

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**Estudio hidrodinámico de un biorreactor de lecho escurrido
para la remoción de isopropanol**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta

Ing. BQ. Martín Rogelio Cruz Díaz

Febrero del 2005



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Fecha : 21/02/2005

Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) del alumno MARTIN ROGELIO CRUZ DIAZ, matrícula 200383010, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintitrés de febrero del 2005 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

ESTUDIO HIDRODINAMICO DE UN BIORREACTOR DE LECHO ESCURRIDO PARA LA REMOCION DE ISOPROPANOL.

Cabe mencionar que la aprobación del Examen de Grado tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

Aprobar

JURADO

Presidente

DR. SERGIO LEVAH MOISEEV
Vocal

Secretario

DR. ERNESTO RAVELA TORRES
Vocal

DR. JUAN MANUEL MORGAN SAGASTUME

DR. FERMIN PEREZ GUEVARA

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

San Rafael Atlixco 186. Col. Vicentina, México. D F. 09340. Apdo. Postal 555-320-9000

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio hidrodinámico de un biorreactor de leche escurrido (BLE) en función del flujo másico superficial del líquido y de la disminución de la fracción vacía del lecho debido al crecimiento de biopelícula, utilizando isopropanol como sustrato modelo. Se obtuvo una capacidad de eliminación del 88 % y una mineralización de 67 % del isopropanol. El análisis se describe en cinco etapas (fracciones vacías) que definen el comportamiento del biorreactor bajo las condiciones propias de cada una.

En el estudio de la hidrodinámica los resultados mostraron que para todos los casos la curva experimental de la distribución de tiempos de residencia (DTR) es asimétrica, lo cual es característico de los reactores de lecho empacado. La asimetría se debió a efectos de pared apreciables, particularmente a bajos flujos másicos del líquido. A altos crecimientos de biomasa y bajos flujos de líquido, se observó un cierto grado de canalamiento, recirculación interna y zonas muertas. Las curvas de DTR experimentales se aproximaron mediante los modelos de N-CSTR y el modelo de dispersión axial (Levenspeil, 2001); el modelo de N-CSTR produce un mejor ajuste que el modelo de dispersión, aunque un mejor ajuste requeriría la utilización de modelos de dos o más parámetros para tomar en cuenta el intercambio de masa entre las zonas dinámicas de flujo y las zonas estáticas de líquido.

Los resultados mostraron que el volumen de retención y la caída de presión se incrementan con el flujo másico del líquido para una misma fracción vacía del lecho. También conforme la fracción vacía del lecho se reduce por efecto del crecimiento de la biopelícula, los volúmenes de retención y la caída de presión aumentan. Por otro lado, se observó que el aumento de la velocidad másica superficial del líquido tiene un efecto insignificativo sobre la capacidad de eliminación de isopropanol, pero un efecto muy significativo en la producción de CO₂. El aumento de la caída de presión mostró una estrecha relación con la evolución del metano como producto de degradación anaerobia, debido a la acumulación y engrosamiento de la biopelícula. La aparición de zonas estancadas en la etapa de taponamiento del biorreactor favorece la degradación anaerobia del isopropanol. Por último, se observó (inspección visual) que a flujos altos el esfuerzo de corte de las fases fluidas ejerce un control sobre el crecimiento de la biopelícula.

Indice

CAPITULO 1. Introducción	1
CAPITULO 2. Antecedente	3
2.1 Hidrodinámica de los biorreactores de lecho escurrido	5
2.1.1 Caracterización del mezclado	6
2.1.2 Modelado de la curva de DTR	11
2.1.3 Regímenes de flujo	15
2.1.4 Caída de presión	17
2.1.5 Volumen de retención de líquido	18
2.1.6 Mojado de la biopelícula	20
2.2 Degradación de isopropanol en sistemas de biofiltración	25
CAPITULO 3. Objetivos	27
CAPITULO 4. Materiales y métodos	29
4.1 Descripción del sistema experimental	29
4.2 Estrategia experimental	35
4.3 Operación del biorreactor de lecho escurrido	37
4.4 Métodos analíticos	38
4.5 Consorcio microbiano	41
4.6 Tasa de consumo intrínseca del consorcio microbiano sobre el isopropanol	43
CAPITULO 5. Resultados	44
5.1 Etapa empaque limpio (fracción vacía = 0.94)	45

Sistema de naturaleza aerobia	53
5.2 Etapa arranque (fracción vacía = 0.86)	53
5.3 Etapa intermedia 1 (fracción vacía = 0.70)	65
5.4 Etapa intermedia 2 (fracción vacía = 0.60)	74
Sistema de naturaleza anaerobia	84
5.5 Etapa taponamiento (fracción vacía = 0.44)	84
5.6 Estudio cinético del consorcio microbiano	96
CAPITULO 6. Discusión	104
6.1 Distribución del tiempo de residencia en función de la velocidad del líquido	105
6.2 Caída de presión por longitud de reactor en función de la velocidad del líquido	116
6.3 Volumen de retención del líquido en función de la velocidad del líquido	128
6.4 Capacidad de eliminación del BLE en función del flujo másico del líquido	135
CONCLUSIONES	141
REFERENCIAS	144
APENDICE A	157
APENDICE A.1	158
APENDICE A.2	161
APENDICE A.3	163
APENDICE A.4	167
APENDICE A.5	168
NOMENCLATURA	169

CAPITULO 1

Introducción

Los biorreactores de lecho escurrido (BLE) han mostrado ser una tecnología eficiente en el control de contaminantes gaseosos. A nivel laboratorio, estos biorreactores han demostrado alto potencial en la eliminación de una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos; sin embargo, a nivel industrial su uso es aún limitado. Los sistemas de biofiltración se llevan a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, por lo que resulta una alternativa atractiva para la eliminación de contaminantes gaseosos respecto a las convencionales tecnologías de control como incineración o absorción.

La capacidad de eliminación de contaminantes en los BLE es el resultado de la combinación de fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Los fisicoquímicos están determinados por las variables hidrodinámicas de las fases, como son: la caída de presión, la naturaleza del mezclado de las fases móviles, los regímenes de flujo gas-líquido, los volúmenes de retención de las fases dentro del BLE y la eficiencia de mojado de la biopelícula. Estos influyen de manera importante sobre la tasa de transferencia de masa de sustrato y del oxígeno del gas al líquido, del gas a la biopelícula y del líquido a la biopelícula, y sobre la tasa de remoción que determina el diseño del biorreactor.

Por otro lado, el efecto de las variables hidrodinámicas de las fases que determinan las condiciones ambientales a las que están expuestos los microorganismos, aún no han sido exploradas en los BLE. Siendo el flujo de líquido el principal medio de transporte del contaminante entre las fases gaseosa y la biopelícula, se le ha atribuido una relación directa con la capacidad de eliminación del contaminante; sin embargo, existen pocos estudios que soporten esta suposición. Además, temas referentes al comportamiento dinámico y caída de presión, con los cuales esta estrechamente relacionado la capacidad de eliminación, aún no han sido investigados en los BLE.

En el presente trabajo se explora de manera experimental el efecto de la velocidad másica superficial del líquido, sobre el patrón de contacto de la fase líquida, el volumen de retención del

líquido y la caída de presión en dos fases, como principales variables de interacción con la capacidad de eliminación del BLE. Se espera que los resultados de este trabajo contribuyan a establecer con certidumbre mejores condiciones de diseño, operación y optimización para los BLE.

En el capítulo 2 se presenta la información más importante acerca del fundamento y operación de los BLE, así como de otros sistemas de biofiltración. Se analiza la relación entre los fenómenos hidrodinámicos y los microbiológicos. En el capítulo 3 se informa de los objetivos de la presente investigación y las aportaciones al campo de estudio de los BLE. En el capítulo 4 se describe el sistema experimental, la metodología y las estrategias empleadas para la determinación de los datos experimentales. En el capítulo 5 se reportan los resultados de la investigación, divididos en cinco etapas que describen las condiciones de operación y el comportamiento del biorreactor. En el capítulo 6 se analizan y discuten los resultados generados de los experimentos. Finalmente, en las conclusiones se resumen las aportaciones de la presente investigación al conocimiento de los BLE.

CAPITULO 2

Antecedentes

Este capítulo tiene como objetivo mostrar en forma resumida el grado de avance de la ciencia de los biorreactores de lecho escurrido (BLE) y de otros sistemas de biofiltración, enfocado a los tópicos de hidrodinámica de las fases fluidas, aspectos biológicos relacionados con el control del crecimiento de la biopelícula y la tasa de remoción del isopropanol como sustrato modelo.

Actualmente existen métodos fisicoquímicos y biológicos para la purificación de gases contaminados. Dentro del primer grupo se incluyen la adsorción, absorción, combustión térmica, purificación catalítica. Respecto al segundo grupo se encuentran los métodos de biofiltración, como son: bio-lavadores, biofiltros y los biorreactores de lecho escurrido.

