	0,1251	0,102	0,0086
1800	0,1369	0,110	0,0226
2100	0,1411	0,113	0,0274
2400	0,1468	0,116	0,0322
2700	0,1541	0,122	0,0372
3000	0,1613	0,127	0,0422
3300	0,1669	0,131	0,0473
3600	0,1713	0,134	0,0525
3900	0,1740	0,136	0,0577
4200	0,1755	0,137	0,0630
4500	0,1772	0,138	0,0683
5100	0,1811	0,140	0,0789
5400	0,1836	0,141	0,0842
5700	0,1859	0,143	0,0895
6000	0,1879	0,144	0,0949
6300	0,1895	0,145	0,1003
6600	0,1909	0,146	0,1057
6900	0,1920	0,147	0,1112
7200	0,1933	0,147	0,1166
7500	0,1946	0,148	0,1221
7800	0,1963	0,149	0,1275
8400	0,1998	0,152	0,1385
9000	0,2024	0,153	0,1496
9600	0,2039	0,154	0,1607
10200	0,2075	0,157	0,1719
10800	0,2105	0,159	0,1832

Tabla 4.60

Aire		pH= 10		T= 30 °C	
Agitación: 250 rpm				Aireación: 0,5 v/v/min	
t, s	$y_{0s}$	$[O_2]_i, \text{ mol/m}^3$	$IA, (\text{mol s/m})^{0,5}$		
0	0,0993	0,083	0,0000		
600	0,1102	0,090	0,0085		
900	0,1161	0,094	0,0128		
1200	0,1225	0,099	0,0173		
1500	0,1291	0,104	0,0218		
1800	0,1354	0,108	0,0265		
2100	0,1411	0,112	0,0312		
2400	0,1461	0,116	0,0361		
2700	0,1508	0,119	0,0410		
3000	0,1550	0,122	0,0459		
3300	0,1590	0,124	0,0509		
3600	0,1629	0,127	0,0560		
3900	0,1664	0,129	0,0610		
4200	0,1697	0,131	0,0662		
4500	0,1728	0,133	0,0714		
4800	0,1757	0,135	0,0766		
5400	0,1807	0,138	0,0871		
6000	0,1853	0,141	0,0977		
6600	0,1897	0,144	0,1084		
7200	0,1933	0,146	0,1192		
8100	0,1958	0,148	0,1355		
9000	0,1988	0,150	0,1518		
9900	0,2052	0,154	0,1684		
10800	0,2099	0,158	0,1852		

Estos resultados se ajustan bien a la ecuación (4.42), como se observa en las Figuras 4.21 y 4.22 y en la Tabla 4.61.



**Tabla 4.61**

Experimento	Pendiente	$a, m^{-1}$	$r^2$
A	-13,7	93,0	0,994
B	-13,8	93,7	0,999

Los valores del área interfacial obtenidos con la hipótesis de mezcla perfecta para la fase gaseosa, Tabla 4.61, son ya más próximos a los obtenidos con oxígeno puro, aunque aún menores.

En la segunda etapa, el caudal volumétrico de oxígeno absorbido viene dado por

$$N_{O_2} a = - \frac{1}{4} \frac{dc}{dt}$$

y es prácticamente constante durante la etapa, como se observa en las Figuras 4.15 y 4.16, se ha utilizado la primera parte de esta etapa, que corresponde a las menores concentraciones de oxígeno en el seno de la

fase líquida (es decir, hasta los 31500 s en el Experimento A y hasta los 4500 s en el Experimento B)

$$\text{Exp. A} \longrightarrow N_{O_2} a = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \text{ s}$$

$$\text{Exp. B} \longrightarrow N_{O_2} a = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \text{ s}$$

A partir de estos valores por el procedimiento indicado anteriormente es posible calcular la fracción molar de oxígeno en el gas de salida que ha resultado en ambos experimentos

$$y_{O_2} = 0,2067$$

y recalculamos los coeficientes volumétricos con la hipótesis de mezcla perfecta para la fase gaseosa, Tabla 4.62.

Tabla 4.62

Experimento	$k_1^0$ a, s <sup>-1</sup>	$k_1^0$ , m/s	$r^2$
A	0,00851	$0,92 \cdot 10^{-4}$	0,999
B	0,00937	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,999

Los valores de  $k_1^0$  a obtenidos siguen siendo inferiores a los determinados en los experimentos con oxígeno, aunque los valores de  $k_1^0$  coinciden aceptablemente.

En nuestra opinión, la hipótesis de mezcla perfecta de la fase gaseosa en los experimentos con aire, aunque da los resultados más próximos a los obtenidos con oxígeno puro, no es adecuada para representar la verdadera fuerza impulsora en el flujo segregado de burbujas en sistemas no coalescentes, sino que en estos sistemas la fuerza impulsora correcta puede ser incluso inferior a la correspondiente a la hipótesis de mezcla perfecta al contrario que en los sistemas homogéneos.

Considérese una burbuja de aire esférica, de diámetro  $d_b$ , en el seno de la fase líquida; el balance de oxígeno en cada momento vendrá dado por

$$-\frac{d}{dt} \left( y_0 \frac{P - P_v}{RT} \frac{\pi}{6} d_B^3 \right) = N_{O_2} \pi d_B^2 \quad (4.117)$$

Admitase que el diámetro de la burbuja permanece prácticamente constante: su variación máxima sería de  $d_{B0}$  a  $0,924 d_{B0}$ , cuando hubiese perdido totalmente el oxígeno, y esta disminución se compensa, en parte, por la dilatación provocada por la disminución de la carga hidrostática al ascender la burbuja en el seno de la fase líquida.

También se suponen constantes la presión y la temperatura, en estas condiciones

$$-\frac{dy_0}{dt} = \frac{6 RT}{(P - P_v) d_B} N_{O_2} \quad (4.118)$$

En la primera etapa, de régimen de reacción rápida, el flujo de oxígeno a través de la interfase viene dado por

$$N_{O_2} = \sqrt{2 D_{O_2} k \left[ S_2O_4^{2-} \right]^{1,5} [O_2]_i} = \sqrt{2 D_{O_2} k \left[ S_2O_4^{2-} \right]^{1,5} \frac{y_0 (P - P_v)}{H_d}} \quad (4.119)$$

despreciando la resistencia de la fase gaseosa al proceso de transferencia y admitiendo equilibrio interfacial. Sustituyendo (4.119) en (4.118)

$$-\frac{dy_0}{dt} = 6 RT \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k \left[ S_2O_4^{2-} \right]^{1,5}}{H_d (P - P_v)}} \frac{1}{d_B} \sqrt{y_0} \quad (4.120)$$

La ecuación (4.120) también implica admitir mezcla perfecta para la fase líquida y que el cambio de composición de ésta durante el tiempo de residencia de una burbuja es despreciable.

Separando variables e integrando la ecuación (4.120)

$$\sqrt{0,21} - \sqrt{y_0} = \frac{6 RT}{2} \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k \left[ S_2O_4^{2-} \right]^{1,5}}{H_d (P - P_v)}} \frac{t}{d_B}$$

que en forma explícita para la fracción molar de oxígeno

$$y_0 = \left( \sqrt{0,21} - \frac{\alpha'}{2} \frac{t}{d_B} \right)^2 \quad (4.121)$$

$$\alpha' = \frac{6RT}{2} \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5}}{H_d (P - P_v)}} \quad (4.122)$$

La fracción molar de oxígeno en la burbuja cuando ésta abandona la fase líquida es

$$y_{0s} = \left( \sqrt{0,21} - \frac{\alpha'}{2} \frac{t_r}{d_B} \right)^2 \quad (4.123)$$

siempre que

$$\frac{\alpha'}{2} \frac{t_r}{d_B} < \sqrt{0,21} \quad (4.124)$$

ya que, en caso contrario, la burbuja abandonaría la fase líquida totalmente exenta de oxígeno,  $y_{0s} = 0$ .

Por tanto, el oxígeno perdido por la burbuja en su paso a través de la fase líquida será:

$$(0,21 - y_{0s}) \frac{P - P_v}{RT} \frac{\pi}{6} d_B^3 = \sqrt{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5} \frac{y_{0m} (P - P_v)}{H_d}} \pi d_B^2 t_r \quad (4.125)$$

El segundo miembro de la ecuación (4.125) define la fuerza impulsora media del proceso de transferencia,  $y_{0m}$ , que debería ser aplicada para el periodo de permanencia de la burbuja en la fase líquida en sistemas no coalescentes, de ella se deduce

$$y_{0m} = \frac{d_B^2}{\alpha'^2 t_r^2} (0,21 - y_{0s})^2 \quad (4.126)$$

Si  $y_{0s}$  es 0, la ecuación (4.126) se reduce a

$$y_{0m} = 0,044 \left( \frac{d_B}{\alpha' t_r} \right)^2 \quad (4.127)$$



y, en caso contrario, sustituyendo (4.123) en (4.126)

$$y_{0m} = \left( \sqrt{0,21} - \frac{\alpha'}{4 d_B} t_r \right)^2 \quad (4.128)$$

Puede observarse que tanto la expresión para  $y_{0s}$ , ecuación (4.123), como la expresión para  $y_{0m}$ , ecuación (4.128), son funciones de la fracción molar de oxígeno en la fase gaseosa de entrada (0,21 para el aire) y de un único número adimensional

$$B' = \alpha' \frac{t_r}{d_B} \quad (4.129)$$

ya que  $\alpha'$ , como indica la ecuación (4.122), tiene las dimensiones de una velocidad lineal.

En la segunda etapa, de régimen hidrodinámico,

$$N_{O_2} = k_1^0 \left( [O_2]_i - [O_2] \right) = k_1^0 y_0 \frac{P - P_v}{H_d} \quad (4.130)$$

considerando, de momento, que la concentración de oxígeno en el seno de la fase líquida es 0. Sustituyendo (4.130) en (4.118):

$$-\frac{dy_0}{dt} = \frac{6RTk_1^0}{H_d d_B} y_0 \quad (4.131)$$

Separando variables e integrando

$$y_0 = 0,21 \exp \left( -\frac{\alpha''}{d_B} t \right) \quad (4.132)$$

$$\alpha'' = \frac{6RTk_1^0}{H_d} \quad (4.133)$$

la fracción molar de oxígeno en la burbuja, cuando abandona la fase líquida, será:

$$y_{0s} = 0,21 \exp \left( -\frac{\alpha''}{d_B} t_r \right) \quad (4.134)$$

y la expresión para la fuerza impulsora media

$$(0,21 - y_{0s}) \frac{P - P_v}{RT} \frac{\pi}{6} d_B^3 = k_1^0 y_{0m} \frac{P - P_v}{H_d} \pi d_B^2 t_r \quad (4.135)$$

$$y_{0m} = \frac{d_B}{\alpha'' t_r} 0,21 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha''}{d_B} t_r\right) \right] \quad (4.136)$$

De la misma forma que ocurría en la primera etapa, las expresiones para  $y_{0s}$  e  $y_{0m}$ , ecuaciones (4.134) y (4.136), sólo dependen de la fracción molar de oxígeno en la fase gaseosa de entrada y del número adimensional

$$B' = \alpha'' \frac{t_r}{d_B} \quad (4.137)$$

La expresión de  $\alpha''$ , ecuación (4.133), puede generalizarse para incluir también la expresión de  $\alpha'$ , ecuación (4.122), mediante

$$\alpha'' = \frac{6RT}{H_d} E k_1^0 \quad (4.138)$$

utilizando para  $E$  la expresión correspondiente a la fase gaseosa formada por oxígeno puro. En efecto, en el régimen hidrodinámico,  $E = 1$ , la ecuación (4.128) se reduce a (4.133) y en el régimen de reacción rápida

$$E = Ha = \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5}}{(k_1^0)^2 [O_2]_i}} = \sqrt{\frac{2 D_{O_2} k [S_2O_4^{2-}]^{1,5} H_d}{(k_1^0)^2 (P - P_v)}}$$

donde la última expresión es válida cuando la fase gaseosa está formada por oxígeno puro. Sustituyendo esta última expresión en la ecuación (4.138) se obtiene la ecuación (4.122).

Si se denomina  $n_i$  al número de burbujas de tamaño  $d_{Bi}$  en la entrada y en la salida del reactor, el número de burbujas de tamaño  $d_{Bi}$  que existen en cada instante en el interior de la fase líquida sería  $n_i t_{ri}$ , de manera que el caudal volumétrico de gas es

$$Q = Q_e = Q_s = \sum_i n_i \frac{\pi}{6} d_{Bi}^3 \quad (4.139)$$

mientras que el área interfacial específica

$$a = \frac{1}{V_L} \sum_i n_i t_{r_i} \pi d_{B_i}^2 \quad (4.140)$$

La fracción molar de oxígeno media en la salida vendría dada por

$$\overline{y_{0_s}} = \frac{\sum_i n_i \frac{\pi}{6} d_{B_i}^3 (y_{0_s})_i}{\sum_i n_i \frac{\pi}{6} d_{B_i}^3} \quad (4.141)$$

y la fuerza impulsora media para el proceso de transferencia tendría la expresión, en la primera etapa,

$$\sqrt{\overline{y_{0_m}}} = \frac{\sum_i n_i t_{r_i} \pi d_{B_i}^2 \sqrt{(y_{0_m})_i}}{\sum_i n_i t_{r_i} \pi d_{B_i}^2} \quad (4.142)$$

mientras que durante la segunda etapa vendría dada por

$$\overline{y_{0_m}} = \frac{\sum_i n_i t_{r_i} \pi d_{B_i}^2 (y_{0_m})_i}{\sum_i n_i t_{r_i} \pi d_{B_i}^2} \quad (4.143)$$

Para expresar las ecuaciones (4.141), (4.142) y (4.143) podrían utilizarse unas funciones de distribución que representarían:

- la fracción del caudal que atraviesa la fase líquida en burbujas de diámetro  $d_{B_i}$ :

$$B(d_{B_i}) = \frac{n_i d_{B_i}^3}{\sum_i n_i d_{B_i}^3} \quad (4.144)$$

- la fracción del área interfacial que corresponde a burbujas de diámetro  $d_{B_i}$ :

$$D(d_{B_i}) = \frac{n_i t_{r_i} d_{B_i}^2}{\sum_i n_i t_{r_i} d_{B_i}^2} \quad (4.145)$$

con lo que las ecuaciones citadas, pasando a considerar las funciones  $D$  y  $B$  como continuas, quedarían en la forma

$$\overline{y_{0s}} = \int_0^{\infty} B(d_B) y_{0s} dd_B \quad (4.146)$$

$$\sqrt{\overline{y_{0m}}} = \int_0^{\infty} D(d_B) \sqrt{y_{0m}} dd_B \quad (4.147)$$

$$\overline{y_{0m}} = \int_0^{\infty} D(d_B) y_{0m} dd_B \quad (4.148)$$

Para analizar la influencia de estas distribuciones considérese un caso extremadamente simple: sólo existen dos tamaños de burbujas, de 1 y 4 mm de diámetro, valores usuales para el caso considerado, con tiempos de residencia de 10 y 1 s, respectivamente, valores también normales para el contactor gas-líquido con agitación mecánica utilizado. En estas condiciones, considerando que se forman 10 burbujas de 1 mm y 1 de 4 mm cada segundo, se obtienen los resultados que se indican en la siguiente tabla.

Tabla 4.63

$d_{B_i}, m$	$t_{r_i}, s$	$n_i, s^{-1}$	$B(d_{B_i})$	$D(d_{B_i})$
0,001	10	10	0,135	0,862
0,004	1	1	0,865	0,138

Obsérvese que, de acuerdo con estos resultados, mientras el 86,5% del caudal de gas pasa en forma de burbujas de 4 mm, el 86,2% del área interfacial corresponde a las burbujas de 1 mm.

Teniendo en cuenta que en los experimentos realizados se utiliza una disolución aproximadamente 0,4 M en  $Na^+$  con diferentes concentraciones de ditionito, sulfito y sulfato, dependiendo del grado de oxidación, es posible calcular los valores de  $\alpha''$  que se indican en la Tabla 4.64, utilizando los valores medios calculados en la interpretación de estos experimentos, mediante las ecuaciones (4.122) y (4.133).