Las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) dentro de aguas residuales y gases han tomado mas interés de regulación, forzando a las tecnologías a cuidar mas eficientemente y economizar las opciones de proceso. La producción de 2-propanol, o alcohol isopropílico excede 1 millón de toneladas/año en todo el mundo debido a su uso industrial como un reemplazo barato de solventes en la industria del hule, cosméticos, textiles, farmacia, e industria química fina (Derwent and Person, 1997; Harris, 1991)

Los tratamientos biológicos, mejor conocidos como sistemas de biofiltración, han emergido como una tecnología viable para el tratamiento de contaminantes volátiles. El proceso de biofiltración se fundamenta en la capacidad que tienen los microorganismos para degradar o mineralizar completamente al contaminante hasta bióxido de carbono, vapor de agua y biomasa orgánica (Devinny y col. 2000; Rafson, 1998)

A diferencia de los métodos físico-químicos que pueden tratar concentraciones altas de contaminantes de corrientes gaseosas a presiones y temperaturas elevadas, las condiciones de

operación de los tratamientos biológicos son a bajas concentraciones del contaminante en la corriente gaseosa, temperatura ambiente (10 - 40 °C), presión atmosférica y una mínima generación de contaminantes secundarios. Esto minimiza los costos de operación respecto a las tecnologías fisicoquímicas. El uso de los sistemas de biofiltración efectivamente costeables se ha reportado para un rango de flujo de aire entre 1000 y 50,000 m³/h y concentraciones de contaminante de hasta 1 g/m³ (Devinny y col., 2000; Deshusses y Cox., 2000). Estas tecnologías son usadas extensamente en Europa, donde existen instalados unos 500 biofiltros de gran escala, utilizados en el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados de diversos orígenes (Leson y Winer, 1991). Una de las principales aplicaciones de los BLE que se mantiene en la práctica hoy en día son los filtros biológicos escurridos para el tratamiento de aguas, donde el líquido residual corre sobre un lecho de grava sobre el cual la biopelícula se adhiere. El líquido escurre hacia abajo a través del lecho aproximadamente en flujo laminar, mientras el aire entra por la parte inferior del lecho debido a la convección natural. Un diseño muy similar de operación se ha usado para manufacturar vinagre (oxidación biológica de etanol a ácido acético) en una columna rectangular empacada con viruta de madera (Ollis y Bayle, 1986). Actualmente son ampliamente aceptadas y usadas en otros países como los Estados Unidos y Japón (Alonso y col., 1997; Kennes y Thalasso, 1998; Webster y col., 1999; Okkerse y col., 1999; Song y Kinney, 2000).

En México en 1994, en la ciudad de Monterrey, la empresa Cydsa instaló un BLE para el tratamiento de H₂S y CS₂ de emisiones provenientes de la manufactura de fibras de rayón y películas de celofán, este reactor fue diseñado para la remoción del 90 % de H₂S (Deshusses y Cox, 2000)

En la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I) se han realizado investigaciones relacionadas con BLE a tamaño escala piloto bajo la dirección del Dr. Revah por mencionar algunos: Torres (1998) estudió el efecto de algunos factores de operación en la oxidación biológica de CS₂ en un biolavador de lecho escurrido. Lobo (1999) presentó un análisis de los procesos locales que ocurren en un BLE. Trejo en el 2000 trabajó en la caracterización de un BLE para la degradación de metanol durante un periodo largo de operación.

Los procesos biológicos usados para la purificación de emisiones gaseosas se pueden dividir en procesos que emplean bacterias fijas, tales como los biofiltros y los biorreactores de lecho escurrido (BLE), y aquellos que utilizan bacterias suspendidas (Bio-lavador). En los biofiltros y BLE la emisión gaseosa pasa a través de un lecho activo biológicamente el cual consiste de composta, turba, carbón activado u otro material orgánico (en ocasiones inorgánico). Los componentes de la emisión gaseosa son primero adsorbido/absorbidos y posteriormente biodegradados (Ottengraft,1992). En los bio-lavadores, los contaminantes son primero absorbidos en una columna de absorción y posteriormente degradados en un reactor continuo de tanque agitado en presencia de biomasa suspendida. Por lo tanto, las principales diferencias entre las tecnologías biológicas para tratar emisiones gaseosas es la presencia o la ausencia de material de soporte de la biopelícula y flujo de la fase líquida.

2.1 Hidrodinámica de los biorreactores de lecho escurrido

La capacidad de eliminación de los contaminantes gaseosos en los BLE, está determinada por las propiedades cinéticas propias de los microorganismos y por las características hidrodinámicas de las fases fluidas. La hidrodinámica de las fases fluidas se expresa en variables relevantes para el diseño de un biorreactor como: la naturaleza del mezclado de las fases móviles, la caída de presión; los regímenes de flujo gas-líquido (flujo escurrido, pulsante, burbujeante, etc); los volúmenes de retención de las fases dentro del BLE y la eficiencia de mojado de la biopelícula. Estas características hidrodinámicas influyen de manera determinante sobre la tasa de transferencia de masa del sustrato y del oxígeno de la fase gas al líquido y del líquido a la biopelícula, así como de otros nutrientes necesarios para la biodegradación del contaminante. A su vez, dicho suministro depende del crecimiento de la biopelícula y su capacidad y eficiencia para remover a los sustratos.

La parte microbiológica en los biorreactores de lecho escurrido aun no ha sido suficientemente explorada. Uno de los más frecuentes o importantes problemas de los BLE es el excesivo crecimiento de la biopelícula sobre la superficie del empaque. Ello reduce progresivamente el volumen vacío del reactor y causa indeseables incrementos en la caída de presión. El poco

control sobre el crecimiento de la biopelícula puede conducir al taponamiento completo del biorreactor (Kennes y Thalasso, 1998; Ottengraf y Dicks, 1992; Deshusses y Cox, 2000)

2.1.1 Caracterización del mezclado

El comportamiento del flujo de las fases individuales (su grado de mezclado) en un biorreactor multifásico influye en última instancia de modo apreciable en el rendimiento y/o selectividad de las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo dentro de él y, consecuentemente, en su productividad. Dependiendo de la escala de mezclado a considerar, el fenómeno puede dividirse en micromezclado y macromezclado. El micromezclado se refiere al grado de mezclado entre moléculas individuales o elementos de fluido individualizados. El macromezclado de las fases individuales se refiere a su mezclado a nivel del reactor. El macromezclado nos proporciona información sobre los tiempos de retención de los elementos de volumen del fluido dentro de un equipo, en tanto que el micromezclado describe la comunicación entre estos elementos de volumen. Si bien un micromezclado incompleto puede afectar una especificación de muy alta pureza de producto o alta conversión, bajo condiciones reales de operación de un reactor industrial, puede suponerse razonable que en la mayoría de los casos el micromezclado es total (Kastanek y col., 1993)

Desde el punto de vista del modelado y diseño de un reactor para una reacción específica lo importante es determinar si el grado de mezclado de las fases individuales puede representarse por alguno de los límites ideales (flujo pistón o mezclado completo) o si es necesario emplear algún modelo de flujo no-ideal. Comúnmente se considera flujo pistón en los biofiltros, aunque rara vez se demuestra. El modelo de flujo más cercano a la realidad se infiere del comportamiento de la distribución de tiempos de residencia (DTR) de las fases dentro del reactor. La evolución de la DTR es muy útil en el modelamiento de reactores. El conocimiento del patrón de flujo del reactor y la cinética de reacción permiten un adecuado entendimiento de un proceso.

La DTR depende del tipo de equipo, su geometría, patrón de contacto de las fases (co-corriente o contracorriente, flujo cruzado) las magnitudes de los flujos, las propiedades de las fases, el tipo y tamaño de empaque. Al parecer, la DTR es un campo aun sin explorar en el BLE ya que en la

literatura no se reportan este tipo de resultados. Sin embargo, algunos resultados de la considerable cantidad de literatura sobre DTR en otros sistemas pueden ser de utilidad.

Las características hidrodinámicas de los reactores bioquímicos generalmente se obtienen de los experimentos con trazadores conservativos o no conservativos que se suministran en la corriente de alimentación; Los trazadores de respuesta-estímulo se han utilizado para obtener información de la curva DTR en biorreactores para tratar aguas residuales. Si se obtienen datos correctos, la curva de DTR permite verificar las zonas muertas, desviación o canalamiento del fluido.

El principal problema para determinar el patrón de flujo en los reactores con biomasa es la falta de un método seguro para estudio de trazadores. Esto se complica cuando el reactor presenta varias fases: agua residual, gas (aire, CO₂, CH₄, o N₂), biomasa y empaque poroso, el cual es generalmente el caso de filtros sumergidos biológicos (Jiménez y col, 1988 b) En la literatura concerniente a la DTR de filtros sumergidos, comúnmente se encuentra el fenómeno de coleo. Esto se refiere a la gradual disminución de la señal de salida del trazador del reactor. La explicación de esta respuesta se ha dado por muchos autores en términos del fenómeno de adsorción/absorción del trazador sobre/dentro de la biomasa.