**Tabla 4.64**

Constantes:

$$R = 0,0624 \text{ mm Hg m}^3/\text{mol K}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

$$P - P_v = 680 \text{ mm Hg}$$

$$k = 0,173 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_l^0 = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

Variables:

Etapa	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$D_{O_2}$ , m <sup>2</sup> /s	$H_d$ , mmHg m <sup>3</sup> /mol	$\alpha''$ , m/s
1a	150	$2,31 \cdot 10^{-9}$	811	$1,85 \cdot 10^{-4}$
1a	100	$2,28 \cdot 10^{-9}$	845	$1,37 \cdot 10^{-4}$
1a	50	$2,25 \cdot 10^{-9}$	871	$7,73 \cdot 10^{-5}$
2a	0	$2,22 \cdot 10^{-9}$	904	$1,30 \cdot 10^{-5}$

A partir de estos valores es posible calcular  $B'$  para cada tamaño de burbuja en cada etapa, ecuación (4.129), y a partir de él evaluar la fracción molar de oxígeno en la salida,  $y_{0s}$ , y la fuerza impulsora media correcta,  $y_{0m}$ , mediante las ecuaciones (4.123) y (4.127) o (4.128), para la primera etapa, y (4.134) o (4.136), para la segunda etapa, obteniéndose los resultados que se indican en la Tabla 4.65.

**Tabla 4.65**

$d_B$ , m	Etapa	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$B'$	$y_{0s}$	$y_{0m}$
0,001	1a	150	1,85	0,000	0,013
"	1a	100	1,33	0,000	0,025
"	1a	50	0,77	0,005	0,071
"	2a	0	0,13	0,184	0,197
0,004	1a	150	0,046	0,189	0,200
"	1a	100	0,033	0,195	0,203
"	1a	50	0,019	0,201	0,206
"	2a	0	0,0033	0,209	0,209

En esta Tabla, se observa que, para cada tamaño de burbuja, la fuerza impulsora media,  $y_{0m}$ , es superior al valor de la de salida,  $y_{0s}$ , como era de esperar, pero estos valores varían ampliamente dependiendo del tamaño de burbuja, así, mientras las burbujas de 4 mm apenas experimentan cambio de la composición de la fase gaseosa, las de 1 mm salen prácticamente exentas de oxígeno, lo que determina que al promediar los valores de  $y_{0s}$  e  $y_{0m}$  para los diferentes tamaños de burbuja, mediante las ecuaciones (4.141) y (4.142), en la primera etapa, o (4.143), en la segunda, o bien con las ecuaciones (4.146) y (4.147) o (4.148), puede invertirse la relación anterior pasando a ser los valores de  $\overline{y_{0s}}$  superiores a los de  $\overline{y_{0m}}$ , Tabla 4.66.

Tabla 4.66

Etapa	$[S_2O_4^{2-}]$ , mol/m <sup>3</sup>	$\overline{y_{0s}}$	$\overline{y_{0m}}$
1a	150	0,163	0,026
1a	100	0,169	0,039
1a	50	0,174	0,085
2a	0	0,206	0,199

Aunque, evidentemente, estos cálculos se han realizado con los valores supuestos de la Tabla 4.63, los resultados ponen de manifiesto que la verdadera fuerza impulsora media para la transferencia de oxígeno puede ser inferior a la composición del gas de salida, lo que permitiría explicar los menores valores de área interfacial específica obtenidos en los experimentos con aire, incluso cuando se aplica la hipótesis de mezcla perfecta de la fase gaseosa.

Pero lo que, en nuestra opinión, es más importante es que los resultados obtenidos y las ideas expuestas sugieren la posibilidad de obtener información sobre las funciones de distribución de tamaños de burbuja en la salida y en el interior del contactor realizando experimentos con oxígeno puro y con diferentes mezclas oxígeno-nitrógeno.

#### 4.5. APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS DINÁMICOS.

A continuación se describen los resultados obtenidos y la interpretación de los mismos en la aplicación de los métodos dinámicos.

##### 4.5.1. EN AUSENCIA DE MICROORGANISMOS.

Partiendo del medio de cultivo estéril saturado con oxígeno, se han realizado tres experimentos dinámicos por intercambio de gas. En la primera etapa, desorción: la fase gaseosa se cambia de oxígeno a nitrógeno y, una vez anulada la concentración de oxígeno en la fase líquida, se vuelve a realizar un cambio, en esta ocasión, de nitrógeno a oxígeno, absorción.

En estos experimentos se registraron los resultados que se indican en las Tablas 4.67, 4.68 y 4.69.

Un balance de oxígeno simplificado, durante la etapa de desorción, conduce a

$$-V_L \frac{d[O_2]}{dt} = k_1^0 A_i ([O_2] - 0) = k_1^0 A_i [O_2] \quad (4.149)$$

admitiendo que no existe resistencia de la fase gaseosa y que, en el intercambio, la concentración de oxígeno en la interfase se hace nula.

La ecuación (4.149) se puede poner en la forma:

$$\frac{do}{dt} = -k_1^0 a o \quad (4.150)$$

que, por integración conduce a

$$\ln o = Cte - k_1^0 a t \quad (4.151)$$

Tabla 4.67

Método dinámico en ausencia de microorganismos. Experimento I.

Medio de cultivo estéril

T= 30 °C

Intercambio: O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub>		Intercambio: N <sub>2</sub> → O <sub>2</sub>	
t, min	o	t, min	o
0,00	1,000	0,00	0,000
0,50	0,910	0,50	0,057
0,75	0,861	1,00	0,242
1,00	0,781	1,50	0,417
1,25	0,565	2,00	0,570
1,50	0,495	2,50	0,690
1,75	0,459	3,00	0,773
2,00	0,422	3,50	0,864
2,50	0,336	4,00	0,880
3,00	0,232	4,50	0,915
3,50	0,140	5,00	0,955
4,00	0,140	5,50	0,967
4,50	0,098	6,00	0,977
5,00	0,075	6,50	0,987
5,50	0,060	7,00	0,996
6,00	0,039	7,50	1,000
6,50	0,036		
7,00	0,027		
7,50	0,021		
8,00	0,016		
8,50	0,010		
9,00	0,009		
9,50	0,007		
10,00	0,005		
10,50	0,003		
11,00	0,003		
11,50	0,002		
12,00	0,001		
12,50	0,001		
13,00	0,000		



**Tabla 4.68**

Método dinámico en ausencia de microorganismos. Experimento II.

T= 30 °C

Medio de cultivo estéril

Intercambio: O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub>		Intercambio: N <sub>2</sub> → O <sub>2</sub>	
t, min	o	t, min	o
0,00	1,000	0,00	0,000
0,50	0,934	0,50	0,090
0,75	0,858	0,75	0,192
1,00	0,762	1,00	0,278
1,25	0,678	1,25	0,354
1,50	0,596	1,50	0,434
1,75	0,531	1,75	0,509
2,00	0,448	2,00	0,579
2,50	0,340	2,50	0,685
3,00	0,258	3,00	0,785
3,50	0,202	3,50	0,857
4,00	0,094	4,00	0,887
4,50	0,094	4,50	0,957
5,00	0,084	5,00	0,961
5,50	0,060	5,50	0,973
6,00	0,044	6,00	0,985
6,50	0,033	6,50	0,993
7,00	0,022	7,00	1,000
7,50	0,019		
8,00	0,016		
8,50	0,012		
9,00	0,007		
9,50	0,006		
10,00	0,004		
10,50	0,004		
11,00	0,003		
11,50	0,002		
12,00	0,001		
12,50	0,001		
13,00	0,000		

**Tabla 4.69**

Método dinámico en ausencia de microorganismos. Experimento III.

Medio de cultivo estéril

T= 30 °C

Intercambio: O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub>		Intercambio: N <sub>2</sub> → O <sub>2</sub>	
t, min	o	t, min	o
0,00	1,000	0,00	0,000
0,25	0,975	0,25	0,046
0,50	0,847	0,50	0,083
0,75	0,789	0,75	0,313
1,00	0,686	1,00	0,359
1,25	0,607	1,25	0,380
1,50	0,491	1,50	0,432
1,75	0,460	1,75	0,498
2,00	0,414	2,00	0,565
2,50	0,286	2,50	0,714
3,00	0,238	3,00	0,767
3,50	0,182	3,50	0,828
4,00	0,136	4,00	0,885
4,50	0,105	4,50	0,912
5,00	0,063	5,00	0,941
5,50	0,057	5,50	0,975
6,00	0,044	6,00	0,984
6,50	0,033	6,50	0,993
7,00	0,025	7,00	1,000
7,50	0,018		
8,00	0,014		
8,50	0,010		
9,00	0,008		
9,50	0,006		
10,00	0,004		
10,50	0,003		
11,00	0,002		
11,50	0,001		
12,00	0,001		
12,50	0,001		
13,00	0,000		

Si representamos estos resultados de la forma que sugiere la ecuación (4.151) se obtiene la Figura 4.23. Donde se observa que los datos se ajustan bien a lo predicho, obteniéndose por regresión lineal los valores de  $k_1^0 a$  que se recogen en la Tabla 4.70, junto a sus coeficientes de correlación.

De manera análoga a la utilizada durante la primera etapa (desorción), un balance de oxígeno simplificado durante la segunda (absorción) respondería a

$$V_L \frac{d[O_2]}{dt} = k_1^0 A_i ([O_2]_i - [O_2]) \quad (4.152)$$

que implica las mismas hipótesis que la ecuación (4.151).

Dividiendo la ecuación (4.152) por  $V_L [O_2]_i$ , queda

$$\frac{do}{dt} = k_1^0 a (1 - o) \quad (4.153)$$

que, por integración, conduce a

$$-\ln(1-o) = Cte + k_1^0 a t \quad (4.154)$$

ecuación que, como se observa en la Figura 4.24, se cumple aceptablemente con los resultados obtenidos en esta segunda etapa. Los valores de  $k_1^0 a$  obtenidos por regresión lineal de los datos según esta ecuación, junto a sus coeficientes de correlación, también se recogen en la Tabla 4.70.

Tabla 4.70

Exp.	Desorción		Absorción	
	$k_1^0 a, s^{-1}$	$r^2$	$k_1^0 a, s^{-1}$	$r^2$
I	0,0093	0,997	0,0102	0,997
II	0,0095	0,996	0,0102	0,992
III	0,0094	0,999	0,0101	0,993

Figura 4.23

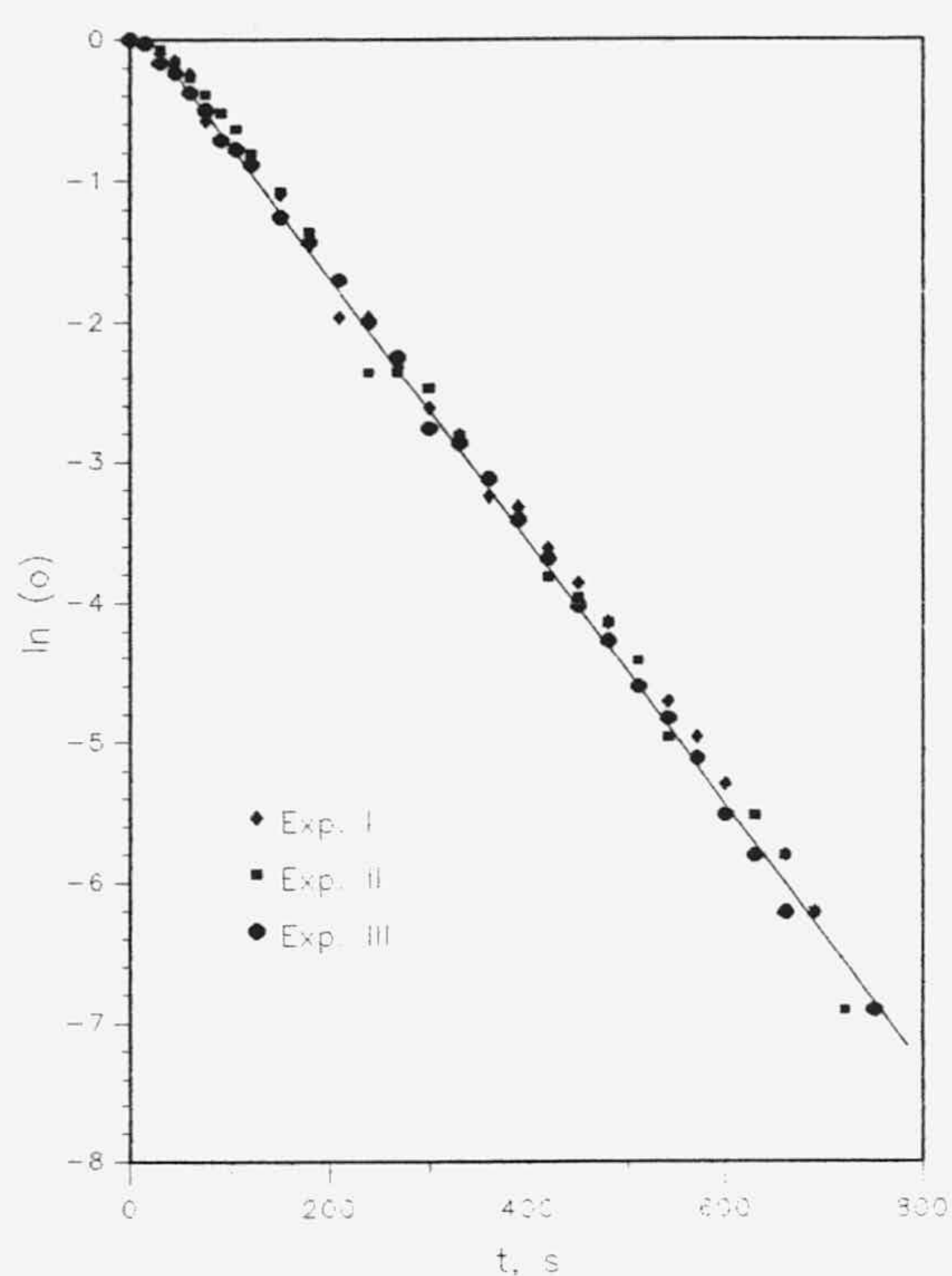
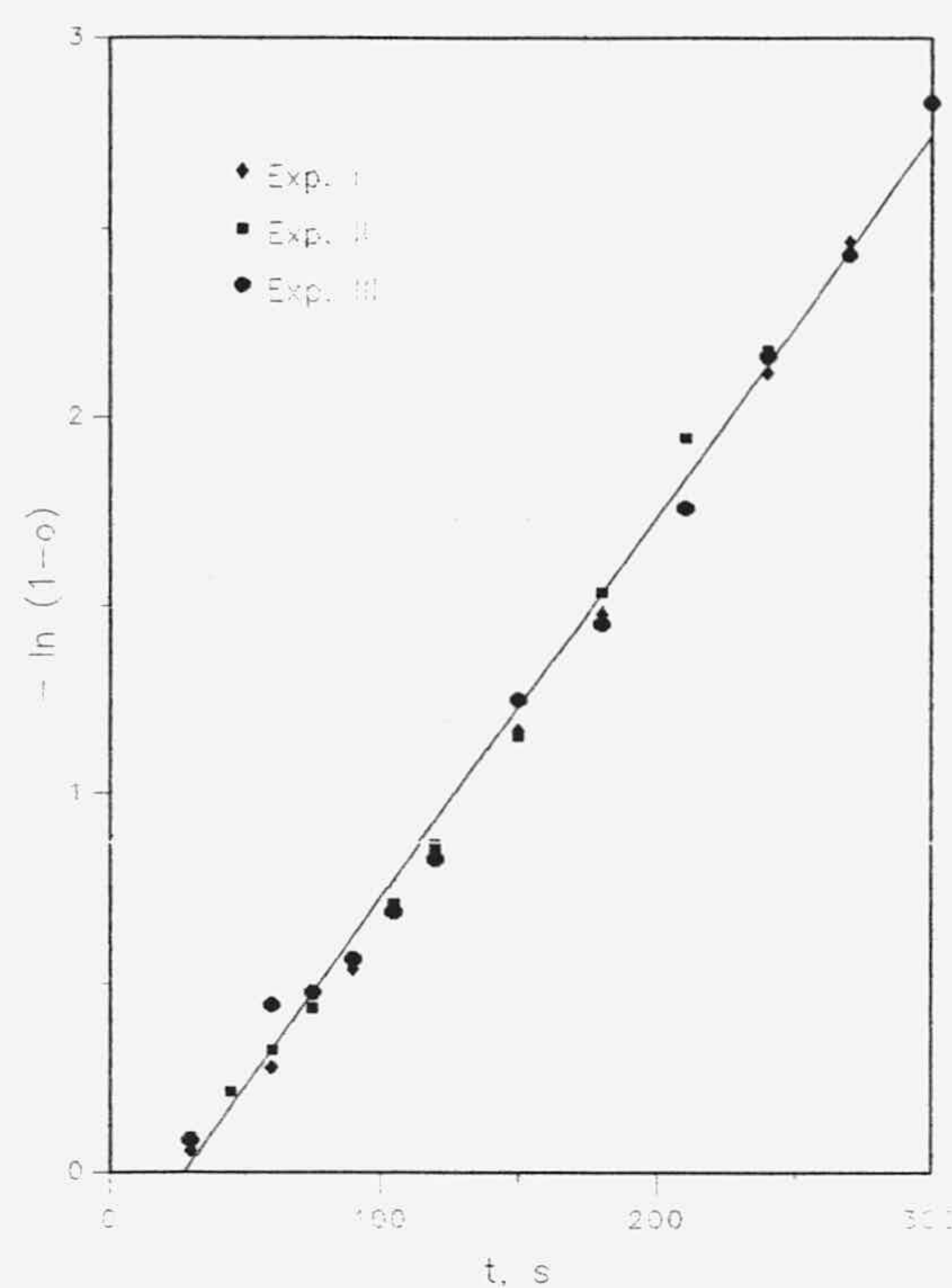


Figura 4.24



Los resultados indicados en la Tabla 4.70 ponen de manifiesto una diferencia pequeña, pero significativa, entre los valores de  $k_1^0 a$  obtenidos durante el intercambio  $O_2 \rightarrow N_2$  (desorción) y los obtenidos durante el intercambio  $N_2 \rightarrow O_2$  (absorción). Así, para la desorción

$$\overline{k_1^0 a} = 0,0094 \text{ s}^{-1} \quad (4.155)$$

mientras que, en la absorción

$$\overline{k_1^0 a} = 0,0102 \text{ s}^{-1} \quad (4.156)$$

Esta diferencia es debida al transporte simultáneo de nitrógeno que ocurre en ambos procesos y que influye de manera diferente en los resultados obtenidos, como han demostrado Linek *et al.* (1981). En efecto, un análisis más riguroso del fenómeno, teniendo en cuenta el transporte de nitrógeno, admitiendo mezcla perfecta para ambas fases y que el valor del coeficiente volumétrico es el mismo para ambos gases (suposición razonable dado que los coeficientes de difusión del oxígeno y del nitrógeno son prácticamente iguales) conduce al modelo:

$$\frac{dC_0}{dt} = k_1^0 a (C_{0i} - C_0) \quad (4.157)$$

$$\frac{dC_N}{dt} = k_1^0 a (C_{N_i} - C_N) \quad (4.158)$$

$$\frac{P - P_v}{RT} \bar{V}_g \frac{dy_0}{dt} = k_1^0 a V_L (C_0 - C_{0_i}) + \frac{P - P_v}{RT} Q_1 y_{0_e} - \frac{P - P_v}{RT} Q_2 y_0 \quad (4.159)$$

$$\frac{P - P_v}{RT} Q_1 = \frac{P - P_v}{RT} Q_2 + k_1^0 a V_L (C_{0_i} - C_0) + k_1 a V_L (C_{N_i} - C_N) \quad (4.160)$$

donde  $C_0$  y  $C_N$  representan las concentraciones molares de oxígeno y nitrógeno en la fase líquida;  $C_{0_i}$  y  $C_{N_i}$ , sus valores en la interfase;  $V_L$  y  $V_g$ , el volumen de fase líquida y el "Hold up" de gas, respectivamente;  $P_v$ , la presión de vapor de la disolución;  $Q_1$  y  $Q_2$ , los caudales volumétricos de entrada y salida de la fase gaseosa e  $y_0$ , la fracción molar de oxígeno en el gas.

Las ecuaciones anteriores deben completarse con las relaciones de equilibrio en la interfase

$$C_{0_i} = \frac{y_0 (P - P_v)}{H_{d0}} \quad (4.161)$$

$$C_{N_i} = \frac{(1 - y_0) (P - P_v)}{H_{dN}} \quad (4.162)$$

donde  $H_{d0}$  y  $H_{dN}$  son las constantes de la ley de Henry del oxígeno y del nitrógeno, respectivamente.

La integración numérica de estas ecuaciones con las condiciones iniciales:

$$C_0 = \frac{P - P_v}{H_{d0}} ; C_N = 0 ; C_{0_i} = 0 ; C_{N_i} = \frac{P - P_v}{H_{dN}} ; y_0 = 0 ; y_{0_e} = 0 \quad (4.163)$$

para la desorción, y

$$C_0 = 0 ; C_N = \frac{P - P_v}{H_{dN}} ; C_{0_i} = \frac{P - P_v}{H_{d0}} ; C_{N_i} = 0 ; y_0 = 1 ; y_{0_e} = 1 \quad (4.164)$$

para la absorción, permitió a los autores citados demostrar que se produce una diferencia entre ambos procesos y que el intercambio  $N_2 \rightarrow O_2$  conduce a valores de  $k_1^0 a$  superiores a los reales.

En nuestra opinión, la única hipótesis de este modelo que no es aceptable, por lo que no ha sido aplicada a nuestros resultados experimentales, es admitir mezcla perfecta para la fase gaseosa, lo que no implica que permita explicar la diferencia observada entre los valores de  $k_1^0 a$  obtenidos por ambos procesos.

Otra comprobación que es necesario realizar con los resultados obtenidos, es la posible influencia del tiempo de respuesta del electrodo. Admitiendo una cinética de primer orden para el proceso de electrodo, la ecuación (4.150), correspondiente a la desorción, debe completarse con

$$\frac{do}{dt} = -k_1^0 a o \quad (4.165)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_e (o - L) \quad (4.166)$$

$$t = 0 \quad o = 1 \quad L = 1 \quad (4.167)$$

siendo  $L$  la lectura del electrodo y  $k_e$ , su constante de tiempo, que como se ha indicado en el APARTADO 3 de esta Memoria, tiene un valor comprendido entre 0,20 y 0,10  $s^{-1}$ .

La integración de (4.165) conduce a

$$o = \exp\left(-k_1^0 a t\right)$$

con lo que, sustituyendo en (4.166) y reordenando

$$\frac{dL}{dt} + k_e L = k_e \exp\left(-k_1^0 a t\right) \quad (4.168)$$

ecuación diferencial lineal de primer orden no homogénea, cuya solución general es

$$L = \frac{k_e}{k_e - k_1^0 a} \exp\left(k_1^0 a t\right) - \frac{k_1^0 a}{k_e - k_1^0 a} \exp(-k_e t) \quad (4.169)$$

ecuación que se ha aplicado a los resultados obtenidos por regresión no lineal, tomando para  $k_e$  el valor conservativo de 0,1  $s^{-1}$ . Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.71.

Tabla 4.71

Experimento	$k_1^0$ a, $s^{-1}$	Varianza
I	0,0086	0,996
II	0,0075	0,986
III	0,0084	0,998

Los resultados obtenidos en la aplicación del método dinámico en ausencia de microorganismos con los intercambios  $O_2 \rightarrow N_2$  y  $N_2 \rightarrow O_2$  ponen de manifiesto que los coeficientes volumétricos de transferencia de oxígeno medidos son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por los métodos químicos con oxígeno puro, ya que los últimos valores indicados en la Tabla 4.71, que son algo inferiores, se han obtenidos utilizando el valor mínimo para la constante cinética del electrodo, cuya determinación experimental es compleja, como se ha visto en el APARTADO 3 de esta Memoria, y lleva implícito un error apreciable.

Sin embargo, sí se ha observado una diferencia significativa entre los valores de  $k_1^0$  a determinados para los procesos de desorción,  $O_2 \rightarrow N_2$ , y absorción,  $N_2 \rightarrow O_2$ , que, según Linek *et al.* (1981), es debida al transporte simultáneo de nitrógeno. Sin embargo, la comprobación cuantitativa de esta hipótesis requeriría conocer el grado de mezcla de la fase gaseosa, que como se ha visto en el APARTADO 4.4.4., depende de la distribución de tamaños de burbuja en el gas de entrada (o salida) y en el interior del contactor.

#### 4.5.2. EN PRESENCIA DE MICROORGANISMOS.

La aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos se realizó en un experimento de cultivo continuo de *A. vinelandii* con una alta velocidad de dilución, es decir, con una baja concentración de biomasa, para conseguir concentraciones de oxígeno apreciables en el medio de cultivo, dados los altos requerimientos de oxígeno de este microorganismo.

El caudal de circulación utilizado fue de 0,1455 mL/s, por lo que, teniendo en cuenta que el volumen de medio de cultivo fue 2000 mL, la velocidad de dilución será:

$$D = \frac{0,1455}{2000} = 7,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

equivalente a  $0,26 \text{ h}^{-1}$ , muy próxima a la  $\mu_{\max}$  del microorganismo en las condiciones indicadas, que alcanza valores entre  $0,28$  y  $0,30 \text{ h}^{-1}$ . La velocidad de dilución utilizada en el experimento es, por tanto, una de las mayores que se pueden emplear para asegurar que no se produzca el lavado de los microorganismos.

Si se tiene en cuenta que el medio de cultivo fresco y la disolución de ácido acético en el medio de cultivo entraban saturadas con respecto al aire, un balance de oxígeno en estado estacionario conduce a

$$D[O_2]_i (1 - o_e) + k_1^0 a [O_2]_i (1 - o_e) = r_0 X \quad (4.170)$$

siendo  $r_0$  la velocidad específica de consumo de oxígeno por la biomasa, en mol/s g de biomasa, y  $X$ , la concentración de biomasa, en g/L.

En la Tabla 4.72, se indican los resultados obtenidos en la primera etapa, tras la interrupción de la aireación y en la segunda etapa, al volver a conectarla, donde se ha tomado como tiempo cero el momento en el que se volvió a airear, es decir, para  $t = 412 \text{ s}$  de la primera. Estos resultados se representan en la Figura 4.25, en la que se observa la forma típica de respuesta de un cultivo continuo a un experimento dinámico de interrupción de la aireación por breves momentos.

Figura 4.25

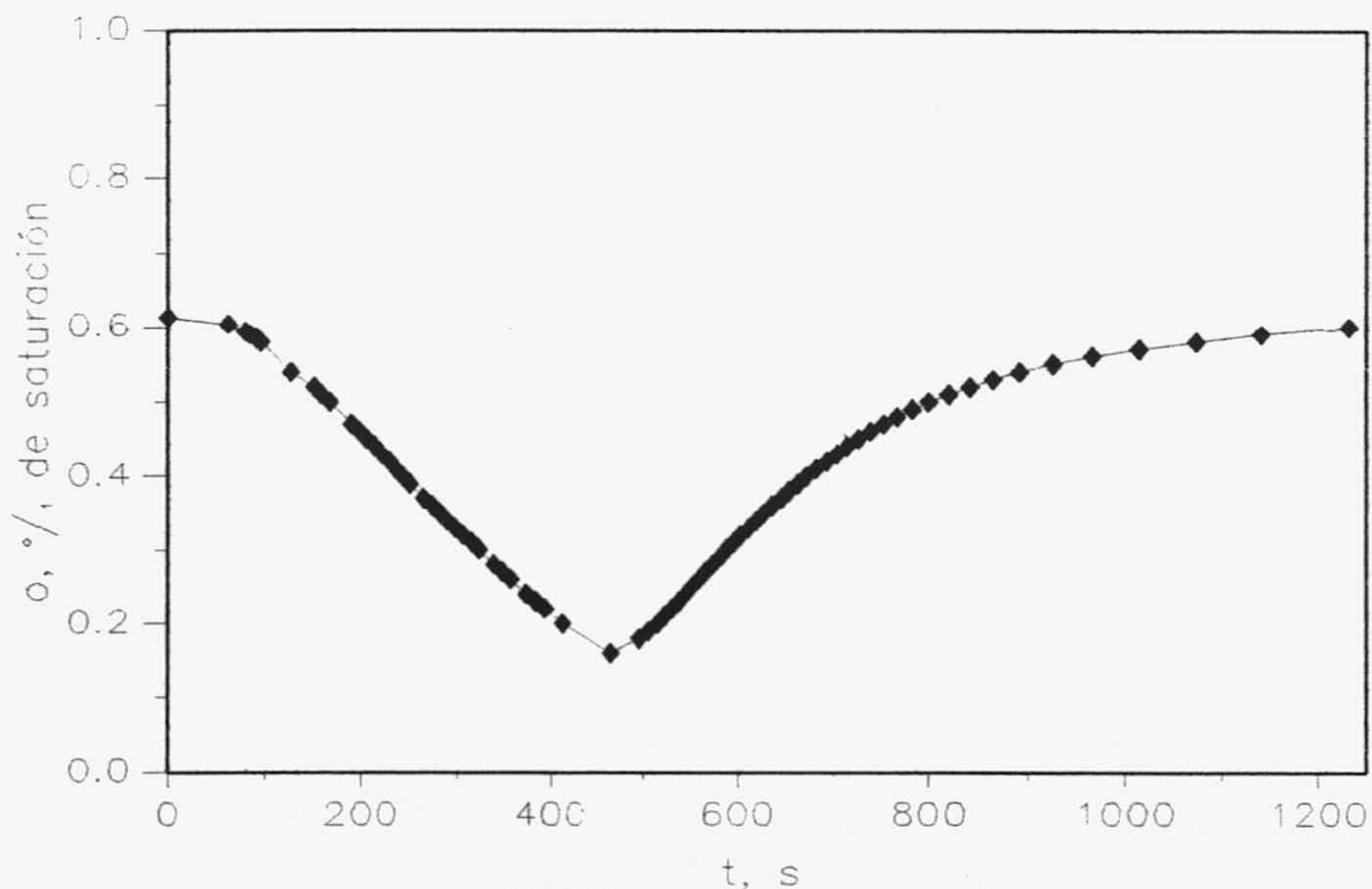




Tabla 4.72

1ª Etapa		2ª Etapa	
t, s	o	t, s	o
0	0,614	83	0,180
63	0,604	93	0,190
80	0,594	103	0,200
85	0,590	110	0,210
92	0,585	118	0,220
96	0,580	126	0,230
127	0,540	133	0,240
152	0,520	140	0,250
159	0,510	147	0,260
168	0,500	155	0,270
190	0,470	162	0,280
198	0,460	170	0,290
205	0,450	176	0,300
213	0,440	184	0,310
220	0,430	191	0,320
229	0,420	199	0,330
235	0,410	207	0,340
243	0,400	215	0,350
251	0,390	224	0,360
266	0,370	233	0,370
275	0,360	241	0,380
283	0,350	250	0,390
290	0,340	259	0,400
298	0,330	269	0,410
306	0,320	280	0,420
315	0,310	291	0,430
323	0,300	302	0,440
339	0,280	314	0,450
348	0,270	327	0,460
357	0,260	341	0,470
374	0,240	355	0,480
384	0,230	371	0,490
393	0,220	388	0,500
412	0,200	408	0,510
		429	0,520
		453	0,530
		480	0,540
		513	0,550
		554	0,560
		602	0,570
		661	0,580
		729	0,590
		820	0,600

En ausencia de aireación, el balance de oxígeno será

$$[O_2]_i \frac{do}{dt} = D [O_2]_i (1 - o) - r X \quad (4.171)$$

que puede ponerse en la forma

$$\frac{do}{dt} + D o = D - \frac{r X}{[O_2]_i} \quad (4.172)$$

$$t = 0 \quad o = o_e$$

y cuya solución general es

$$o = \left[ o_e - \left( 1 - \frac{r_0 X}{D [O_2]_i} \right) \right] \exp(-D t) + \left( 1 - \frac{r_0 X}{D [O_2]_i} \right) \quad (4.173)$$

En la segunda etapa, al volver a conectar la aireación, el balance de oxígeno es

$$[O_2]_i \frac{do}{dt} = D [O_2]_i (1 - o) + k_1^0 a [O_2]_i (1 - o) - r X \quad (4.174)$$

que se reduce a la misma ecuación diferencial anterior sustituyendo  $D$  por  $(D + k_1^0 a)$  y aplicando la condición inicial:

$$t = 0 \quad o = 0,18$$

de acuerdo con los resultados indicados en la Tabla 4.72. Con lo que la solución general es:

$$o = \left[ 0,18 - \left( 1 - \frac{r_0 X}{[O_2]_i (D + k_1^0 a)} \right) \right] \exp \left[ - (D + k_1^0 a) t \right] + \left( 1 - \frac{r_0 X}{[O_2]_i (D + k_1^0 a)} \right) \quad (4.175)$$

Puesto que, antes y después del experimento, la concentración de oxígeno está prácticamente estabilizada en 0,603, se tomará este valor como la concentración de estado cuasi-estacionario

$$o_e = 0,603 \quad (4.176)$$

Las ecuaciones deducidas anteriormente para el estado estacionario, (4.170), el periodo de interrupción de la aireación, (4.173), y el periodo de recuperación (4.175), permiten la determinación de  $r_0 X / [O_2]_i$ , ecuación (4.173), y, conocido éste,  $k_1^0 a$  por las ecuaciones (4.170) o (4.175).