Jiménez y col. (1988 a) compararon cuatro colorantes utilizados como trazadores que no se adsorben sobre el empaque o sobre la biomasa (azul de bromofenol, verde de bromocresol, eosina Y, y mordante de violeta). También usaron un colorante que no se difunde hacia la biopelícula (azul de dextrana) basándose sobre las siguientes características: no adsorción sobre la biomasa, no adsorción sobre burbujas gaseosas tales como CO₂, O₂, CH₄, o N₂, estabilidad bajo las condiciones de proceso (pH), estabilidad en tiempo, solubilidad en agua/agua residual y rango de concentración para obtener una respuesta lineal y buena sensibilidad.

En estudios de hidrodinámica de filtro sumergido (Jiménez y col., 1988 b) reportaron que el coleo de la curva de DTR ocurre debido a la difusión de los trazadores hacia los poros del empaque. Ellos concluyen que el fenómeno de coleo puede ser evitado si el trazador usado no se adsorbe ni difunde hacia el medio de soporte o biomasa. El largo coleo exhibido de las curvas de DTR causado por la difusión del trazador hacia el medio de soporte y la biomasa puede causar una

incorrecta determinación de los parámetros de los modelos matemáticos, llevando a una mala interpretación del grado del mezclado del líquido en el reactor. Sus resultados muestran que el azul de dextrana es un buen trazador para filtros sumergidos, debido a que viaja en la misma trayectoria de la corriente principal del flujo que pasa a través de la columna. Sin embargo, el peso molecular muy alto del azul de dextrana puede ser un problema para el flujo en columnas cuando la velocidad del fluido sea muy baja.

Varios estudios de la DTR en medios porosos demuestran que las características del trazador afectan profundamente la forma de la curva de DTR y el grado aparente de mezclado. de Nardí y col. (1999) estudiaron la influencia de las características del trazador en reactores de lodo inmovilizado anaeróbico de flujo horizontal (HAIS) sujeto a un tiempo de residencia hidráulico de 2 horas. Usaron como trazadores al azul de bromofenol, azul de dextrana, eosina Y, mordante de violeta, rodamina WT y verde de bromocresol. Evaluaron el efecto de la difusividad efectiva del trazador hacia el medio poroso sobre los modelos teóricos utilizados para describir el patrón de flujo. Ellos concluyen que cada trazador proporciona diferentes respuestas hidrodinámicas y la interpretación de las características de mezclado es claramente dependiente de la elección del trazador. Dado que las condiciones de operación fueron las mismas para todos los experimentos se concluyó que algunos trazadores son inadecuados para proporcionar datos de respuesta reveladores en sistemas heterogéneos que contienen medios porosos excepto el azul de dextrana. Ciertamente el azul de dextrana se difunde hacia los medios porosos pero su difusividad efectiva es mucho más baja con respecto a los otros trazadores debido a su alta masa molecular.

El uso de un trazador inapropiado puede llevar a un error en el diseño y simulación de un reactor. La difusión del trazador hacia el medio poroso puede ser la principal característica que afecta la curva de respuesta, causando un largo coleo y consecuentemente afectando la interpretación de los datos hidrodinámicos obtenidos de los experimentos. De acuerdo con Jiménez y col. (1988 b), el líquido que contienen los poros del material de empaque actúa como zonas estancadas. Antes de que el trazador se introduzca, los poros están llenos de líquido y, conforme el pulso pasa a través del reactor, aparece un gradiente de concentración entre el flujo y el líquido contenido en los poros del material de empaque. Cuando el pulso ha pasado la concentración del trazador en el flujo ha disminuido, y su concentración es mucho mas pequeña que la de los poros, de tal forma

que el gradiente de concentración se invierte y la difusión toma lugar del poro al seno del líquido. Este fenómeno es detectado por la gradual disminución de la concentración del trazador con respecto del tiempo en la curva de respuesta. En realidad, la difusión del trazador hacia o fuera del medio poroso depende de su difusividad efectiva dentro del reactor, este parámetro puede causar distorsión de la forma de la curva de respuesta, proporcionando información errónea sobre las características de mezclado del líquido. Por lo tanto, la trayectoria del trazador dentro del reactor y la del líquido debe ser la misma de preferencia para obtener curvas de DTR que representen adecuadamente el comportamiento de las fases fluidas dentro del reactor.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, al parecer no se han reportado aún estudios relativos a la DTR en BLE. Sin embargo, algunos resultados de la considerable cantidad de literatura sobre DTR de otros sistemas pueden ser de utilidad. En particular, los reactores de lecho escurrido gas-líquido presentan semejanzas importantes con los BLE en el régimen de flujo, los tipos y tamaños de empaque empleados, así como en las características del lecho resultante; su diferencia más relevante radica en la presencia de biopelícula y la reacción biológica. No se estima confiable usar los resultados aplicables a lechos escurridos gas-líquido-catalizador sólido debido a que las características del empaque pueden diferir fuertemente de las de los BLE en tamaño, forma y porosidad interna, así como en la fracción hueca y área específica del lecho (Lobo, 1999).

Las consideraciones más relevantes de la diversidad de estudios sobre la caracterización de los flujos de gas y líquido en reactores de lecho escurrido (Kastaneck y col., 1993; Shah y col., 1978; Shah, 1979) que se evalúan aplicables a los BLE pueden resumirse en:

- a) Considerable grado de retromezclado axial en las dos fases fluidas. Este es más importante en la fase líquida que en la gaseosa y mayor en contracorriente que en cocorriente.
- b) El grado de retromezclado en la fase gas depende de la magnitud de los flujos de ambas fases, del tipo y geometría del empaque y de la fracción de huecos del lecho, en tanto que el mezclado axial del líquido es independiente del flujo del gas.
- c) El efecto de las dimensiones del reactor (Z , d_r , Z/d_r) sobre el mezclado axial no ha sido estudiado sistemáticamente y existe poca información sobre el efecto de la relación d_r/d_p .

Sin embargo, consideraciones del carácter cualitativo y los datos disponibles sugieren que el efecto del mezclado axial aumenta conforme aumenta el diámetro del reactor y disminuye conforme se incrementa la relación Z/d_r .

- d) La DTR de cada fase puede representarse de modo realista por el modelo de dispersión axial, aunque el flujo de la fase gaseosa puede ser aproximado con suficiente exactitud por el modelo de flujo pistón.
- e) El mezclado radial de la fase líquida es pobre. La distribución uniforme del líquido a la entrada del reactor es crítica para asegurar un flujo radialmente uniforme, evitar la canalización y desviación del líquido en el lecho, y asegurar un mojado uniforme del empaque. Debe ponerse especial cuidado en el diseño del distribuidor del líquido y, en reactores largos, puede ser necesario la distribución del líquido en puntos intermedios. Gianetto y Specchia (1992) sugiere que un criterio para una distribución de líquidos aceptable es

$$Z > 0.25d_r / \sqrt{d_p} \quad (2.1)$$

Sin embargo estos autores sugieren que esta desigualdad debe usarse con precaución, ya que es dimensionalmente inconsistente.

- f) La inmensa mayoría de los datos experimentales de DTR han sido correlacionados mediante el modelo de dispersión axial de un solo parámetro, aunque se han usado modelos con dos, tres, cuatro y hasta seis parámetros. La selección del mejor modelo es una cuestión aún abierta a debate, debido a que los parámetros deben tener un alto significado físico (Gianetto y col., 1978) El incremento en el número de parámetros en un modelo de flujo no-ideal introduce ambigüedades en la evaluación de estos a partir de datos experimentales y se dificulta el asignarles un significado físico preciso (Tsamatsoulis y Papayannakos, 1995).
- g) Para el modelo de un solo parámetro, se recomienda utilizar correlaciones para estimar el coeficiente de dispersión que están en función del número de Reynolds para el gas y líquido elevados a una potencia. Para el caso de BLE donde la fracción vacía del lecho y la superficie del empaque van cambiando por el crecimiento de la biomasa es difícil aproximar el comportamiento por medio de correlaciones.

2.1.2 Modelado de la curva de DTR

La hidrodinámica de las fases fluidas en reactores de lecho fijo comúnmente se describen por varios modelos aproximados cuyos parámetros pueden ser evaluados de la distribución de tiempos de residencia. Esta formulación es conveniente debido a que la DTR puede obtenerse experimentalmente adicionando un trazador inerte en forma de pulso o escalón a la corriente de entrada al reactor y midiendo la concentración del trazador en la corriente de salida del reactor. Las características de mezclado para cada fase pueden cuantificarse ajustando los modelos de flujo a estos datos. Las técnicas usadas para la determinación de parámetros incluyen el método de los momentos o el momento de las pesadas (Wen y Fan, 1975), análisis de la transformada de Laplace o series de Fourier (Ostergaard y Michelsen, 1970), y la estimación de parámetros en el dominio del tiempo.