Los valores obtenidos son:

$$(4.173) \longrightarrow \frac{r_0 X}{[O_2]_i} = 0,00123 \text{ s}^{-1}$$

$$(4.170) \longrightarrow k_1^0 a = 0,00303 \text{ s}^{-1}$$

$$(4.175) \longrightarrow k_1^0 a = 0,00293 \text{ s}^{-1}$$

donde los resultados obtenidos de las ecuaciones (4.173) y (4.175) se han calculado por regresión no lineal.

Si se tiene en cuenta el retraso del electrodo, éste no afecta a la ecuación de estado estacionario, (4.170), pero sí a las otras dos, que se transforman en:

$$L = \left[ \frac{k_e}{k - D} \exp(-Dt) - \frac{D}{k_e - D} \exp(-k_e t) \right] \left[ 0,605 - \left( 1 - \frac{r_0 X}{D [O_2]_i} \right) \right] + \left( 1 - \frac{r_0 X}{D [O_2]_i} \right) \quad (4.177)$$

y

$$L = \left[ \frac{k_e}{k_e - (D + k_1^0 a)} \exp\left[-(D + k_1^0 a)t\right] - \frac{D + k_1^0 a}{k_e - (D + k_1^0 a)} \exp(-k_e t) \right] \left[ 0,18 - \left( 1 - \frac{r_0 X}{[O_2]_i (D + k_1^0 a)} \right) \right] + \left( 1 - \frac{r_0 X}{[O_2]_i (D + k_1^0 a)} \right) \quad (4.178)$$

utilizando el valor conservativo de  $k_e$  de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  y recalculando los parámetros anteriores

$$(4.177) \longrightarrow \frac{r_0 X}{[O_2]_i} = 9,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$(4.170) \longrightarrow k_1^0 a = 0,00227 \text{ s}^{-1}$$

$$(4.178) \longrightarrow k_1^0 a = 0,00251 \text{ s}^{-1}$$

La aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos conduce a valores del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno del orden del 30% de los obtenidos tanto por el método químico con oxígeno puro como por el método dinámico en ausencia de microorganismos.

Este resultado puede explicarse, en parte, porque en este método se utiliza aire como fase gaseosa y, de acuerdo con lo indicado en los APARTADOS 4.4.3. y 4.4.4., la fuerza impulsora correcta en la etapa de aireación dependerá de las distribuciones de tamaños de burbuja en la corriente gaseosa de entrada y en el interior del contactor.

Sin embargo, este efecto en la utilización de aire en los métodos químicos sólo provocaba una disminución del área interfacial medida del 15 al 20%, mientras que en la aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos esta disminución ha sido del 70%, lo que sugiere que debe existir otra causa para esta diferencia.

Como ya se ha indicado en la INTRODUCCIÓN, APARTADO 2.5., el microorganismo utilizado, *Azotobacter vinelandii*, es capaz de responder a cambios bruscos en la concentración de oxígeno, "estrés por oxígeno", alterando su metabolismo. Esta respuesta se ha comprobado experimentalmente para la acción de la nitrogenasa, es decir, en condiciones de fijación de nitrógeno atmosférico y es evidente que el método dinámico en presencia de microorganismos se basa en la hipótesis de que la velocidad de consumo metabólico de oxígeno determinada al interrumpir la aireación,  $rX/[O_2]_i$ , es la misma que la correspondiente a la segunda etapa, al conectar de nuevo la aireación.

En nuestra opinión, esta hipótesis, que implica que el microorganismo no tiene tiempo de alterar apreciablemente su metabolismo por los cambios que se están produciendo, puede no ser aceptable, lo que determinaría que la velocidad de consumo metabólico de oxígeno al interrumpir la aireación fuera inferior a la correspondiente a la segunda etapa de aireación y, por tanto, se determinaría un valor de  $k_1^0 a$ , en esta segunda etapa, inferior al real. No obstante, la demostración de esta idea, que debilitaría la base científica de la aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos requeriría mayor trabajo experimental.



## 5. CONCLUSIONES.





Como resultado de la presente Investigación se han establecido los desarrollos teóricos, observaciones experimentales y conclusiones que se indican a continuación:

- 1ª. Se ha realizado un análisis teórico de la aplicación de los métodos químicos a la determinación de parámetros de transferencia de materia gas-líquido, estableciéndose las condiciones para su aplicación y las hipótesis implicadas.
- 2ª. En el estudio experimental de la cinética de la oxidación del ion ditionito,  $S_2O_4^{2-}$ , por oxígeno molecular se ha encontrado que la velocidad de reacción no se ve influida por el pH, para valores superiores a 8, y que la reacción es de orden 1,5 con respecto al ditionito, explicándose cuantitativamente las discrepancias encontradas en la Bibliografía.
- 3ª. No obstante, la constante cinética obtenida a 25 °C al analizar la influencia del pH, de  $0,135 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$  en disoluciones de ditionito sódico con el NaOH necesario para mantener el pH elegido, difiere del valor obtenido al analizar la influencia de la temperatura en disoluciones de ditionito sódico en NaOH 1 M, que resulta de  $0,205 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ s}^{-1}$ , considerándose que esta diferencia puede ser debida, en parte, a un error en el parámetro de efecto salino del NaOH y, en parte, a la influencia de la fuerza iónica sobre la constante cinética.

- 4<sup>a</sup>. La variación de la constante cinética con la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius en el intervalo de 20 a 45 °C, con una energía de activación aparente de 37 kJ/mol.
- 5<sup>a</sup>. Se ha desarrollado un modelo teórico para la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico que permite la interpretación de los experimentos realizados sin admitir la hipótesis de régimen de reacción rápida, de acuerdo con este modelo, la concentración de oxígeno en el seno de la fase líquida es 0 para  $Ha \geq 2$  y la verdadera constante cinética es un 15% superior a los valores determinados con la hipótesis de régimen de reacción rápida.
- 6<sup>a</sup>. Se propone un mecanismo en cadena a través de radicales libres que explica la cinética de la reacción observada, el hecho de que se haya demostrado, por estudios de resonancia de espín electrónico, la presencia del intermedio propuesto en el mismo: el radical  $\cdot SO_2$ , en disoluciones alcalinas de ditionito sódico, confirma más este mecanismo.
- 7<sup>a</sup>. Se ha comprobado que la absorción de oxígeno por disoluciones alcalinas de ditionito sódico permite su aplicación para la determinación simultánea de áreas interfaciales específicas y coeficientes volumétricos de transferencia de materia, ya que el proceso de oxidación transcurre en dos etapas: en la primera, oxidación de ditionito a sulfito y sulfato, en régimen de reacción rápida, la cinética del proceso puede seguirse por el consumo de base necesario para mantener constante el pH, y permite la determinación del área interfacial específica; en la segunda, oxidación de sulfito a sulfato, que, en ausencia de catalizador intencionalmente añadido, transcurre en el régimen hidrodinámico, la cinética del proceso debe seguirse por la disminución del poder reductor de la disolución, y permite la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia.
- 8<sup>a</sup>. Se ha realizado un análisis de la aplicabilidad del método anterior a los diferentes contactores gas-líquido utilizados en la Industria, el problema principal reside en que la duración de la primera etapa puede ser muy pequeña para los contactores muy efi-

- caces, máximos valores de  $a$  y  $k_1^0$ , si bien, debe tenerse presente que estos biorreactores suelen estar equipados con control y registro del pH, lo que permitiría seguir la primera etapa de una forma automática.
- 9ª. Se ha analizado la posibilidad de facilitar la aplicación del método propuesto en la 7ª Conclusión utilizando aire en lugar de oxígeno puro, que al mismo tiempo prolongaría la duración de la primera etapa. Los resultados obtenidos para el área interfacial específica, despreciando el cambio de composición de la fase gaseosa a su paso por el contactor, son apreciablemente inferiores a los obtenidos con oxígeno puro.
- 10ª. Se ha realizado un análisis teórico simplificado de la influencia de la disminución del tamaño de burbuja cuando se absorbe un gas puro, encontrando que sólo las burbujas suficientemente pequeñas para desaparecer antes de abandonar la fase líquida pueden influir en el área interfacial específica medida.
- 11ª. Se ha realizado un análisis teórico simplificado de la influencia del cambio de composición de la fase gaseosa cuando se utiliza una mezcla del gas que se absorbe con un inerte, demostrándose que la verdadera fuerza impulsora media para el proceso de transferencia en sistemas no coalescentes puede ser apreciablemente inferior a la correspondiente a la composición del gas que abandona el contactor (hipótesis de mezcla perfecta).
- 12ª. Este último análisis explica, en nuestra opinión, las diferencias observadas en los experimentos con oxígeno puro y con aire, comentadas en la 9ª Conclusión, y pone de manifiesto la posibilidad de obtener información sobre la distribución de tamaños de burbuja en el interior del contactor mediante experimentos de absorción de oxígeno puro y diferentes mezcla oxígeno-nitrógeno.
- 13ª. Los valores del coeficientes volumétrico de transferencia de oxígeno obtenidos en la aplicación del método dinámico en ausencia de microorganismos con los intercambios:  $O_2 \rightarrow N_2$  y  $N_2 \rightarrow O_2$ , son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por el método químico con oxígeno puro. Sin embargo, los valores de  $k_1^0$  a deter-

minados en la desorción,  $O_2 \rightarrow N_2$ , son significativamente inferiores a los determinados en la absorción,  $N_2 \rightarrow O_2$ .

- 14<sup>a</sup>. En la aplicación del método dinámico en presencia de microorganismos, el valor de  $k_1^0$  obtenido es del orden del 30% del obtenido en el método químico con oxígeno puro. Puesto que en estos experimentos se utiliza aire, esta disminución es debida, en parte, al cambio de composición de la fase gaseosa, que depende de la distribución de tamaños de burbuja, y, en nuestra opinión, también se debe al cambio en el consumo metabólico de oxígeno por el microorganismo en respuesta al "estrés" por oxígeno provocado por la aplicación del método dinámico.

## 6. NOMENCLATURA.



---

<b>a</b>	Area interfacial específica.
<b>A</b>	Reactivo de la fase gaseosa.
<b>B</b>	Reactivo de la fase líquida.
<b>c</b>	Equivalentes de poder reductor por $m^3$ de disolución.
<b><math>c_A</math></b>	Concentración de <b>A</b> . Subíndices: <b>b</b> , en el seno de la fase líquida; <b>i</b> , en la interfase; <b>0</b> , inicial.
<b><math>D_A</math></b>	Difusividad de <b>A</b> en la fase líquida.
<b><math>D_B</math></b>	Difusividad de <b>B</b> en la fase líquida.
<b><math>D_0</math></b>	Difusividad del oxígeno en agua pura.
<b><math>D_{O_2}</math></b>	Difusividad del oxígeno en la fase líquida.
<b>E</b>	Factor de aceleración química.
<b><math>E_i</math></b>	Factor de aceleración química para reacción instantánea.
<b><math>H_0</math></b>	Constante de la ley de Henry para agua pura.
<b><math>H_d</math></b>	Constante de la ley de Henry para la disolución.
<b>Ha</b>	Número de Hatta.

## Nomenclatura

---

$k$	Constante cinética de la reacción de la fase líquida.
$k_e$	Constante cinética del electrodo.
$k_1^0 a$	Coefficiente volumétrico de transferencia de materia.
$k_1^0$	Coefficiente de transferencia de <b>A</b> a través de la fase líquida.
$K_0$	Constante de saturación del oxígeno de la velocidad específica de crecimiento.
$L$	Lectura del electrodo de oxígeno.
$N_A$	Flujo de <b>A</b> a través de la interfase.
$N_B$	Flujo de <b>B</b> .
$o$	Tanto por uno de saturación de la fase líquida con respecto al oxígeno. Subíndice: <b>e</b> , en el estado estacionario.
$P_v$	Presión de vapor de la disolución.
$r$	Velocidad específica de consumo de oxígeno por los microorganismos.
$R$	Constante de los gases.
$r_0$	Velocidad específica de consumo de oxígeno.
$r_{0, \max}$	Velocidad máxima de respiración.
$t$	Tiempo.
$T$	Temperatura.
$x$	Distancia desde la interfase.
$X$	Concentración de biomasa, g/L.
$y_0$	Fracción molar de oxígeno en el gas. Subíndices: <b>e</b> , entrada; <b>s</b> , salida; <b>m</b> , media.
$z$	Coefficientes estequiométrico.
$[O_2]_i$	Concentración de oxígeno en la interfase.
$\delta$	Profundidad de la película.



## 7. BIBLIOGRAFÍA.



Aiba, S. y Huang, S.Y.: "Oxygen Permeability and Diffusivity in Polymer Membranes Immersed in Liquids", *Chem. Eng. Sci.*, **24** (7), 1149-1159 (1969).

Aiba, S.; Koizumi, J.; Ru, J.S. y Mukhopadhyay, S.N.: "The Effect of Temperature on  $k_L a$  in Thermophilic Cultivation of *Bacillus stearothermophilus*", *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 1136-1138 (1984).

Andreeva, N.B. y Khmel, A.: "Kinetics of Oxygen Consumption by the Cells of *Azotobacter vinelandii* in Batch and Continuous Cultures", *Mikrobiologiya*, **39** (2), 280-287 (1970).

Andrew, S.P.S.: "Gas-liquid Mass Transfer in Microbiological Reactors", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 3-13 (1982).

Andújar Peral, J.M.: "Determinación de Áreas Interfaciales en Tanques de Burbujeo Agitados, Mediante la Absorción de Oxígeno por Disoluciones de Sulfito Sódico". Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1985).

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15<sup>th</sup> Edition, Amer. Health Assoc., Washington, DC. (1981).

Astarita, G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier, Amsterdam (1967).

Astarita, G.; Savage, D.W. y Bisio, A.: "Gas Treating with Chemical Solvents", John Wiley (1983).

Bandyopadhyay, B.; Humphrey, A.E. y Taguchi, H.: "Dynamic Measurement of the Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Fermentation Systems", *Biotechnol. Bioeng.*, **9** (4), 533-544 (1967).

Battino, R. y Clever, H.L.: "The Solubility of Gases in Liquids", *Chem. Rev.*, **60**, 395-463 (1966)

Becking, J.H.: "Azotobacteraceae" en BERGEY'S MANUAL OF DETERMINATIVE BACTERIOLOGY, 8<sup>th</sup> Edition, Buchanan, R.E. y Gibbons, N.E. (editores), (1974), pags.: 253-255.

Becking, J.H.: "The Family Azotobacteraceae" en THE PROKARYOTES, 2<sup>nd</sup> Edition, A HANDBOOK ON THE BIOLOGY OF BACTERIA ECOPHYSIOLOGY, ISOLATION, IDENTIFICATION, APPLICATIONS, Ballows, A.; Trüper, H.G.; Dworkin, M.; Harder, W. y Schleifer, K.-H. (editores), (1992), pags.: 3144-3170.