El mezclado de la fase líquida de un reactor de lecho fijo de dos fases en co-corriente descendente se ha representado usando dos categorías de modelos de flujo: modelos diferencial y de etapas. El modelo de etapas representa el mezclado axial por una serie de etapas interconectadas y por el retromezclado en la dirección opuesta en al flujo. El número de etapas o tanques y la cantidad de retroflujo o circulación ínter etapas, caracterizan el grado de retromezclado. En el caso limite de un número infinito de tanques en serie, prevalece flujo pistón. Las etapas individuales pueden ser perfectamente mezcladas o pueden exhibir una desviación de este límite.

El modelo más simple de este tipo es el denominado modelo de tanques mezclados en serie. En este modelo, el reactor es representado por una serie de reactores perfectamente mezclado. El grado de retromezclado es caracterizado por el número de etapas; un número grande de etapas, significa disminución en el grado de retromezclado global. En la figura 2.1 se muestra un esquema de N-tanques conectados en serie

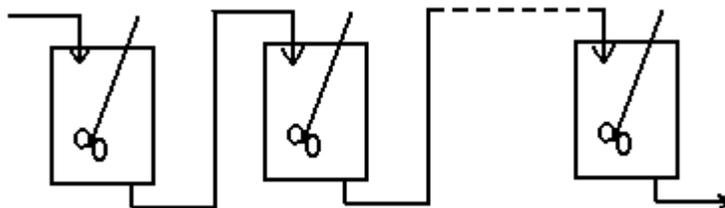


Figura 2.1 Modelo de N tanques conectados en serie

El denominado modelo de dispersión axial es fundamentalmente un modelo diferencial desarrollado para caracterizar el mezclado axial. En este modelo existe una dispersión axial del material, que se rige por una analogía de la ley de difusión de Fick superpuesta al flujo. Así pues, además del transporte por el flujo volumétrico, $UA_c C$ cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor a una velocidad igual a $[-D_a A_c (dC/dz)]$ que es resultado de la difusión molecular y por convección. En la figura 2.2 muestra un esquema de la dispersión axial

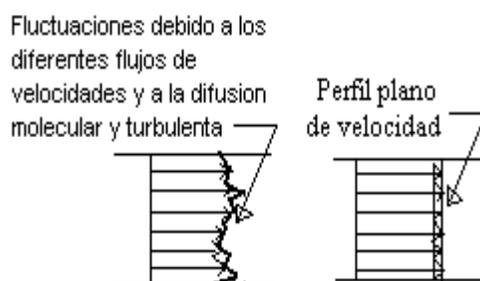


Figura 2.2 Representación de la dispersión (modelo de flujo pistón con dispersión)

Si se realiza la inyección de un pulso de trazador en el reactor la siguiente expresión matemática representa adecuadamente el balance de moles del trazador

$$D_a \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - \frac{\partial(UC_T)}{\partial z} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad (2.2)$$

Se han elaborado modelos modificados de dispersión más complejos pero contienen varios parámetros, por mencionar algunos se encuentran: A) el modelo de by-pass de un solo parámetro propuesto por Michell y Furzer (1972) establece que el modelo de dispersión axial no describe la naturaleza del flujo escurrido, proponen que el flujo de lecho escurrido esta compuesto de dos regiones, en la primera región el fluido viaja como una película laminar sobre la superficie de los empaques, posteriormente el fluido al llegar a los puntos de unión de los empaques donde se llegan a formar bolsas de agua, una parte de los elementos de fluido interactúan con este hold up

que se encuentra perfectamente mezclado y el resto de los elementos del fluido se desvían siguiendo una trayectoria preferencial, al seguir su camino los elementos de fluido se reúnen mas tarde. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de dicho modelo.

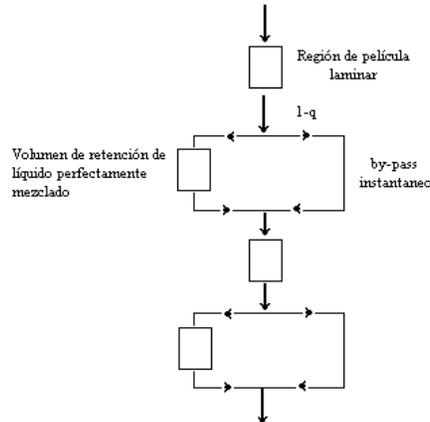


Figura 2.3 Diagrama de bloques del modelo de by-pass

B) El modelo modificado de celda mezclada de dos parámetros propuesto por Deans y Lapidus (1960). Es una extensión del modelo de N tanques en serie. Este modelo asume que cada celda contiene regiones de flujo y estancadas. Debido al retromezclado, existe intercambio de materia en ambas regiones. Cuando el número de celdas es muy grande, el modelo se puede representar por las ecuaciones diferenciales parciales siguientes:

$$(1-f) \frac{\partial C_d}{\partial t} + U_L \frac{\partial C_d}{\partial Z} + K(C_d - C_s) = 0 \quad (2.3)$$

$$f \frac{\partial C_s}{\partial t} - K(C_d - C_s) = 0 \quad (2.4)$$

Aquí, C_d y C_s son las concentraciones del trazador en el líquido fluyendo y estancado, f es la fracción de líquido estancado, y K es el coeficiente de transferencia de masa entre el líquido que fluye y el estancado. Estos dos últimos parámetros junto con la curva de DTR experimental aproximan el comportamiento de la dispersión de la fase líquida en reactores de película como los RLE.

C) El modelo de flujo transversal o pistón-intercambio se basa sobre la consideración de que la fase líquida se divide en una región de flujo pistón y una región estancada en contacto con una zona dinámica (flujo del fluido) en donde existe intercambio de masa. Posiblemente las áreas donde existe líquido estancado es en la parte superior de las partículas de empaque, entre los

intersticios de las partículas de empaque, y entre los empaques y la pared del reactor. Los resultados obtenidos usando el modelo de flujo transversal por primera vez por Hoogendorn y Lips (1965) indican que para BLE, este modelo tiene alguna justificación física y ajusta mejor los datos que el modelo de dispersión axial.

D) El modelo de intercambio difusional pistón (PDE) desarrollado por Villermaux y van Swaaij (1969) es esencialmente el modelo de flujo transversal modificado tomando en cuenta la dispersión en el flujo de la fase líquida. Dos parámetros adicionales se incorporan (la relación entre el volumen de retención de líquido (VRL) dinámico y total y el coeficiente de transferencia de masa entre la zonas dinámica y estancada). Al parecer este modelo describe adecuadamente el fenómeno de coleo presente en la curva de DTR para lechos empacados, donde la difusión del trazador entre las zonas dinámicas y estancadas es mas pronunciado. Cuando la fase sólida es porosa y contiene considerable fluido en sus poros, la difusión del trazador dentro y fuera de la partícula podría causar un largo coleo sobre la curva de la DTR. Adsorción reversible puede también producir un largo coleo. Las ecuaciones básicas se derivan del balance de masa de un trazador y son las siguientes.

$$E_d \frac{\partial C_d}{\partial Z^2} - U_d \frac{\partial C_d}{\partial Z} - \frac{K_m a_s}{\varepsilon h_L \phi} (C_d - C_s) = \frac{\partial C_d}{\partial t} \quad (2.5)$$

Para la región dinámica y estática

$$-\frac{K_m a_s}{\varepsilon h_L (1 - \phi)} (C_s - C_d) = \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (2.6)$$

La solución de este modelo requiere del conocimiento de tres parámetros (K, ϕ, E_d), el primero es el coeficiente de transferencia de masa entre la región de líquido que fluye y la estancada; el segundo parámetro es el valor del VRL dinámico y, el tercer parámetro es coeficiente de dispersión axial. En la figura 2.4 se muestra un esquema físico del modelo.

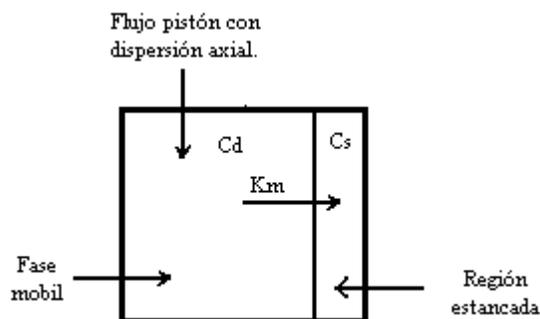


Figura 2.4 Modelo de flujo pistón con dispersión axial e intercambio de masa con zonas estancadas

E) Reimer y col (1980) observaron que la curva de DTR de un reactor de biopelícula en lechos fijo (biorreactor sumergido) tiene un largo coleo que podría no ser modelado con un modelo de dispersión axial. Ellos obtienen mejores resultados usando un modelo difusional transciente para la biopelícula acoplada con el modelo de dispersión axial.

2.1.3 Regímenes de flujo

En todos los reactores químicos multifásicos, los BLE incluidos, la consideración del régimen de flujo es de primordial importancia, ya que de éste depende: la caída de presión, los volúmenes de retención de las fases fluidas, las magnitudes de los coeficientes de transferencia de masa interfacial y las áreas de contacto fluido-fluido y fluido-sólido (Gianetto y Specchia; 1992).