Blázquez García, G.: "Cinética de Reacciones Enzimáticas Controladas por la Transferencia de Oxígeno". Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1991).

Blenke, H.: "Biochemical Loop Reactors" en BIOTECHNOLOGY, Rehm, H.J. y REED, G. (editores), vol. 2, Brauer, H. (editor), VCH (1985), pags.: 465-517.

Botton, R.; Cosserat, D. y Charpentier, J.-C.: "A New Laboratory Apparatus for the Study of Gas-Liquid Reactions and the Simulation of Reactors: the Gas-Lift Bubble-Column", *Intern. Chem. Eng.*, **27** (2), 243-257 (1987).

Brauer, H.: "Stirred Vessel Reactors" en BIOTECHNOLOGY, Rehm, H.J. y REED, G. (editores), vol. 2, Brauer, H. (editor), VCH (1985), pags.: 395-444.

Camacho, F.; Molina, E.; Valdés, F. y Andújar, J.M.: "Influence of Operating and Physical Variables on Interfacial Area Determination", *A.I.Ch.E. Journal*, **37** (8), 1196-1204 (1991).

Camacho, F.; Páez, M.P.; Blázquez, G. y Garrido, J.M.: "Oxygen Absorption in Alkaline Sodium Dithionite Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **47** (17/18), 4309-4314 (1992).

Charpentier, J.-C.: " Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors", *Adv. Chem. Eng.*, **11**, 1-133 (1981).

Chen, J.; Tannahill, A.L. y Shuler, M.L.: "Design of a System for the Control of Low Dissolved Oxygen Concentrations: Critical Oxygen Concentrations for *Azotobacter vinelandii* y *Escherichia coli*", *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 151-155 (1985).

Danckwerts, P.V.: "Gas-liquid Reactions", McGraw-Hill (1970).

de Coursey, W.J.: "Absorption with Chemical Reaction: Development of a New Relation for the Danckwerts Model", *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1867-1872 (1974).

de Waal, K.J.A. y Okenson, J.C.: "Oxidation of Aqueous Sodium Sulfite Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **21** (6-7), 559-572 (1966).

Deckwer, W.D.: "Bubble Column Reactors" en BIOTECHNOLOGY, Rehm, H.J. y REED, G. (editores), vol. 2, Brauer, H. (editor), VCH (1985), pags.: 445-464.

di Luccio, R.C. y Kirwan, D.J.: "Effect of Dissolved Oxygen on Nitrogen Fixation by *A. vinelandii*. I. Free Cell Cultures", *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 81-86 (1984).

Dunn, I.J. y Einsele, A.: "Oxygen Transfer Coefficients by the Dynamic Method", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25** (9), 707-720 (1975).

Eady, R.R.: "The Dinitrogen-Fixing Bacteria" en THE PROKARYOTES, 2<sup>nd</sup> Edition, A HANDBOOK ON THE BIOLOGY OF BACTERIA ECOPHYSIOLOGY, ISOLATION, IDENTIFICATION, APPLICATIONS, Ballows, A.; Trüper, H.G.; Dworkin, M.; Harder, W. y Schleifer, K.-H. (editores) (1992), pags.: 534-553.

Fiechter, A.: "Physical and Chemical Parameters of Microbial Growth" en ADVANCES IN BIOCHEMICAL ENGINEERING / BIOTECHNOLOGY, vol. 30, Fiechter A. (editor), Springer-Verlag (1984), pags.: 7-60.

Fukushima, S.; Uyama, A.; Yamaguchi, Y.; Tsuji, E. y Mezaki, S.: "Oxygen Absorption into Sodium Dithionite Solution", *J. Chem. Eng. of Japan*, **11** (4), 283-289 (1978).

George, S.E.; Costenbader, C.J. y Melton, T.: "Diauxic Growth in *Azotobacter vinelandii*", *J. Bacteriol.*, **164** (2), 866-871 (1985).

González-López, J.: "Interacción Planta-microorganismo: Biología del Nitrógeno" en MICROORGANISMOS DIAZOTROFOS ASOCIADOS A RAICES DE PLANTAS NO-LEGUMINOSAS, González-López, J. y Lluch, C. (editores), Rueda, Madrid (1992), pag.: 71.

Greenwood, N.N. y Earnshaw, A.: "Chemistry of the Elements" Pergamon Press, Oxford (1984), pags.: 853-854.

Hikita, H.; Asai, S. y Azuma, Y.: "Solubility and Diffusivity of Oxygen in Aqueous Sucrose Solutions", *Can. J. Chem. Eng.*, **56** (3), 371-374 (1978).

Hikita, H.; Ishikawa, H. y Matsuda, M.: "Kinetics of Oxydation of Cuprous Chloride by Oxygen in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions", *Can. J. Chem. Eng.*, **58** (5), 594-600 (1980).

Hikita, H.; Ishikawa, H.; Sakamoto, N. y Esaka, N.: "Kinetics of Absorption of Oxygen in Aqueous Alkaline Solutions of Sodium Dithionite", *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 392-396 (1978).

Himmelblau, D.M.: "Diffusion of Dissolved Gases in Liquids", *Chem. Rev.*, **64**, 527-550 (1964).

Hitchman, M.L.: "Measurement of Dissolved Oxygen", John Wiley (1978).

Ho, C.S.; Ju, L.-K. y Ho, C.-T.: "Measuring oxygen diffusion coefficients with polarographic oxygen electrodes. II Fermentation media", *Biotech. Bioeng.*, **28**, 1086-1092 (1986).

Iwahashi, H.; Hachiya, Y. y Someya, J. "Isolation and Characterization of Oxygen Sensitive Mutants of *Azotobacter vinelandii*", *F.E.M.S. Microbiol. Letters*, **77**, 73-78 (1991).

Jhaveri, A.S. y Sharma, M.M.: "Absorption of Oxygen in Aqueous Alkaline Solutions of Sodium Dithionite", *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1-8 (1968).

Kawagoe, M. y Robinson, C.W.: "The Kinetics of Dissolved Oxygen Reaction in Aqueous Sodium Dithionite Solutions", *Can. J. of Chem. Eng.*, **59**, 471-474 (1981).

Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J. y Bruckenstein, S.: "Análisis Químico Cuantitativo" 4ª Edición, Ed.: Nigar, S.R.L., Buenos Aires (1972), pags.: 871-890.

Linek, V. y Mayrhoferova, J.: "The Chemical Method for the Determination of the Interfacial Area. The Influence of Absorption Rate on the Hold-up and on Interfacial Area in a Heterogenous Gas-liquid System", *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 481-496 (1969).

Linek, V. y Vacek, V.: "Chemical Engineering Use of Catalyzed Sulfite Oxidation Kinetics for the Determination of Mass Transfer Characteristics of Gas-Liquid Contactors", *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1747-1768 (1981).

Linek, V.; Benes, P. y Hovorka, F.: "The Role of Interphase Nitrogen Transport in the Dynamic Measurement of the Overall Volumetric Mass Transfer Coefficient in Air-Sparged Systems", *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 301-319 (1981).

Linek, V.; Benes, P. y Vacek, V.: "Dynamic Pressure Method for  $k_1a$  Measurement in Large-Scale Bioreactors", *Biotechnol. Bioeng.*, **33**, 1406-1412 (1989).

Linek, V.; Mayrhoferova, J. y Mosnerova, J.: "Influence of Diffusivity on Liquid-Phase Mass Transfer in Solutions of Electrolytes", *Chem. Eng. Sci.*, **25** (6), 1033-1045 (1970).

Linek, V.; Benes, P., Vacek, V. y Hovorka, F.: "Analysis of Differences in  $k_1a$  Values Determined by Steady-State and Dynamic Methods in Stirred Tanks", *The Chem. Eng. Journal*, **25**, 77-88 (1982).

Morello, J.A.; Craw, M.R.; Constantine, H.P. y Foster, R.E.: "Rate of Reaction of Dithionite Ion with Oxygen in Aqueous Solution", *J. Appl. Physiol.*, **19** (3), 522-525 (1964).

Oolman, T.O. y Blanch, H.W.: "Bubble Coalescence in Air-Sparged Biorreactors", *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 578-584 (1986).

Perry, R.H. y Green, D. "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6ª Edición, McGraw-Hill (1984), pags.: 3-45, 3-73, 3-103.

Post, E.; Kleiner, D. y Oelze, J.: "Whole Cell Respiration and Nitrogenase Activities in *Azotobacter vinelandii* Growing in Oxygen Controlled Continuous Culture", *Arch. Microbiol.*, **134**, 68-72 (1983).

Ratcliff, G.A. y Holdcroft, J.G.: "Diffusivities of Gases in Aqueous Electrolyte Solutions", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 315-319 (1963).

Reith, T. y Beek, W.J.: "The Oxidation of Aqueous Sodium Sulphite Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1331-1339 (1973).

Rinker, R.G.; Gordon, T.P.; Mason, D.M.; Sakaida, R.R. y Corcoran, W.H.: "Kinetics and Mechanism of the Air Oxidation of the Dithionite Ion ( $S_2O_4^{2-}$ ) in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem.*, **64**, 573-581 (1960).

Robson, R.L. y Postgate, J.R.: "Oxygen and Hydrogen in Biological Nitrogen Fixation", *Ann. Rev. Microbiol.*, **34**, 183-207 (1980).

Ruchti, G.; Dunn, I.J. y Bourne, J.R.: "Comparison of Dynamic Oxygen Electrode Methods for the Measurement of  $K_1a$ ", *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 277-290 (1981).



Sauter, A. y Stoub, K.: "Water; and Salt" en ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis. Horwitz, W., (editor), Washington (1990), pag. 315.

Schumpe, A: "Gas solubilities in Biomedica" en BIOTECHNOLOGY, Rehm, H.J. y Reed, G. (editores), vol. 2, Brauer, H. (editor), VCH (1985), pags.: 159-170.

Schumpe, A.; Quicker, G. y Deckwer, W.-D.: "Gas Solubilities in Microbial Culture Media", *Adv. Biochem. Eng.*, **24**, 1-38 (1982).

Shaikh, A.A. y Zaidi, S.M.J.: "Kinetics of Oxygen Absorption in Aqueous Sodium Dithionite Solutions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **56** (2), 139-145 (1993).

Shawky, B.T.; Ghali, Y.; Ahmed, F.A. y Kahil, T.: "Biochemical Studies on the Effect of Various Carbon Sources on Growth, Nitrogen Fixation, and Main Cellular Constituents of *Azotobacter vinelandii*, Strain IV Grown under Various Cultivation Conditions", *Acta Biotechnol.*, **7** (4), 361-369 (1987).

Singh, D.K.; Sharma, R.N. y Srivastava, R.D.: "Kinetics of Oxidation of Sodium Dithionite by Flow Thermal Method" *A.I.Ch.E. Journal*, **24** (2), 232-237 (1978).

Sobotka, M.; Prokop, A.; Dunn, I.J. y Einsele, A.: "Review of Methods for the Measurement of Oxygen Transfer in Microbial Systems" en ANNUAL REPORTS ON FERMENTATION PROCESSES, vol. 5, Tsao, G.T. (editor), Academic Press (1982), pags.: 127-210.

Sollfrank, U. y Gujer, W.: "Simultaneous Determination of Oxygen Uptake Rate and Oxygen Transfer Coefficient in Activated Sludge Systems by an On-Line Method", *Wat. Res.*, **24**, 725-732 (1990).

Tauchert, K.; Jahn, A. y Oelze, J.: "Control of Diauxic Growth of *Azotobacter vinelandii* on Acetate and Glucose", *J. Bacteriol.*, **172** (11), 6447-6751 (1990).

Toor, H.L. y Marchello, J.M.: "Film Penetration Model for Mass and Heat Transfer", *A.I.Ch.E. Journal*, **4**, 97 (1958).

van Krevelen, D.W. y Hoftijzer, P.J.: "Kinetics of Gas-Liquid Reaction. I General Theory", *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 563-586 (1948).

Van't Reit, K.: "Review of Measuring Methods and Results in Nonviscous Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels", *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **18** (3), 357-364 (1979).

Vivian, J.E. y King, C.J.: "Diffusivities of Slightly Soluble Gases in Water", *A.I.Ch.E. Journal*, **10** (2), 220-221 (1964)

Weast, R.C. (Editor) "CRC Handbook of Chemistry and Physics 61<sup>st</sup> Edition 1980-1981", CRC Press, Boca Ratón, Florida (1980), pags.: D-167, D-265.

**8. APÉNDICES.**



8.1. APÉNDICE I. AJUSTE CON FUNCIONES SPLINE CÚBICAS

Considérese una función spline de 3<sup>er</sup> orden, expresada en la forma:

$$B_k(x) = a_{0k} + a_{1k} \left( \frac{x - x_k}{\Delta x_k} \right) + a_{2k} \left( \frac{x - x_k}{\Delta x_k} \right)^2 + a_{3k} \left( \frac{x - x_k}{\Delta x_k} \right)^3 \quad (8.1)$$

para el intervalo  $k$ , entre los nodos  $k$  y  $k+1$ , de manera que

$$\Delta x_k = x_{k+1} - x_k \quad (8.2)$$

al tratar de sustituir los coeficientes  $a_{0k}$ ,  $a_{1k}$ ,  $a_{2k}$  y  $a_{3k}$  por los valores de la función y su derivada segunda en los nodos:

$$y_k = a_{0k} \quad (8.3)$$

$$y_{k+1} = a_{0k} + a_{1k} + a_{2k} + a_{3k} \quad (8.4)$$

la segunda derivada viene dada por

$$B_k''(x) = \frac{2 a_{2k}}{\Delta x_k^2} + \frac{6 a_{3k}}{\Delta x_k^2} \left( \frac{x - x_k}{\Delta x_k} \right) \quad (8.5)$$

que aplicada en ambos nodos

$$c_k = \frac{2 a_{2k}}{\Delta x_k^2} \quad (8.6)$$

$$c_{k+1} = \frac{2 a_{2k}}{\Delta x_k^2} + \frac{6 a_{3k}}{\Delta x_k^2} \quad (8.7)$$

De las ecuaciones (8.3), (8.4), (8.6) y (8.7) se obtiene:

$$a_{0k} = y_k \quad (8.8)$$

$$a_{2k} = \frac{c_k \Delta x_k^2}{2} \quad (8.9)$$

$$a_{3k} = (c_{k+1} - c_k) \frac{\Delta x_k^2}{6} \quad (8.10)$$

$$a_{1k} = y_{k+1} - y_k - \frac{\Delta x_k^2}{3} c_k - \frac{\Delta x_k^2}{6} c_{k+1} \quad (8.11)$$

que, sustituidas en (8.1) conducen a:

$$\begin{aligned} B_k(x) &= \left(1 - \frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right) y_k + \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right) y_{k+1} + \\ &+ \left[ -\frac{\Delta x_k^2}{3} \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right) + \frac{\Delta x_k^2}{2} \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right)^2 - \frac{\Delta x_k^2}{6} \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right)^3 \right] c_k + \\ &+ \left[ -\frac{\Delta x_k^2}{6} \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right) + \frac{\Delta x_k^2}{6} \left(\frac{x - x_k}{\Delta x_k}\right)^3 \right] c_{k+1} \end{aligned} \quad (8.12)$$

ecuación que, como se puede comprobar, ya cumple las condiciones de continuidad de la función y de su segunda derivada entre intervalos.

La continuidad de la primera derivada exige que en cada nodo interno

$$B'_{k-1}(x_k) = B'_k(x_k) \quad k = 2, 3, \dots, n-1 \quad (8.13)$$

siendo  $n$  el número de nodos.