Los diferentes regímenes de flujo presentes en reactores empacados son: flujo escurrido, flujo pulsante, flujo burbujeante, flujo de rocío y disperso burbujeante. Dependiendo de las velocidades de flujo del gas y del líquido, de la naturaleza y tamaño de empaque, y la naturaleza y propiedades del líquido se pueden establecer los regímenes de interacción de las fases fluidas (Shah , 1979).

Con base en datos de diversos autores, Gianetto y Specchia (1992) prepararon un mapa (figura 2.5) en el cual aparecen los diferentes regímenes en función de los flujos de gas y líquido, de algunas propiedades de estos y de la fracción hueca del lecho. Este mapa permite aproximar el régimen de flujo que prevalece en un reactor multifásico operando a determinadas condiciones de flujo.

La falta de la caracterización del régimen de flujo puede conducir a interpretaciones incorrectas de los datos de tasa de remoción, diseños y escalamientos erróneos de los BLE de mayor escala. Puesto que la hidrodinámica y las propiedades del transporte son dependientes de los patrones de flujo, es importante predecir e identificar los regímenes de flujo prevalecientes, como una función de las variables de operación y propiedades físicas del sistema de interés, en particular en el régimen de flujo escurrido, o régimen de baja interacción, típicamente se encuentra a bajas velocidades de flujo de líquido y a velocidades de gas arriba de 300 cm/s.

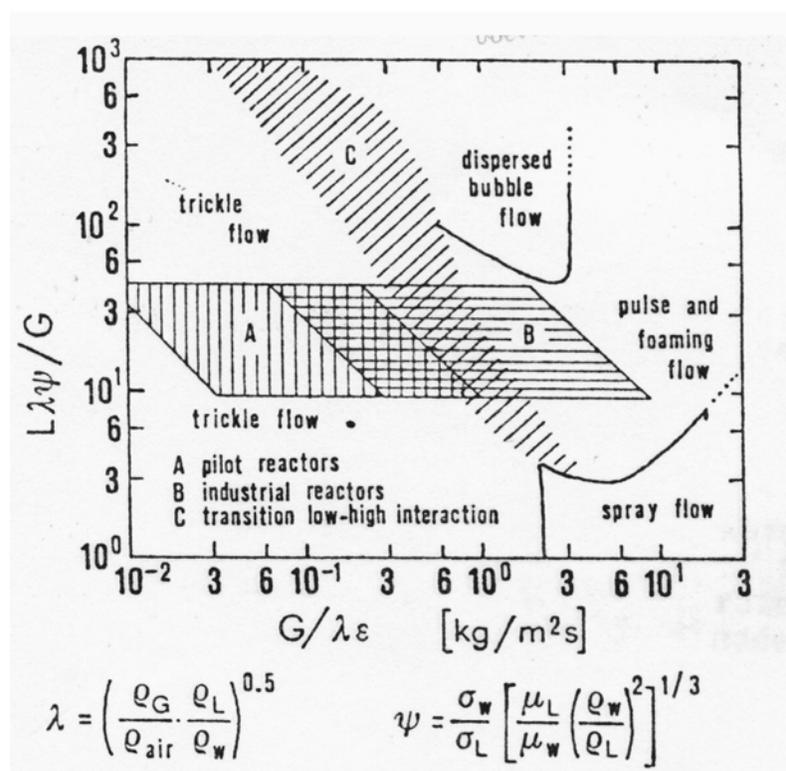


Figura 2.5 Mapa de regímenes de flujo descendentes (Gianetto y Specchia, 1992)

En este régimen se supone que el gas es una fase continua mientras el líquido cae dribleando sobre los empaques en forma de rivuletes y películas laminares. Además en el régimen de flujo de escurrido la textura del VRL no es afectado por los cambios en las velocidades del gas (Holum y col. 1993).

Por otra parte, la complejidad geométrica de las partículas (empaques no estructurados) de un lecho escurrido, dificulta que el flujo del líquido realmente descienda en películas laminares que mojan de forma continua la superficie de los empaques, aunque realmente esta uniformidad es difícil de alcanzar en el régimen de lecho escurrido. Holum y col. (1993) compararon el comportamiento del flujo del líquido y gas en el régimen de lecho escurrido como un flujo de líquido que desciende por una hoja de pared plana con un ángulo de inclinación; esto es por supuesto una simplificación gruesa de la complejidad geométrica del lecho. Por otro lado, se establece que en el régimen de lecho escurrido la interacción gas líquido es despreciable y que el mayor esfuerzo de corte se lleva a cabo en la interfase líquido-sólido. Si existe la pérdida de la estabilidad de la película laminar de líquido se puede considerar como un mecanismo de transición de régimen de baja a alta interacción. Si se observan películas ondulantes, se puede tener un indicio de la transición de régimen de flujo (criterio en base al número de Kapitza, 1965) El número de Kapitza (1965) está dado por la siguiente expresión:

$$Ka = \frac{(\sigma_L / \rho_L)^3}{g \nu_L^4} \quad (2.7)$$

Si bien el régimen escurrido puede representar adecuadamente el flujo del líquido a nivel del biorreactor, poco se conoce acerca de la naturaleza de dicho flujo en la vecindad de las biopelículas. Es un hecho conocido que la presencia de biopelícula sobre un soporte sólido afecta considerablemente la hidrodinámica del líquido, la cual a su vez afecta la acumulación de biopelícula, la naturaleza del flujo de agua en su vecindad y su influencia en la transferencia de masa (Lobo, 1999).

2.1.4 Caída de presión.

La caída de presión tiene implicaciones en los costos de compresión del gas y de bombeo del líquido y esta íntimamente vinculada al régimen del flujo y a la cantidad de biomasa presente en el BLE. Se ha reportado que la evolución de la caída de presión está muy ligada al crecimiento de la biomasa, que causa la reducción de la fracción vacía del lecho y en consecuencia, a la reducción de los tiempos de operación (Laurenzis y col., 1998; Deront y col., 1998; Auria y col., 1993) Por otro lado, la caída de presión también afecta variables como

los volúmenes de retención de las fases fluidas y la magnitud del transporte de sustratos y otros nutrientes.

La estimación de la caída de presión gas-líquido a lo largo del BLE presenta dificultades, en tanto no existan correlaciones probadas y aceptadas para todos los tipos de empaques utilizados. Además, al utilizar alguna correlación debe tenerse en cuenta que aplican a lechos donde la superficie del empaque esta limpia. En los BLE, la acumulación de la biopelícula causa un incremento en la fricción contra el flujo de líquido.

La acumulación de biopelícula frecuentemente se asocia con un incremento en la rugosidad de la superficie. Sin embargo, Lewandowski y col. (1995) han encontrado que a bajas velocidades del líquido la formación de biopelícula realmente alisa la superficie colonizada. El resultado de la presencia de la biopelícula en la caída de presión solo es notoria después de que la velocidad del líquido alcanza un cierto valor crítico que, para las condiciones que utilizaron estos autores, resultó ser 0.6 m/s. A mas altas velocidades de flujo, Lewandowski y Stoodley (1995) observaron, sobre la superficie de una biopelícula, la formación de protuberancias de forma irregular y naturaleza viscoelástica (*streamers*), que se movían rápidamente al paso del flujo. Este movimiento se transfiere a los agregados de biopelícula sobre los cuales los *streamers* están adheridos y causan oscilaciones en la biopelícula. Esquemáticamente, dicha interacción puede ser vista semejante a la de un flujo de agua a través de cilindros viscoelásticos, el cual conduce a la formación de vortices, a disipar una cantidad considerable de energía cinética del líquido y, consecuentemente, a una caída de presión mayor a la esperada. Lo anterior llama a reexaminar la selección de la distancia característica utilizada para definir el número de Reynolds que caracteriza la estabilidad del flujo en la vecindad de la biopelícula.

2.1.5 Volumen de retención de líquido (VRL)

Desde tiempo se ha reconocido que la caída de presión es uno de los parámetros críticos en reactores multifásicos porque, entre otras cosas, tiene una estrecha relación con el volumen de retención de líquido, que es un importante parámetro hidrodinámico en el estudio de los BLE. El volumen de retención de líquido se define como la cantidad total de líquido presente en un

lecho empacado bajo condiciones de operación. Para su estudio, se divide en dos partes: 1) el volumen de retención estático ε_{ST} , definido como el volumen de líquido que no drena del empaque cuando el suministro de líquido al reactor se suspende; y 2) el volumen de retención dinámico o de operación, ε_{din} , que se define como la diferencia entre el volumen de retención total y el estático, y puede entenderse como la cantidad de líquido que fluye sobre el empaque.

$$\varepsilon_{LT} = \varepsilon_{LS} + \varepsilon_{din} \quad (2.8)$$

También puede hacerse otra subdivisión. Si el suministro de líquido y gas al reactor de lecho escurrido son parados repentinamente, una parte del líquido saldrá del reactor, mientras otra parte estará en la columna debido a fuerzas de capilaridad. La primera parte es llamada el VRL de drenado libre, ε_{fd} , mientras la segunda es referido como el VRL residual, ε_{res} , en una parte de la literatura el VRL residual también es llamado el VRL estático, pero no deben confundirse. La fracción estancada es afectada por las condiciones del proceso, mientras que la fracción residual depende solo de las propiedades físicas de la fase líquida y del empaque. Bajo condiciones de proceso normal el VRL estancado es siempre mas pequeño que el VRL residual debido a la formación de “eddies” dentro y alrededor de las regiones estancadas.