Derivando (8.12), se obtiene:

$$B'_k(x) = -\frac{y_k}{\Delta x_k} + \frac{y_{k+1}}{\Delta x_k} + \left[ -\frac{\Delta x_k}{3} + \Delta x_k \left( \frac{x - x_k}{x_k} \right) - \frac{\Delta x_k}{2} \left( \frac{x - x_k}{x_k} \right)^2 \right] c_k + \left[ -\frac{\Delta x_k}{6} + \frac{\Delta x_k}{2} \left( \frac{x - x_k}{x_k} \right)^2 \right] c_{k+1} \quad (8.14)$$

que aplicada al nodo  $k$ , en los dos polinomios que coinciden en él:

$$B'_{k-1}(x_k) = -\frac{y_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} + \frac{y_k}{\Delta x_{k-1}} + \frac{\Delta x_{k-1}}{6} c_{k-1} + \frac{\Delta x_{k-1}}{3} c_k \quad (8.15)$$

$$B'_k(x_k) = -\frac{y_k}{\Delta x_k} + \frac{y_{k+1}}{\Delta x_k} - \frac{\Delta x_k}{3} c_k - \frac{\Delta x_k}{6} c_{k+1} \quad (8.16)$$

y, por tanto, la ecuación (8.13) queda en la forma:

$$-\frac{1}{\Delta x_{k-1}} y_{k-1} + \left( \frac{1}{\Delta x_{k-1}} + \frac{1}{\Delta x_k} \right) y_k - \frac{1}{\Delta x_k} y_{k+1} + \frac{\Delta x_{k-1}}{6} c_{k-1} + \left( \frac{x_{k-1}}{3} - \frac{x_k}{6} \right) c_k - \frac{x_k}{6} c_{k+1} = 0 \quad (8.17)$$

Se desea determinar los valores de  $y_k$  y  $c_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) que minimizan

$$F = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{m_k} (y_i - B_k(x_i))^2 \quad (8.18)$$

siendo  $m_k$  el número de puntos experimentales  $(x_i, y_i)$  del intervalo  $k$

$$\sum_{k=1}^{n-1} m_k = m \quad (8.19)$$

sometidos a las restricciones de  $n-2$  ecuaciones de la forma (8.17).

Para ello, puede utilizarse el método de los multiplicadores de Lagrange, llamando  $v_m$  a las  $2n$  variables  $(n, y_k$  y  $n, c_k)$

$$\frac{\partial F}{\partial v_m} + \sum_{k=1}^{n-2} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial v_m} = 0 \quad (8.20)$$

donde  $\phi_k$  son las ecuaciones (8.17) y  $\lambda_k$ , los correspondientes multiplicadores de Lagrange.

Por tanto, se dispone de  $2n$  ecuaciones de la forma (8.20) y  $n-2$  ecuaciones de la forma (8.17) con  $2n$  incógnitas más  $n-2$  multiplicadores de Lagrange, por lo que, el sistema está determinado.

Las  $n-2$  ecuaciones de la forma (8.17) son:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{\Delta x_1} y_1 + \left( \frac{1}{\Delta x_1} + \frac{1}{\Delta x_2} \right) y_2 - \frac{1}{\Delta x_2} y_3 + \frac{\Delta x_1}{6} c_1 + \\
 & \quad \left( \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{3} \right) c_2 + \frac{\Delta x_2}{6} c_3 = 0 \\
 & \quad \vdots \\
 & \quad \vdots \\
 & -\frac{1}{\Delta x_{n-2}} y_{n-2} + \left( \frac{1}{\Delta x_{n-2}} + \frac{1}{\Delta x_{n-1}} \right) y_{n-1} - \frac{1}{\Delta x_{n-1}} y_n + \frac{\Delta x_{n-2}}{6} c_{n-2} + \\
 & \quad \left( \frac{\Delta x_{n-2} + \Delta x_{n-1}}{3} \right) c_{n-1} + \frac{\Delta x_{n-1}}{6} c_n = 0
 \end{aligned} \tag{8.21}$$

Las  $2n$  ecuaciones de la forma (8.20) son:

$$-2 \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{m_k} (y_i - B_k(x_i)) \frac{\partial B_k(x_i)}{\partial v_m} + \sum_{k=1}^{k-2} \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial v_m} = 0 \tag{8.22}$$

$n$  de ellas implican derivadas respecto a  $y_k$ , mientras que las otras  $n$  respecto a  $c_k$ .

Teniendo en cuenta la ecuación (8.12), todas las derivadas de  $B_k(x)$  respecto a  $y_k$  se anulan, excepto las de  $B_{k-1}(x)$  y  $B_k(x)$ ; lo mismo ocurre cuando se derivan respecto a  $c_k$ , salvo cuando se trata de  $y_1$  y  $c_1$  o de  $y_n$  y  $c_n$  donde sólo existe un término en el sumatorio extendido a todos los intervalos:



$$\frac{\partial B_1(x_i)}{\partial y_1} = 1 - \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \quad (8.23)$$

$$\frac{\partial B_1(x_i)}{\partial c_1} = -\frac{\Delta x_1^2}{3} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) + \frac{\Delta x_1^2}{2} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right)^2 - \frac{\Delta x_1^2}{6} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right)^3 \quad (8.24)$$

$$\frac{\partial B_{k-1}(x_i)}{\partial y_k} = \frac{x_i - x_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} \quad (8.25)$$

$$\frac{\partial B_k(x_i)}{\partial y_k} = 1 - \frac{x_i - x_k}{\Delta x_k} \quad (8.26)$$

$$\frac{\partial B_{k-1}(x_i)}{\partial c_k} = -\frac{\Delta x_{k-1}^2}{6} \left( \frac{x_i - x_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} \right) + \frac{\Delta x_{k-1}^2}{6} \left( \frac{x_i - x_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} \right)^3 \quad (8.27)$$

$$\frac{\partial B_k(x_i)}{\partial c_k} = -\frac{\Delta x_k^2}{3} \left( \frac{x_i - x_k}{\Delta x_k} \right) + \frac{\Delta x_k^2}{2} \left( \frac{x_i - x_k}{\Delta x_k} \right)^2 - \frac{\Delta x_k^2}{6} \left( \frac{x_i - x_k}{\Delta x_k} \right)^3 \quad (8.28)$$

$$\frac{\partial B_{n-1}(x_i)}{\partial y_n} = \frac{x_i - x_{n-1}}{\Delta x_{n-1}} \quad (8.29)$$

$$\frac{\partial B_{n-1}(x_i)}{\partial c_n} = -\frac{\Delta x_{n-1}^2}{6} \left( \frac{x_i - x_{n-1}}{\Delta x_{n-1}} \right) + \frac{\Delta x_{n-1}^2}{6} \left( \frac{x_i - x_{n-1}}{\Delta x_{n-1}} \right)^3 \quad (8.30)$$

Reordenando la ecuación (8.17):

$$\begin{aligned} \Phi_k = & \frac{\Delta x_k}{6} c_k + \left( \frac{\Delta x_k + \Delta x_{k+1}}{3} \right) c_{k+1} + \frac{\Delta x_{k+1}}{6} c_{k+2} - \frac{1}{\Delta x_k} y_k + \\ & \left( \frac{1}{\Delta x_k} + \frac{1}{\Delta x_{k+1}} \right) y_{k+1} - \frac{1}{\Delta x_{k+1}} = 0 \end{aligned} \quad (8.31)$$

Por lo que, el segundo sumando de la ecuación (8.20)

$$\sum_{k=1}^{k-2} \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial v_m} \quad (8.32)$$

$m (1, 2, \dots, n); c_1, c_2, \dots, c_k, y_1, y_2, \dots, y_k$

quedaría

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_1}{\partial c_1} = \lambda_1 \left( \frac{\Delta x_1}{6} \right) \quad (8.33)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_2}{\partial c_2} = \lambda_1 \left( \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{3} \right) + \lambda_2 \left( \frac{\Delta x_2}{6} \right) \quad (8.34)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_3}{\partial c_3} = \lambda_1 \left( \frac{\Delta x_2}{6} \right) + \lambda_2 \left( \frac{\Delta x_2 + \Delta x_3}{3} \right) + \lambda_3 \left( \frac{\Delta x_3}{6} \right) \quad (8.35)$$

⋮

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_{k-2}}{\partial c_{k-2}} = \lambda_{k-4} \left( \frac{\Delta x_{k-3}}{6} \right) + \lambda_{k-3} \left( \frac{\Delta x_{k-3} + \Delta x_{k-2}}{3} \right) + \lambda_{k-2} \left( \frac{\Delta x_{k-2}}{6} \right) \quad (8.36)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_{k-1}}{\partial c_{k-1}} = \lambda_{k-3} \left( \frac{\Delta x_{k-2}}{6} \right) + \lambda_{k-2} \left( \frac{\Delta x_{k-2} + \Delta x_{k-1}}{3} \right) \quad (8.37)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_k}{\partial c_k} = \lambda_{k-2} \left( \frac{\Delta x_{k-1}}{6} \right) \quad (8.38)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_1}{\partial y_1} = -\lambda_1 \frac{1}{\Delta x_1} \quad (8.39)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_2}{\partial y_2} = \lambda_1 \left( \frac{1}{\Delta x_1} + \frac{1}{\Delta x_2} \right) - \lambda_2 \frac{1}{\Delta x_2} \quad (8.40)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_3}{\partial y_3} = -\lambda_1 \frac{1}{\Delta x_2} + \lambda_2 \left( \frac{1}{\Delta x_2} + \frac{1}{\Delta x_3} \right) - \lambda_3 \frac{1}{\Delta x_3} \quad (8.41)$$

⋮

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_{k-2}}{\partial y_{k-2}} = -\lambda_{k-4} \frac{1}{\Delta x_{k-3}} + \lambda_{k-3} \left( \frac{1}{\Delta x_{k-3}} + \frac{1}{\Delta x_{k-2}} \right) - \lambda_{k-2} \frac{1}{\Delta x_{k-2}} \quad (8.42)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_{k-1}}{\partial y_{k-1}} = -\lambda_{k-3} \frac{1}{\Delta x_{k-2}} + \lambda_{k-2} \left( \frac{1}{\Delta x_{k-2}} + \frac{1}{\Delta x_{k-1}} \right) \quad (8.43)$$

$$\sum_{k=1}^{k-2} \frac{\partial \phi_k}{\partial y_k} = -\lambda_{k-2} \frac{1}{\Delta x_{k-1}} \quad (8.44)$$

Por tanto, la primera ecuación de la forma (8.22) será ( $\mathbf{v}_k = \mathbf{y}_1$ )

$$\begin{aligned} -2 \sum_{i=1}^{m_1} \left( 1 - \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) \left[ y_i - \left( 1 - \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) y_1 - \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) y_2 - \right. \\ \left. \left( -\frac{\Delta x_1^2}{3} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) + \frac{\Delta x_1^2}{2} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right)^2 - \frac{\Delta x_1^2}{6} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right)^3 \right) c_1 - \right. \\ \left. \left( -\frac{\Delta x_1^2}{6} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right) + \frac{\Delta x_1^2}{6} \left( \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} \right)^3 \right) c_2 \right] + \lambda_1 \left( -\frac{1}{\Delta x_1} \right) = 0 \end{aligned} \quad (8.45)$$

Mientras que para la segunda, las ecuaciones (8.25) y (8.26) indican que existirán dos términos en el sumatorio de intervalos

$$\begin{aligned} -2 \sum_{i=1}^{m_1} \left( y_i - B_1(x_i) \right) \frac{x_i - x_1}{\Delta x_1} - 2 \sum_{i=1}^{m_2} \left( y_i - B_2(x_i) \right) \left( 1 - \frac{x_i - x_2}{\Delta x_2} \right) + \\ \lambda_1 \left( \frac{1}{\Delta x_1} + \frac{1}{\Delta x_2} \right) - \lambda_2 \left( \frac{1}{\Delta x_2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (8.46)$$

Con objeto de facilitar la notación, se empleará

$$\frac{x_i - x_k}{\Delta x_k} = u_{ik} \quad (8.47)$$

$$\sum_{i=1}^{m_k} u_{ik}^p = s_x[k,p] \quad p: 1, \dots, 6; \quad k: 1, \dots, n-1 \quad (8.48)$$

$$\sum_{i=1}^{m_k} y_i u_{ik}^p = s_{yx}[k,p] \quad p: 0, \dots, 3; \quad k: 1, \dots, n-1 \quad (8.49)$$

Con lo que, las ecuaciones quedan en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 & (m_1 - 2 \text{sx}[1,1] + \text{sx}[1,2]) y_1 + (\text{sx}[1,1] - \text{sx}[1,2]) y_2 + \\
 & \frac{\Delta x_1^2}{6} (-2 \text{sx}[1,1] + 5 \text{sx}[1,2] - 4 \text{sx}[1,3] + \text{sx}[1,4]) c_1 + \\
 & \frac{\Delta x_1^2}{6} (-\text{sx}[1,1] + \text{sx}[1,2] + \text{sx}[1,3] - \text{sx}[1,4]) c_2 - \frac{1}{2 \Delta x_1} \lambda_1 = \\
 & \text{syx}[1,0] - \text{syx}[1,1]
 \end{aligned} \tag{8.22\cdot 1}$$

$$\begin{aligned}
 & (\text{sx}[1,1] - \text{sx}[1,2]) y_1 + (\text{sx}[1,2] + m_2 - 2 \text{sx}[2,1] + \text{sx}[2,2]) y_2 + \\
 & (\text{sx}[2,1] - \text{sx}[2,2]) y_3 + \frac{\Delta x_1^2}{6} (-2 \text{sx}[1,2] + 3 \text{sx}[1,3] - \text{sx}[1,4]) c_1 + \\
 & \left[ \frac{\Delta x_1^2}{6} (-\text{sx}[1,2] + \text{sx}[1,4]) + \frac{\Delta x_2^2}{6} (-2 \text{sx}[2,1] + 5 \text{sx}[2,2] - \right. \\
 & \left. 4 \text{sx}[2,3] + \text{sx}[2,4]) \right] c_2 + \frac{\Delta x_2^2}{6} (-\text{sx}[2,1] + \text{sx}[2,2] + \text{sx}[2,3] - \\
 & \text{sx}[2,4]) c_3 + \left( \frac{1}{2 \Delta x_1} + \frac{1}{2 \Delta x_2} \right) \lambda_1 - \frac{1}{2 \Delta x_2} \lambda_2 = \\
 & \text{syx}[1,1] + \text{syx}[2,0] - \text{syx}[2,1]
 \end{aligned} \tag{8.22\cdot 2}$$

$$\begin{aligned}
 & (\text{sx}[n-1,1] - \text{sx}[n-1,2]) y_{n-1} + \text{sx}[n-1,2] y_n + \\
 & \frac{\Delta x_{n-1}^2}{6} (-2 \text{sx}[n-1,2] + 3 \text{sx}[n-1,3] - \text{sx}[n-1,4]) c_{n-1} + \\
 & \frac{\Delta x_{n-1}^2}{6} (-\text{sx}[n-1,2] + \text{sx}[n-1,4]) c_n - \frac{1}{2 \Delta x_{n-1}} \lambda_{n-2} = \\
 & \text{syx}[n-1,1]
 \end{aligned} \tag{8.22\cdot n}$$

Las derivadas con respecto a  $c_k$  son más complejas, por serlo las ecuaciones (8.27) y (8.28), quedando de la forma:

$$\begin{aligned}
 & \Delta x_1^2 \left[ (-2 \text{sx}[1,1] + 5 \text{sx}[1,2] - 4 \text{sx}[1,3] + \text{sx}[1,4]) y_1 + \right. \\
 & \quad \left. (-2 \text{sx}[1,2] + 3 \text{sx}[1,3] - \text{sx}[1,4]) y_2 + \right. \\
 & \quad \left. \frac{\Delta x_1^2}{6} (4 \text{sx}[1,2] - 12 \text{sx}[1,3] + 13 \text{sx}[1,4] - 6 \text{sx}[1,5] + \text{sx}[1,6]) c_1 + \right. \\
 & \quad \left. \frac{\Delta x_1^2}{6} (2 \text{sx}[1,2] - 3 \text{sx}[1,3] - \text{sx}[1,4] + 3 \text{sx}[1,5] - \text{sx}[1,6]) c_2 \right] + \quad (8.23 \cdot 1) \\
 & \quad \frac{\Delta x_1}{2} \lambda_1 = \Delta x_1^2 (-2 \text{syx}[1,1] + 3 \text{syx}[1,2] - \text{syx}[1,3])
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \Delta x_1^2 \left[ \left( -sx[1,1] + sx[1,2] + sx[1,3] - sx[1,4] \right) y_1 + \right. \\
 & \quad \left. \left( -sx[1,2] + sx[1,4] \right) \right] y_2 + \\
 & \Delta x_2^2 \left[ \left( -2sx[2,1] + 5sx[2,2] - 4sx[2,3] + sx[2,4] \right) y_2 + \right. \\
 & \quad \left. \left( -2sx[2,2] + 3sx[2,3] - sx[2,4] \right) y_3 \right] + \\
 & \frac{\Delta x_1^4}{6} \left( 2sx[1,2] - 3sx[1,3] - sx[1,4] + 3sx[1,5] - sx[1,6] \right) c_1 + \\
 & \frac{\Delta x_1^4}{6} \left( sx[1,2] - 2sx[1,4] + sx[1,6] \right) c_2 + \tag{8.23.2} \\
 & \frac{\Delta x_2^4}{6} \left( 4sx[2,2] - 12sx[2,3] + 13sx[2,4] - 6sx[2,5] + sx[2,6] \right) c_2 + \\
 & \frac{\Delta x_2^4}{6} \left( 2sx[2,2] - 3sx[2,3] - sx[2,4] + 3sx[2,5] - sx[2,6] \right) c_3 + \\
 & \left( \Delta x_1 + \Delta x_2 \right) \lambda_1 + \frac{\Delta x_2}{2} \lambda_2 = \Delta x_1^2 \left( -syx[1,1] + syx[1,3] \right) + \\
 & \quad \Delta x_2^2 \left( -2syx[2,1] + 3syx[2,2] - syx[2,3] \right)
 \end{aligned}$$

```
PROGRAM AJUSTE_SPLINES;
{FICHERO SPLINES5.PAS}

(*DISTRIBUCION DE NODOS EN 10 INTERVALOS DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE,
O MENOS SI EL SISTEMA ESTA INDETERMINADO, LOS INTERVALOS SON DE IGUAL
TAMANO, REPRODUCCION PARA LOS MISMOS VALORES DE Y INTRODUCIDOS*)

USES CRT, PRINTER;
  {$M 65000,0,0}
LABEL
  1000;
CONST
  NMAX=20;
  MMAX=100;
  PRECISION=1E-12;
TYPE
  REAL=EXTENDED;
  FICHERO=STRING[12];
  VECTORM=ARRAY[1..MMAX] OF REAL;
  VECTORN=ARRAY[1..NMAX] OF REAL;
  MATRIZSX=ARRAY[1..NMAX,0..6] OF REAL;
  MATRIZSYX=ARRAY[1..NMAX,0..3] OF REAL;
  MATRIZB=ARRAY[1..3*NMAX-2, 1..3*NMAX-1] OF REAL;
  VECTORB=ARRAY[1..3*NMAX-2] OF REAL;
  VECTORB=ARRAY[1..3*NMAX-2] OF BYTE;
VAR
  DATOS, RESULTADOS:TEXT;
  NOMBRE_FICHERO:FICHERO;
  X,Y,YCAL,DYCAL:VECTORM;
  FM,CM,E,J,M1,M,N,NE,F,I,ND,IM:BYTE;
  BMAX,SSR,SVP,E0,S0,pH,TEMP,YE,XS,DYS,LIN:REAL;
  DX,XI,C,YK,DYK,A0,A1,A2,A3:VECTORN;
  SX:MATRIZSX;
  SYX:MATRIZSYX;
  B:MATRIZB;
  JB:VECTORB;
  SOLUCION:VECTORB;
  CONT,ESCR:CHAR;
  SISTEMA:BOOLEAN;
```

```

PROCEDURE LEER_DATOS
(NOMBRE_FICHERO:FICHERO;VAR M:BYTE;VAR X,Y:VECTORM);
BEGIN
  ASSIGN(DATOS,NOMBRE_FICHERO);
  RESET(DATOS);
  READLN(DATOS,M);
  FOR I:=1 TO M DO
    READLN(DATOS,X[I],Y[I]);
  CLOSE(DATOS);
END;

```

```

FUNCTION POT(BASE:REAL;EXPONENTE:BYTE):REAL;
BEGIN
  IF BASE=0 THEN POT:=0
  ELSE POT:=EXP(EXPONENTE*LN(BASE))
END;

```

```

PROCEDURE CREAR_INTERVALOS
(N,M:BYTE;X:VECTORM;VAR DX,XI:VECTORN);
BEGIN
  XI[1]:=X[1];
  XI[N]:=X[M];
  FOR I:=2 TO N-1 DO
    XI[I]:=XI[I-1]+(X[M]-X[1])/(N-1);
  FOR I:=1 TO N-1 DO
    DX[I]:=XI[I+1]-XI[I];
  END;

```

```

PROCEDURE CALCULO_SUMATORIOS
(N,M:BYTE;X,Y:VECTORM;DX,XI:VECTORN;VAR SX:MATRIZSX;
VAR SYX:MATRIZSYX);
VAR
  P:BYTE;
  U:REAL;
BEGIN
  FOR J:=1 TO N-1 DO
    BEGIN
      FOR P:=0 TO 6 DO
        SX[J,P]:=0.;

```



```

FOR P:=0 TO 3 DO
  SYX[J,P]:=0.;
END;
SX[1,0]:=1;
SYX[1,0]:=Y[1];
I:=1;
FOR J:= 1 TO N-1 DO
  BEGIN
    WHILE (I<=M) AND (X[I]<=XI[J+1]) DO
      BEGIN
        U:=(X[I]-XI[J])/DX[J];
        FOR P:=0 TO 6 DO
          SX[J,P]:=SX[JP]+POT(U,P);
        FOR P:=0 TO 3 DO
          SYX[J,P]:=SYX[J,P]+Y[I]*POT(U,P);
        I:=I+1;
      END
    END
  END;
END;

PROCEDURE MATRIZ_COEFICIENTES
(N:BYTE;DX:VECTORN;SX:MATRIZSX;SYX:MATRIZSYX;VAR B:MATRIZB);
BEGIN
  FOR F:=1 TO 3*N-2 DO
    FOR I:=1 TO 3*N-1 DO
      B[F,I]:=0;
    B[1,1]:=POT(DX[1],4)*(4*SX[1,2]-12*SX[1,3]+13*SX[1,4]-6*SX[1,6])/6;
    B[1,2]:=POT(DX[1],4)*(2*SX[1,2]-3*SX[1,3]-SX[1,4]+3*SX[1,5]-
      SX[1,6])/6;
    B[1,N+1]:=POT(DX[1],2)*(-2*SX[1,1]+5*SX[1,2]-4*SX[1,3]+SX[1,4]);
    B[1,N+2]:=POT(DX[1],2)*(-2*SX[1,2]+3*SX[1,3]-SX[1,4]);
    B[1,2*N+1]:=DX[1]/2;
    B[1,3*N-1]:=POT(DX[1],2)*(-2*SYX[1,1]+3*SYX[1,2]-SYX[1,3]);
  FOR F:=2 TO N-1 DO
    BEGIN
      B[F,F-1]:=POT(DX[F-1],4)*(2*SX[F-1,2]-3*SX[F-1,3]-SX[F-1,4]+
        3*SX[F-1,5]-SX[F-1,6])/6;
    END
  END
END

```

```

B[F,F]:=POT(DX[F-1],4)*(SX[F-1,2]-2*SX[F-1,4]+SX[F-1,6])/6+
POT(DX[F],4)*(4*SX[F,2]-12*SX[F,3]+13*SX[F,4]-6*SX[F,5]+
SX[F,6])/6;
B[F,F+1]:=POT(DX[F],4)*(2*SX[F,2]-3*SX[F,3]-SX[F,4]+3*SX[F,5]-
SX[F,6])/6;
B[F,F+N-1]:=POT(DX[F-1],2)*(-SX[F-1,1]+SX[F-1,2]+SX[F-1,3]-
SX[F-1,4]);
B[F,F+N]:=POT(DX[F-1],2)*(-SX[F-1,2]+SX[F-1,4]+ POT(DX[F],2)*
(-2*SX[F,1]+5*SX[F,2]-4*SX[F,3]+SX[F,4]));
B[F,F+N+1]:=POT(DX[F],2)*(-2*SX[F,2]+3*SX[F,3]-SX[F,4]);
B[F,3*N-1]:=POT(DX[F-1],2)*(-SXY[F-1,1]+SYX[F-1,3]+POT(DX[F],2)*
(-2*SYX[F,1]+3*SYX[F,2]-SYX[F,3]));
END;
B[2,2*N+1]:=DX[1]+DX[2];
B[2,2*N+2]:=DX[2]/2;
FOR F:=3 TO N-2 DO
BEGIN
  B[F,F+2*N-2]:=DX[F-1]/2;
  B[F,F+2*N-1]:=DX[F-1]+DX[F];
  B[F,F+2*N]:=DX[F]/2;
END;
B[N-1,3*N-3]:=DX[N-2]/2;
B[N-1,3*N-2]:=DX[N-2]+DX[N-1];
B[N,N-1]:=POT(DX[N-1],4)*(2*SX[N-1,2]-3*SX[N-1,3]-SX[N-1,4]+
3*SX[N-1,5]-SX[N-1,6])/6;
B[N,N]:=POT(DX[N-1],4)*(SX[N-1,2]-2*SX[N-1,4]+SX[N-1,6])/6;
B[N,2*N-1]:=POT(DX[N-1],2)*(-SX[N-1,1]+SX[N-1,2]+SX[N-1,3]-
SX[N-1,4]);
B[N,2*N]:=POT(DX[N-1],2)*(-SX[N-1,2]+SX[N-1,4]);
B[N,3*N-2]:=DX[N-1]/2;
B[N,3*N-1]:=POT(DX[N-1],2)*(-SYX[N-1,1]+SYX[N-1,3]);
B[N+1,1]:=POT(DX[1],2)*(-2*SX[1,1]+5*SX[1,2]-4*SX[1,3]+SX[1,4])/6;
B[N+1,2]:=POT(DX[1],2)*(-SX[1,1]+SX[1,2]+SX[1,3]-SX[1,4])/6;
B[N+1,N+1]:=SX[1,0]-2*SX[1,1]+SX[1,2];
B[N+1,N+2]:=SX[1,1]-SX[1,2];
B[N+1,2*N+1]:=-1/(DX[1]*2);
B[N+1,3*N-1]:=SYX[1,0]-SYX[1,1];

```

```

FOR F:=2 TO N-1 DO
  BEGIN
    B[N+F,F-1]:=POT(DX[F-1],2)*(-2*SX[F-1,2]+3*SX[F-1,3]-SX[F-1,4])/6;
    B[N+F,F]:=POT(DX[F-1],2)*(-SX[F-1,2]+SX[F-1,4])/6+POT(DX[F],2)*
      (-2*SX[F,1]+5*SX[F,2]-4*SX[F,3]+SX[F,4])/6;
    B[N+F,F+1]:=POT(DX[F],2)*(-SX[F,1]+SX[F,2]+SX[F,3]-SX[F,4])/6;
    B[N+F,F+N-1]:=SX[F-1,1]-SX[F-1,2];
    B[N+F,F+N]:=SX[F-1,2]+SX[F,0]-2*SX[F,1]+SX[F,2];
    B[N+F,F+N+1]:=SX[F,1]-SX[F,2];
    B[N+F,3*N-1]:=SYX[F-1,1]+SYX[F,0]-SYX[F,1];
  END;
B[N+2,2*N+1]:=1/(2*DX[1])+1/(2*DX[2]);
B[N+2,2*N+2]:=-1/(DX[2]*2);
FOR F:=3 TO N-2 DO
  BEGIN
    B[N+F,F+2*N-2]:=-1/(DX[F-1]*2);
    B[N+F,F+2*N-1]:=1/(2*DX[F-1])+1/(2*DX[F]);
    B[N+F,F+2*N]:=-1/(DX[F]*2);
  END;
B[2*N-1,3*N-3]:=-1/(DX[N-2]*2);
B[2*N-1,3*N-2]:=1/(2*DX[N-2])+1/(2*DX[N-1]);
B[2*N,N-1]:=POT(DX[N-1],2)*(-2*SX[N-1,2]+3*SX[N-1,3]-SX[N-1,4])/6;
B[2*N,N]:=POT(DX[N-1],2)*(-SX[N-1,2]+SX[N-1,4])/6;
B[2*N,2*N-1]:=SX[N-1,1]-SX[N-1,2];
B[2*N,2*N]:=SX[N-1,2];
B[2*N,3*N-2]:=-1/(DX[N-1]*2);
B[2*N,3*N-1]:=SYX[N-1,1];
FOR F:=1 TO N-2 DO
  BEGIN
    B[2*N+F,F]:=DX[F]/6;
    B[2*N+F,F+1]:=(DX[F]+DX[F+1])/3;
    B[2*N+F,F+2]:=DX[F+1]/6;
    B[2*N+F,N+F]:=-1/DX[F];
    B[2*N+F,N+F+1]:=1/DX[F]+1/DX[F+1];
    B[2*N+F,N+F+2]:=-1/DX[F+1];
  END;
END;

```

```
PROCEDURE BUSCA_PIVOT_MAXIMO
(B:MATRIZB;NE,E:BYTE;VAR FM,CM:BYTE;VAR BMAX:REAL);
BEGIN
  BMAX:=ABS(B[E,E]);
  FM:=E;
  CM:=E;
  FOR F:=E TO NE DO
    FOR I:=E TO NE DO
      BEGIN
        IF ABS(B[F,I])>BMAX THEN
          BEGIN
            BMAX:=ABS(B[F,I]);
            FM:=F;
            CM:=I
          END
        END
      END
    END;
END;
```

```
PROCEDURE CAMBIA_PIVOT_MAXIMO
(NE,E,FM,CM:BYTE;VAR JB:VECTORB;VAR B:MATRIZB);
VAR
  AUXX:BYTE;
  AUXB:REAL;
BEGIN
  IF FM<>E THEN
    BEGIN
      FOR I:=E TO NE+1 DO
        BEGIN
          AUXB:=B[E,I];
          B[E,I]:=B[FM,I];
          B[FM,I]:=AUXB
        END
      END;
    END;
  IF CM<>E THEN
    BEGIN
      AUXX:=JB[CM];
      JB[CM]:=JB[E];
      JB[E]:=AUXX;
      FOR F:=1 TO NE DO
```

```
BEGIN
  AUXB:=B[F,E];
  B[F,E]:=B[F,CM];
  B[F,CM]:=AUXB
END
END
END;

PROCEDURE REDUCCION_GAUSS_JORDAN
(N,E:BYTE;VAR B:MATRIZB);
VAR
  DIVISOR,POR:REAL;
BEGIN
  DIVISOR:=B[E,E];
  FOR I:=E TO NE+1 DO
    B[E,I]:=B[E,I]/DIVISOR;
  FOR F:=1 TO NE DO
    BEGIN
      IF F<>E THEN
        BEGIN
          POR:=B[F,E];
          FOR I:=E TO NE+1 DO
            B[F,I]:=B[F,I]-B[E,I]*POR
          END
        END
      END
    END
  END;

PROCEDURE GAUSS_JORDAN
(N:BYTE;VAR B:MATRIZB;VAR SOLUCION:VECTORR);
BEGIN
  FOR I:=1 TO NE DO
    JB[I]:=I;
  FOR E:=1 TO NE DO
    BEGIN
      BUSCA_PIVOT_MAXIMO(B,NE,E,FM,CM,BMAX);
      IF (BMAX<PRECISION) THEN
        BEGIN
          SISTEMA:=FALSE;
          EXIT;
        END
      END
    END
  END;
```

```

        END;
        CAMBIA_PIVOT_MAXIMO(NE, E, FM, CM, JB, B);
        REDUCCION_GAUSS_JORDAN(NE, E, B);
    END;
    FOR I:=1 TO NE DO
        SOLUCION[JB[I]]:=B[I,NE+1];
        SISTEMA:=TRUE;
    END;

PROCEDURE POLINOMIOS
(N: BYTE; DX, XI: VECTORN; SOLUCION: VECTORN; VAR C, YK, DYK, A0, A1, A2, A3:
VECTORN);
BEGIN
    FOR I:=1 TO N DO
        C[I]:=SOLUCION[I];
    FOR I:=N+1 TO 2*N DO
        YK[I-N]:=SOLUCION[I];
    FOR I:=1 TO N-1 DO
        BEGIN
            A0[I]:=YK[I];
            A1[I]:=YK[I+1]-YK[I]-DX[I]*DX[I]*(C[I]/3+C[I+1]/6);
            A2[I]:=C[I]*DX[I]*DX[I]/2;
            A3[I]:=(C[I+1]-C[I])*DX[I]*DX[I]/6;
            DYK[I]:=A1[I]/DX[I];
        END;
        DYK[N]:=(A1[N-1]+2*A2[N-1]+3*A3[N-1])/DX[N-1];
    END;

PROCEDURE CALIDAD_AJUSTE
(M, N: BYTE; DX, XI, A0, A1, A2, A3: VECTORN; X, Y: VECTORM; VAR SSR, SVP: REAL;
VAR YCAL, DYCAL: VECTORM);
VAR
    INTP, U: REAL;
BEGIN
    SSR:=0;
    SVP:=0;
    I:=1;
    FOR J:=1 TO N-1 DO