El volumen de retención de líquido es importante por que de él dependen el mojado de la biopelícula, el grosor de la película líquida que fluye encima de ella, y los parámetros que rigen la transferencia de masa gas-líquido y líquido-biopelícula. El volumen de retención total experimental se determina mediante técnicas de trazadores, multiplicando el flujo volumétrico del líquido por el tiempo de residencia promedio obtenido de la DTR; el de operación se obtiene por técnicas de drenado del líquido.

Shulman y col. (1955) demostraron que el volumen de retención estático es constante sobre un rango muy amplio de velocidades de flujo, lo cual implica que el de operación ε_{din} es la cantidad de líquido que realmente toma parte en la transferencia de masa gas-líquido. La magnitud de ε_{din} depende fuertemente de la velocidad de flujo del líquido, las propiedades físicas de éste y de las características del empaque; bajo condiciones de flujo escurrido el ε_{din} es independiente de la velocidad del gas. Cuando el valor de ε_{din} aumenta, el espesor de la película de líquido sobre el empaque y sobre el volumen de retención estático aumenta, lo cual

eventualmente reduce el volumen de huecos disponibles para el flujo del gas y se reduce el área específica de contacto a_v para la transferencia de masa gas-líquido. Entonces el volumen de retención es un parámetro altamente significativo en la transferencia de masa. Por otra parte, el líquido presenta resistencia al transporte de sustratos y nutrientes hacia la biopelícula, por lo que es posible una disminución en la tasa de remoción con un aumento en el volumen de retención del líquido (Shah, 1979)

A escala de laboratorio y piloto se ha encontrado que los volúmenes de retención del líquido son pequeños. En los BLE ello puede dar origen a que el líquido desciende a lo largo de trayectorias preferenciales, se origine una mala distribución global del líquido y resulte en un mojado parcial de la biopelícula; las zonas de empaque no mojadas no se colonizan o las que tuvieron biopelícula en un momento pueden secarse (Crine y col., 1991)

Adicionalmente, el volumen de retención de operación influye en la distribución de tiempos de residencia del líquido dentro del lecho y en su valor promedio; en consecuencia, el volumen de retención de líquido es una variable que puede afectar la selección del modelo de flujo que se adopte para el modelado de un reactor particular.

2.1.6 Mojado de la biopelícula

El mojado de la biopelícula tiene como función mantener activa la biopelícula y de remover los productos de biodegradación que de acumularse podrían causar daños a los microorganismos (Cox y Desuses., 1999; Lobo y col., 1999; Webster y col., 1999)

El grado de mojado es de primordial importancia debido a que el sustrato se encuentra disuelto en la fase líquida, y si una fracción de la superficie externa de la biopelícula no se moja, no participará en el proceso de transferencia líquido-biopelícula y por lo tanto, la tasa de remoción se verá disminuida (Kennes y Thalasso, 1998)

Diks y Ottengraf (1991) reportaron que al incrementar el flujo del líquido hay un aumento en la capacidad de eliminación y explica la probable existencia de mojado parcial de la biopelícula.

En este caso, el incremento del flujo de líquido resultaría en un incremento del área interfacial líquido-biopelícula favoreciéndose la transferencia de masa y el continuo abastecimiento de sustratos y la remoción simultánea de productos que, como se ha mencionado, favorece el control y mantenimiento de los microorganismos.

Por lo mencionado anteriormente, surge la necesidad de cuantificar o estimar la fracción de la superficie de la biopelícula que es mojada; para un BLE, la eficiencia de mojado, f_w , puede definirse como la fracción del área externa de la biopelícula efectivamente mojada por el líquido que fluye a lo largo del biorreactor. La eficiencia de mojado depende principalmente del volumen de retención de líquido y de una buena distribución de éste. El volumen de retención dinámico está directamente relacionado con la eficiencia del mojado. El volumen de retención estático, si bien contribuye al mojado de la biopelícula, no resulta en un mojado efectivo porque el líquido se renueva poco. Así, aunque la biopelícula esté completamente mojada, este comportamiento hidrodinámico puede dar lugar a una baja utilización efectiva de ella (Gianetto y col., 1978). Es de notar que si la eficiencia en el mojado de la biopelícula no es considerada en el modelo de un BLE utilizado para mediciones cinéticas, normalmente se estará sobre estimando la constante de tasa de la biorreacción. Aunque ésta ocurre principalmente dentro de la biopelícula, si sólo una fracción de su área externa se moja efectivamente por líquido en flujo, habrá una limitación en el suministro del sustrato y se afectará también su tasa de difusión interna. Como consecuencia, el factor de efectividad de la biopelícula cambiara con el grado de mojado efectivo de la misma (Colombo y col., 1976; Lemcoff y col., 1988)

Los modelos desarrollados por Dicks y Ottengraf. (1991) y Lobo y col (1999) para biorreactores de lecho escurrido, consideran a f_w como 1, es decir, mantienen la hipótesis de mojado completo de la biopelícula.

Prácticamente la totalidad de los datos experimentales sobre eficiencia de mojado se han obtenido para sistemas gas-líquido catalizador sólido ya que en sistemas biológicos aun no han sido determinados. El mojado de los poros catalíticos puede ser de dos tipos. a) mojado interno: éste es la cantidad de área interna mojada por el líquido, y es una medida del área disponible

activa para los reactivos en el líquido. b) Mojado efectivo externo: éste es la cantidad de área de mojado externo por el flujo del líquido, e influye de manera directa en la velocidad de reacción cuando la resistencia a la transferencia de masas externa es significativa. En un reactor empacado el área mojada es menor que el área total específica disponible. Algunos estudios han mostrado mayores eficiencias de remoción al incrementar el flujo de líquido (Kennes y Thalasso, 1998). Sin embargo, en otras investigaciones recientes (De heyder y col., 1994) se ha observado que al reducir el flujo del líquido a los mínimos requerimientos microbianos, se obtienen mejores eficiencias de remoción del gas contaminado, debido a que entre mayor sea la capa líquida que cubre a la biopelícula, la resistencia al transporte de sustratos y nutrientes hacia la biopelícula será mayor (Shah, 1979).

En la literatura se proponen varios métodos para evaluar la eficiencia de mojado en sistemas químicos. Colombo y col. (1976) encontraron que en muchos de los casos los poros catalíticos son completamente mojados con líquido, lo mismo para bajas velocidades de líquido superficial (0.05 cm/s). También, midieron la fracción del área de mojado externa, para ello midieron la difusividad efectiva intrapartícula fluyendo las dos fases gas-líquido, con respecto a la difusividad efectiva cuando la columna se encontraba completamente inundada operando solamente el flujo del líquido, ellos definen la fracción de mojado de la superficie externa como una relación:

$$f_w = \frac{(D_{eff})_{2\text{ fases}}}{(D_{eff})_{\text{lleno-líquido}}} \quad (2.9)$$

Schwartz y col. (1976) encontraron que la fracción de área internamente mojada es aproximadamente constante (0.92). De estos datos se desprende que al parecer toda el área interna prácticamente permanece mojada, y esto puede atribuirse a fenómenos de capilaridad dentro de los poros del catalizador. Sin embargo, esto puede no ser válido bajo condiciones de pobre distribución de líquido. También para altas reacciones exotérmicas puede suceder evaporación de líquido en los poros que pueden resultar un mojado parcial interno, en el caso de un BLE, este fenómeno puede tener un efecto directo puesto que se genera calor metabólico de la actividad microbiana que, de no suministrar adecuadamente la humedad necesaria a la biopelícula esta se puede secar, y por consiguiente deja de ser activa. Schwartz y col. (1976) desarrollaron también un método para determinar la fracción de área externa efectivamente

mojada, el cual involucra la alimentación de dos trazadores en la fase líquida: un adsorbible (heptano) y uno no adsorbible (benceno o naftaleno). Ellos definen la eficiencia de mojado de contacto externo como la relación de la constante de adsorción observada en flujo de dos fases, con respecto a la constante de equilibrio de adsorción para partículas completamente mojadas cuando la columna se encuentra totalmente inundada.

$$f_w = \frac{(K_A)_{aparente}}{(K_A)_{llenodelíquido}} \quad (2.10)$$

Puranik y Vogelpohl (1974) y Onda y col (1967) correlacionaron la fracción de área de mojado externa, f_w , para empaques porosos que normalmente se utilizan en las columnas de absorción. Ellos encontraron que a velocidades altas de líquido solamente el 60 % del empaque es mojado. Correlación de Puranik y Vogelpohl (1974):

$$f_w = \frac{a_w}{a_p} = 0.758 \left(\frac{d_p \rho_L u_l}{\mu_L} \right)^{0.047} \left(\frac{d_p \rho_L u_l^2}{S_L} \right)^{0.135} (1 - \varepsilon_B)^{-0.182} \left(\frac{S_{T,C}}{S_T} \right)^{0.206} \quad (2.11)$$

donde $S_{T,C}$ es la tensión superficial crítica del material de empaque.