```

```

BEGIN
  INTP:=4*(A2[J]*A2[J]+3*A2[J]*A3[J]+ 3*A3[J]*A3[J])/POT(DX[J],3);
  SVP:=SVP+INTP;
  WHILE (I<=M) AND (X[I]<=XI[J+1]) DO
    BEGIN
      U:=(X[I]-XI[J])/DX[J];
      YCAL[I]:=A0[J]+A1[J]*U+A2[J]*U*U+A3[J]*POT(U,3);
      DYCAL[I]:=(A1[J]+2*A2[J]*U+3*A3[J]*SQR(U))/DX[J];
      SSR:=SSR+SQR(Y[I]-YCAL[I]);
      I:=I+1;
    END;
  END;
END;

PROCEDURE COMP_IMPR;
BEGIN
  {$i-}WRITELN(LST);{$I+}
  IF NOT(IORESULT=0) THEN
    BEGIN
      SOUND(1000);
      WRITELN('COMPRUEBE LA IMPRESORA');
      WRITELN('PULSE UNA TECLA PARA CONTINUAR');
      DELAY(400);
      NOSOUND;
      REPEAT UNTIL KEYPRESSED;
    END;
  END;

PROCEDURE ESCRIBIR_RESULTADOS
(NOMBRE_FICHERO:FICHERO;M:BYTE;X,Y,YCL,DYCAL:VECTORM);
BEGIN
  ASSIGN(RESULTADOS,NOMBRE_FICHERO);
  REWRITE(RESULTADOS);
  WRITELN(RESULTADOS,' X ',' Y ',' YC ',' DYC
  ');
  FOR I:=2 TO M-1 DO
    WRITELN(RESULTADOS,X[I]:10:5,Y[I]:10:5,YCAL[I]:10:5, DYCAL[I]:15:6);
  CLOSE(RESULTADOS);
END;

```

```

BEGIN
  CLRSCR;
  WRITELN('INTRODUCIR NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS');
  READLN(NOMBRE_FICHERO);
  LEER_DATOS(NOMBRE_FICHERO,M,X,Y);
  N:=10;
  1000:N:=N-1;
  CREAR_INTERVALOS(N,M,X,DX,XI);
  CALCULO_SUMATORIOS(N,M,X,Y,DX,XI,SX,SYX);
  MATRIZ_COEFICIENTES(N,DX,SX,SYX,B);
  GAUSS_JORDAN(3*N-2,B,SOLUCION);
  IF NOT(SISTEMA) THEN GOTO 1000;
  POLINOMIOS(N,DX,XI,SOLUCION,C,YK,DYK,A0,A1,A2,A3);
  CALIDAD_AJUSTE(M,N,DX,XI,A0,A1,A2,A3,X,Y,SSR,SVP,YCAL,DYCAL);
  SSR:=SSR/(M-N);
  SVP:=SVP/(((SQR(C[1])+SQR(C[N]))/2)*(X[M]-X[1]));
  COMP_IMPR;
  WRITELN(LST,'                                RESULTADOS ');
  WRITELN(LST,'                                -----');
  WRITELN(LST);
  WRITELN(LST,'    SSR=',SSR:12,'    N = ',N);
  WRITELN(LST,'    t    ','    y    ','    yc    ','    dy/dt ');
  WRITELN(LST,'    -----','    -----','    -----','    -----');
  FOR I:=1 TO M DO
    WRITELN(LST,X[I]:7:2,Y[I]:10:4,YCAL[I]:10:4,DYCAL[I]:15:6);
  WRITE('ESCRIBIR RESULTADOS EN UN FICHERO (S/N): ');
  READLN(ESCR);
  IF (ESCR='S') THEN
    BEGIN
      WRITELN('INTRODUCIR NOMBRE FICHERO RESULTADOS:');
      READLN(NOMBRE_FICHERO);
      ESCRIBIR_RESULTADOS(NOMBRE_FICHERO,M,X,Y,YCAL,DYCAL);
    END;
  END.

```



8.2. APÉNDICE II. MODELO ABSORCIÓN OXÍGENO POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SÓDICO.

El programa en Turbo-Pascal 6,0 que se describe a continuación sirve para resolver el sistema

$$c_1 = E(1 - \lambda) - (E_i - 1)(1 - c_2) \quad (8.50)$$

para  $c_1 > 0$

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} - \frac{Ha^2}{2(E_i - 1)} c_2^{1,5} = 0 \quad (8.51)$$

$$\lambda = 0 \quad \frac{dc_2}{d\lambda} = 0 \quad c_{20} = \frac{E_i - E}{E_i - 1} \quad (8.52)$$

en caso contrario

$$\frac{d^2 c_2}{d\lambda^2} = 0 \quad (8.53)$$

utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden para su integración numérica.

Conocidos los valores de  $E$  y  $E_i$ , se suponen los valores de  $Ha$  hasta conseguir que se cumpla la condición límite de la película

$$\lambda = 1 \quad c_2 = 1 \quad (8.54)$$

partiendo, como valor inicial de  $Ha$ , del obtenido por resolución mediante la iteración de Newton de la ecuación propuesta por Hikita y Asai

$$E = \frac{Ha \left( \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{0,75}}{\operatorname{tgh} \left[ Ha \left( \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{0,75} \right]} \quad (8.55)$$

```
PROGRAM RUNGEKUTTA43_O2_S204;
{INTEGRACION NUMERICA MODELO DE LA PELICULA PARA LA ABSORCION DE O2
POR DISOLUCIONES ALCALINAS DE DITIONITO SODICO}
```

```
USES PRINTER,CRT;
```

```
TYPE
```

```
  REAL=EXTENDED;
  FICHERO=STRING[12];
  VECTOR1=ARRAY [1..50] OF REAL;
```

```
VAR
```

```
  NOMBRE_FICHERO:FICHERO;
  N, IW, I, J: BYTE;
  HA, EI, E, AF, BF, HAMAX, HMIN, TC, BC, AC: REAL;
  TCAL, ACAL, BCAL, FEI, FE: VECTOR1;
  DATOS, RESULTADOS: TEXT;
  TERMINO: BOOLEAN;
  ITERACION: BYTE;
  ESCR: CHAR;
```

```
PROCEDURE LEER_DATOS
```

```
(NOMBRE_FICHERO:FICHERO; VAR N: BYTE; VAR TCAL: VECTOR1);
```

```
BEGIN
```

```
  ASSIGN(DATOS, NOMBRE_FICHERO);
  RESET(DATOS);
  READLN(DATOS, N);
  FOR IW:=1 TO N DO
    READLN(DATOS, TCAL[IW]);
  CLOSE(DATOS)
```

```
END;
```

```
FUNCTION POT
```

```
(BASE, EXPONENTE: REAL): REAL;
```

```
BEGIN
```

```
  IF (BASE=0) THEN POT:=0
  ELSE POT:=EXP(EXPONENTE*LN(BASE))
```

```
END;
```

```
FUNCTION F12
(T,A,B:REAL):REAL;
BEGIN
  F12:=B;
END;

FUNCTION F22
(T,A,B:REAL):REAL;
BEGIN
  IF ((E*(1-T)-(EI-1)*(1-A))<=0) THEN F22:=0
  ELSE F22:=SQR(HA)*POT(A,1.5)/(2*(EI-1));
END;

PROCEDURE RK42_ETAPA
(DT:REAL;VAR TV,AV,BV:REAL);
VAR
  T,A,B,LA0,LA1,LA2,LA3,LB0,LB1,LB2,LB3:REAL;
BEGIN
  T:=TV;
  A:=AV;
  B:=BV;
  LA0:=DT*F12(T,A,B);
  LB0:=DT*F22(T,A,B);
  T:=TV+DT/2;
  A:=AV+LA0/2;
  B:=BV+LB0/2;
  LA1:=DT*F12(T,A,B);
  LB1:=DT*F22(T,A,B);
  T:=TV+DT/2;
  A:=AV+LA1/2;
  B:=BV+LB1/2;
  LA2:=DT*F12(T,A,B);
  LB2:=DT*F22(T,A,B);
  T:=TV+DT;
  A:=AV+LA2;
  B:=BV+LB2;
  LA3:=DT*F12(T,A,B);
  LB3:=DT*F22(T,A,B);
  TV:=TV+DT;
```

```

AV:=AV+(LA0+2*LA1+2*LA2+LA3)/6;
BV:=BV+(LB0+2*LB1+2*LB2+LB3)/6;
END;

```

```

PROCEDURE ALMACEN2

```

```

(DT,T,A,B:REAL;TCAL:VECTOR1;VAR INDIC:BOOLEAN;VAR ACAL,BCAL:VECTOR1;
VAR ND:BYTE;VAR TC,BC,AC:REAL);

```

```

BEGIN

```

```

IF (T<=TCAL[ND]) AND ((T+DT)>TCAL[ND]) THEN

```

```

  BEGIN

```

```

    ACAL[ND]:=A;

```

```

    BCAL[ND]:=B;

```

```

    IF (ND<20) THEN ND:=ND+1

```

```

  END;

```

```

IF ((E*(1-T)-(EI-1)*(1-A))<=0) AND (INDIC=FALSE) THEN

```

```

  BEGIN

```

```

    TC:=T;

```

```

    BC:=B;

```

```

    AC:=A;

```

```

    INDIC:=TRUE;

```

```

  END;

```

```

END;

```

```

PROCEDURE RUNGEKUTTA42

```

```

(HA:REAL;TCAL:VECTOR1;VAR ACAL,BCAL:VECTOR1;VAR AF,TC,BC,AC:REAL);

```

```

CONST

```

```

  P=0.0001;

```

```

VAR

```

```

  INDICE1,INDICE2,INDIC:BOOLEAN;

```

```

  ND:BYTE;

```

```

  DT,T,A,B,BF,EA,EB:REAL;

```

```

BEGIN

```

```

  DT:=0.001;

```

```

  INDICE1:=FALSE;

```

```

  INDICE2:=FALSE;

```

```

  WHILE INDICE2=FALSE DO

```

```

    BEGIN

```

```

      ND:=1;

```

```

      T:=0.;

```

```
A:=(EI-E)/(EI-1);
B:=0;
INDIC:=FALSE;
WHILE (T<=1) DO
  BEGIN
    RK42_ETAPA(DT,T,A,B);
    IF (INDICE1=TRUE) AND (ND<=24) THEN
      ALMACEN2(DT,T,A,B,TCAL,INDIC,ACAL,BCAL,ND,TC,BC,AC);
    END;
    IF INDICE1=TRUE THEN
      BEGIN
        EB:=ABS((BF-B)/BF);
        EA:=ABS((AF-A)/AF);
        AF:=A;
        BF:=B;
        IF (EA<P) AND (EB<P) THEN INDICE2:=TRUE
          ELSE DT:=DT/2
        END
      ELSE
        BEGIN
          INDICE1:=TRUE;
          AF:=A;
          BF:=B;
          DT:=DT/2
        END
      END
    END;
  END;
```

```
PROCEDURE CALCULO_VALOR_INICIAL_E
(HA,EI:REAL;VAR E:REAL);
CONST
  PE=0.0001;
VAR
  EV,GP1,GP2,GP3,TH,CH,FE,DFE:REAL;
BEGIN
  E:=HA;
  REPEAT
    GP1:=(EI-E)/(EI-1);
    GP2:=HA*POT(GP1,0.75);
```

```

GP3:=EXP(GP2);
TH:=(SQR(GP3)-1)/(SQR(GP3)+1);
CH:=(GP3+(1/GP3))/2;
FE:=GP2-E*TH;
DFE:=(0.75*HA/(EI-1))*POT(GP1,-0.25)*((E/SQR(CH))-1)-TH;
EV:=E;
E:=E-FE/DFE
UNTIL (ABS(E-EV)<PE);
END;

```

```

PROCEDURE CALCULO_VALOR_INICIAL_HA
(E,EI:REAL;VAR HA:REAL);
CONST
  PE=0.0001;
VAR
  HAV,GP1,GP2,GP3,TH,CH,FHA,DFHA:REAL;
BEGIN
  HA:=E;
  REPEAT
    GP1:=(EI-E)/(EI-1);
    GP2:=POT(GP1,0.75);
    GP3:=EXP(HA*GP2);
    TH:=(SQR(GP3)-1)/(SQR(GP3)+1);
    CH:=(GP3+(1/GP3))/2;
    FHA:=HA*GP2-E*TH;
    DFHA:=GP2*(1-E/SQR(CH));
    HAV:=HA;
    HA:=HA-FHA/DFHA
  UNTIL (ABS(HA-HAV)<PE);
END;

```

```

BEGIN
  {WRITELN('NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS: ');
  READLN(NOMBRE_FICHERO);}NOMBRE_FICHERO:='DATS204.PAS';
  LEER_DATOS(NOMBRE_FICHERO,N,TCAL);
  WRITE('INTRODUCIR LOS VALORES DE E Y EI: ');
  READLN(E,EI);
  CALCULO_VALOR_INICIAL_HA(E,EI,HA);
  TERMINO:=FALSE;

```

```
ITERACION:=0;
REPEAT
  RUNGEKUTTA42(HA,TCAL,ACAL,BCAL,AF,TC,BC,AC);
  IF (ITERACION=3) THEN
    BEGIN
      IF ((HAMAX-HAMIN)<0.0001) THEN
        BEGIN
          TERMINO:=TRUE;
          HA:=(HAMIN+HAMAX)/2;
        END
      ELSE
        BEGIN
          IF (AF>1) THEN HAMAX:=HA
            ELSE HAMIN:=HA;
          HA:=(HAMAX+HAMIN)/2;
        END
      END
    END
  ELSE
    BEGIN
      IF (AF>1) THEN
        BEGIN
          HAMAX:=HA;
          IF (ITERACION=2) THEN
            BEGIN
              ITERACION:=3;
              HA:=0.95*HA;
            END
          ELSE
            BEGIN
              ITERACION:=1;
              HA:=0.95*HA;
            END
          END
        END
      ELSE
        BEGIN
          HAMIN:=HA;
          IF (ITERACION=1) THEN
            BEGIN
              ITERACION:=3;
            END
          END
        END
      END
    END
  END
```

```

        HA:=1.05*HA;
    END
ELSE
    BEGIN
        ITERACION:=2;
        HA:=1.05*HA;
    END
END;
END;
WRITELN(AF:10:4,HA:10:4)
UNTIL TERMINO;
WRITELN(LST,' PARAMETROS CINETICOS:');
WRITELN(LST,' HA = ',HA:10:4,' EI = ',EI:10:4,' E = ',E:10:4);
WRITELN(LST,' TC = ',TC:10:4,' BC = ',BC:10:4,' AC = ',AC:10:4);
{WRITELN('ESCRIBIR DATOS S/N');
READLN(ESCR);}ESCR:='N';
IF (ESCR='S') THEN
    BEGIN
        WRITELN(LST,' DISTANCIA ', ' DITONITO ', ' DC2/DL');
        WRITELN(LST,' 0.0000',(EI-E)/(EI-1):15:4,' 0.0000 ');
        FOR IW:=1 TO N DO
            BEGIN
                WRITELN(LST,TCAL[IW]:11:4,ACAL[IW]:15:4,BCAL[IW]:15:4);
            END
        END
    END
END.

```