Correlación de Onda y col.(1976):

$$f_w = \frac{a_w}{a_p} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{S_{T,C}}{S_T} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho_L u_L / a_p}{\mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{u_L^2 a_p}{g} \right)^{0.2} \left(\frac{\rho_L u_L^2}{S_T a_p} \right)^{0.2} \right] \quad (2.12)$$

Dudokovic (1977) y Baldi y Giannetto (1979) revisaron la fórmula propuesta por Colombo y col, (1976). Ellos proponen que la eficiencia de mojado del área externa efectiva es igual a la raíz cuadrada de la relación de las difusividades efectivas de la operación de flujo de dos fases y completamente inundado.

$$f_w = \sqrt{\frac{(D_{eff})_{2-fases}}{(D_{eff})_{lleno-líquido}}} \quad (2.13)$$

Morita y Smith (1978) y Herkowitz y Mosseri (1983) emplearon el método de reacción para determinar la eficiencia de mojado. Ellos comparan la tasa de reacción de un reactor en operación bajo el flujo de la fase gas y líquida, con las tasa de reacción del reactor inundado operando en recirculación en lote.

Lakota y Levec (1990), Llano y col. (1997), González-Mendizabal y col. (1998) definieron la eficiencia de mojado como la relación de los coeficientes de transferencia de masa en operación de flujo de dos fases con respecto a la operación de la columna completamente inundada operando solamente al flujo del líquido.

$$f_w = \frac{(k_s a_{L-S})_{2 \text{ fases}}}{(k_s a_{L-S})_{\text{lleno-líquido}}} \quad (2.14)$$

Sicarti y col. (1980), Burghardt y col. (1990) y Al-Dahhan y Dudukovic (1995) emplearon la técnica de la dinámica del trazador para la determinación de la eficiencia de mojado. Para sistemas biológicos este método no es recomendable ya que la presencia de biomasa suspendida interfiere con la detección del trazador (Fernández-Lahore y col., 1999).

Crine y col. (1979, 1980) analizaron la distribución de líquido en un reactor de lecho escurrido usando la teoría de percolación. Ellos proponen la siguiente correlación para determinar la eficiencia de mojado

$$f_w = 1.961 \left(\frac{u_l}{u_{lm}} \right) - 1.275 \left(\frac{u_l}{u_{lm}} \right)^2 - 1.598 \left(\frac{u_l}{u_{lm}} \right)^3 + 3.326 \left(\frac{u_l}{u_{lm}} \right)^4 - 1.417 \left(\frac{u_l}{u_{lm}} \right)^5 \quad (2.15)$$

$$\text{Para } 0 < u_l/u_{lm} < 1 \quad \text{y} \quad f_w = 1 \quad \text{para } u_l/u_{lm} > 1$$

Donde u_{lm} es la velocidad de flujo mínimo requerido para mojar completamente las partículas. Los resultados experimentales pueden ser correlacionados en términos de un solo parámetro, u_{lm} , el cual es función de las propiedades del fluido y del tamaño del catalizador. Crine y Schlitz (1991) estudiaron la eficiencia de mojado en un filtro escurrido aerobio y correlacionaron la eficiencia de mojado con la velocidad de flujo del líquido superficial introduciendo un parámetro de la velocidad de flujo mínimo periferal, el cual caracteriza la eficiencia de mojado del empaque, ellos demuestran que éste parámetro depende de la textura del empaque y del crecimiento de la biopelícula.

$$f_w = \frac{Q_s}{Q_s + Q_{min}} \quad (2.16)$$

Donde Q_s es la velocidad de superficial promedio, Q_{min} representa la velocidad de flujo superficial mínimo local de líquido que permite mojar la superficial de los empaques.

Pironti y col. (1999) proponen un nuevo método para la determinación de f_w en reactores de lecho escurrido con flujos de aire y líquido en co-corriente descendente. Su modelo está basado en la comparación de esfuerzos cortantes líquido-sólido en el reactor operado con ambas fases (gas y líquido) y operando bajo condiciones de inundación (lleno líquido) ambos esfuerzos cortantes son determinados a la misma velocidad intrínseca del gas y líquido. La ventaja de este método respecto a los mencionados anteriormente es que el mojado externo es determinado indirectamente a partir de la medición de la caída de presión y del volumen de retención del líquido sin perturbación del sistema.

$$f_w = \frac{(\tau_{SL} a_{LS})_{2-fases}}{(\tau_{SL} a_{LS})_{Lleno-líquido}} \quad (2.17)$$

2.2 Degradación de isopropanol en sistemas de biofiltración

Las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (COV) dentro de aguas residuales y gases han tomado más interés de regulación, forzando a las tecnologías a ser más eficientes y economizar las opciones de proceso. Los tratamientos biológicos en corrientes residuales que contienen isopropanol pueden ser muy ventajosas (Lobos et al., 1992) pero hay poca información sobre estos procesos a altas concentraciones de solvente, a pesar de los muchos estudios anaeróbicos a bajas concentraciones (Fox and Ketha, 1996; Ueyama et al., 1971) se conoce de algunos microorganismos que pueden asimilar estos compuestos tóxicos a bajas concentraciones (Kanemitsu, 1980; Murrays et al., 1980). En realidad existen pocos reportes de degradación de isopropanol como la fuente de carbón con microorganismos, la mayoría se ha enfocado a trabajar con etanol y metanol. Niemi (1987) también demostró que los compuestos que contienen grupos iso-propílicos son moderadamente resistentes al desdoblamiento microbiológico. Este autor sugiere que las corrientes residuales que contienen isopropanol pueden ser más problemáticas que los alcoholes primarios.

El desarrollo de nuevos y convencionales reactores con consorcios microbianos aclimatados capaces de degradar el sustrato, permiten mayores tasas de degradación comparados con consorcios microbianos no enriquecidos (Dolfing y Janssen, 1994; Fujita y col. (1992) y Singleton, 1994). La cuantificación de cinéticas de bioconversión es esencial en biofiltración de

gas residual y diseño de sistemas de tratamiento de aguas residuales, ya sea con biodegradación simple o de multisustratos (Guha y col. 1999).

Mark y col. (2002) estudiaron la cinética de la biodegradación de altas concentraciones de isopropanol (24 g L^{-1} , a $45 \text{ }^\circ\text{C}$) como única fuente de carbono con un cultivo mixto tolerante al solvente, enfocándose en la tasa de crecimiento específica, la biodegradación de isopropanol y la generación de acetona. La degradación del solvente se realizó en un reactor por lote usando de 2 a 24 g L^{-1} de isopropanol a una temperatura de 2 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, encontrando que la temperatura y la concentración de sustrato afectan la tasa de crecimiento específico. Entre el rango de concentraciones de 2 a 8 g L^{-1} de isopropanol la temperatura óptima fue de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo una tasa de crecimiento máxima específica de 0.053 h^{-1} para 4 g L^{-1} de isopropanol. Para concentraciones más bajas de isopropanol (2 g L^{-1}) se obtuvo una tasa de crecimiento máxima específica de 0.04 h^{-1} en el rango de temperaturas de 10 a $45 \text{ }^\circ\text{C}$. A una concentración de 24 gr L^{-1} de isopropanol, el valor de la tasa de crecimiento máxima específica fue 0.025 h^{-1} . Estos autores observaron una fuerte dependencia de la tasa de crecimiento sobre la temperatura.

CAPITULO 3

Objetivos

En el capítulo anterior se procuró describir los aspectos mas sobresalientes que involucran la hidrodinámica de los reactores multifásicos que operan en el régimen de lecho escurrido y, como estos parámetros hidrodinámicos pueden afectar de manera directa el rendimiento y eficiencia de un BLE. Las limitaciones actuales de la visión integral de los fenómenos que se suceden en un BLE aun no han sido de todo estudiadas. Siendo el flujo del líquido el principal medio de transporte del contaminante entre la fase gaseosa y la biopelícula, éste juega un papel muy importante en la eficiencia de remoción de estos sistemas.

Temas referentes a los cambios hidrodinámicos de la fase líquida que se suceden en un BLE causados por el crecimiento de la biomasa, como son: el patrón de flujo (curva de DTR), la caída de presión, los volúmenes de retención del líquido, y la eficiencia de mojado de la biopelícula, aun no han sido investigados. Por otro lado, siendo la biopelícula la encargada de la remoción del contaminante, es necesario estudiar su comportamiento en el régimen de escurrido a fin de determinar la influencia de las variables hidrodinámicas que condicionan las características ambientales a las que están expuestas los microorganismos.

Por tales motivos, el propósito de este trabajo es explorar la hidrodinámica de un BLE en flujo co-corriente descendente en función del flujo másico superficial del líquido conforme se reduce la fracción vacía del lecho debido a el crecimiento de la biomasa, por medio de la curva de DTR. De acuerdo a lo anterior, los objetivos de la presente investigación son:

Objetivo general

Determinar la distribución de tiempos de residencia de la fase líquida de un biorreactor de lecho escurrido operado en co-corriente descendente, para determinar los parámetros hidrodinámicos del sistema relacionándolos con la tasa de degradación del isopropanol.

Objetivos particulares

- A) Diseñar y poner en marcha un biorreactor de lecho escurrido para remover el isopropanol contenido en una corriente gaseosa.
- B) Determinar la fracción vacía del lecho conforme aumenta el crecimiento de la biopelícula y como afecta a la capacidad de eliminación del BLE.
- C) A partir de los datos de la distribución de los tiempos de residencia establecer como cambia el patrón de flujo del biorreactor a través del tiempo y, como influye en la tasa de remoción del isopropanol.
- D) Obtención del volumen de retención de líquido y su efecto sobre la tasa de remoción del BLE.
- E) Monitorear los cambios del aumento de la caída de presión y su efecto en tasa de remoción del BLE.
- F) Determinar la tasa de remoción global del BLE sobre el isopropanol como sustrato modelo.
- G) Determinación de la tasa intrínseca de consumo del consorcio microbiano con respecto al oxígeno.

Con esta investigación pretendemos establecer una metodología a seguir en este tipo de estudios, ya que hasta este momento no se han reportado trabajos sobre la DTR en BLE.

CAPITULO 4

Materiales y Métodos

En este capítulo se describen las características del diseño del biorreactor de lecho escurrido utilizado para la biodegradación del isopropanol. También se presentan las técnicas experimentales empleadas para la caracterización hidrodinámica de la fase líquida y para el monitoreo de la capacidad de eliminación del BLE. Por otro lado, se comentará acerca de la fuente y la preparación del consorcio microbiano que se utilizó para la inoculación del BLE, así como las técnicas experimentales empleadas para determinar la tasa de consumo intrínseca del consorcio microbiano respecto al oxígeno.

4.1 Descripción del sistema experimental

El biorreactor de lecho escurrido (figura 4.1.1) que se utilizó para la obtención de los datos de la remoción del isopropanol y la caracterización hidrodinámica de la fase líquida consiste de las siguientes partes. Una conexión de material de nylon de ½ ” en forma de Y que sirve para la inyección del pulso de trazador para determinar la curva de DTR; un módulo de 0.1 m de longitud que corresponde al sistema de distribución a la entrada de las fases fluidas; cuatro módulos de lecho empacado cada uno con 0.4 m de longitud y 0.143 m de diámetro interno. El material de empaque utilizado fue anillos Pall de 1” de tamaño nominal de acero inoxidable, con una fracción hueca de 0.95 (dato proporcionado por el proveedor y corroborado experimentalmente). En la parte inferior del reactor existe un módulo de 0.2 m de longitud que consiste de un sistema de compuerta tipo papalote para la recolección del drenado de la fase líquida y, por último, un recipiente cilíndrico de fondo cónico para la recirculación de la fase líquida y decantación de los lodos desprendidos por el arrastre de las fases.

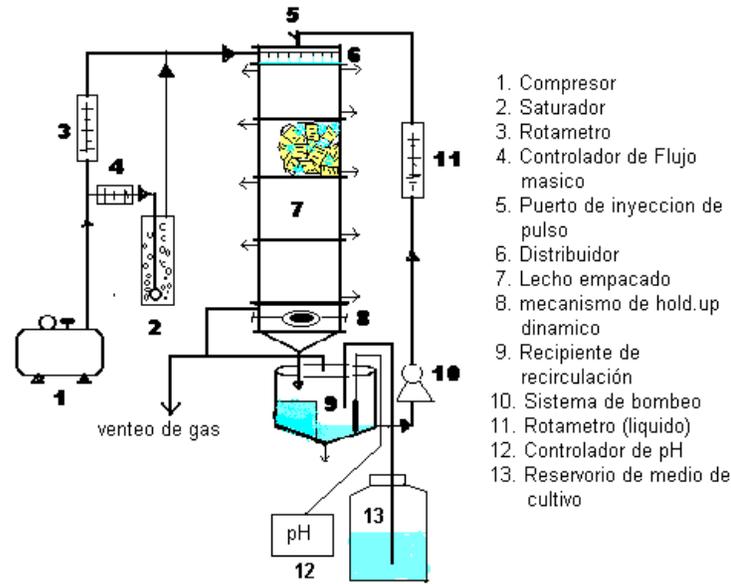


Figura 4.1.1 Esquema experimental

Descripción del modulo de distribución

El módulo de distribución (figura 4.1.2) contiene una base circular de acrílico con 25 tubos de acero inoxidable de ¼ “ de diámetro y 3 cm de largo, distribuidos uniformemente en toda el área y equidistantes uno del otro. La entrada del líquido es recibida por un “ rebotador ” de 4.0 cm de diámetro, lo cual provoca que el líquido se reparta uniformemente en toda el área; la entrada de gas es por un costado de este módulo.

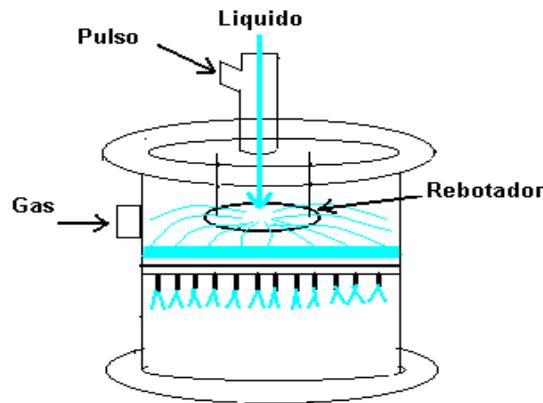


Figura 4.1.2 Módulo de distribución

Módulos de lecho empacado

Como se mencionó anteriormente, el reactor consta de cuatro módulos de 0.4 m de longitud; de los cuales solo 0.36 m están empacados, y 0.04 m lo ocupan el sistema de redistribución y muestreo. Las dimensiones generales y efectivas del reactor se especifican en la Tabla 4.1.1

Tabla 4.1.1 Especificaciones de las dimensiones del reactor

Dimensiones generales del reactor	Dimensiones efectivas del reactor
Diámetro interno del reactor (I.D) = 0.143 m	Longitud empacada del reactor = 1.44 m
Longitud del reactor = 1.6 m	Área transversal del reactor = 0.01606 m ²
Área transversal del reactor = 0.01606 m ²	Volumen de reactor empacado = 0.02313 m ³
Volumen de reactor = 0.0257 m ³ = 25.7 L	= 23.13 L
	Fracción vacía de lecho empacado = 0.945

Una cuestión importante que hay que resaltar es el sistema de redistribución y muestreo. Entre cada módulo se colocaron redistribuidores que cumplen dos funciones: 1) ayudan a corregir el patrón de flujo de las fases fluidas (flujo preferencial y efecto de pared); y 2) la forma cónica de los redistribuidores con un espacio vacío en el centro en forma de capucha y canales concéntricos en toda el área transversal ayudan a tomar muestras de la fase líquida por el fondo y de la fase gas por arriba del capuchón, en la Figura 4.1.3 se muestra una imagen del redistribuidor.

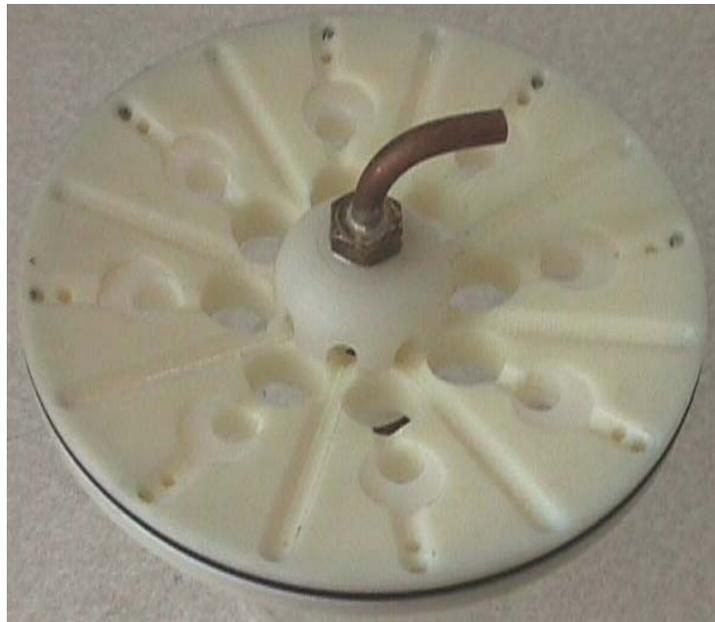


Figura 4.1.3 Redistribuidor colocados en cada módulo

En la Figura 4.1.4 se representan los módulos que conforman el lecho de la columna empacada.

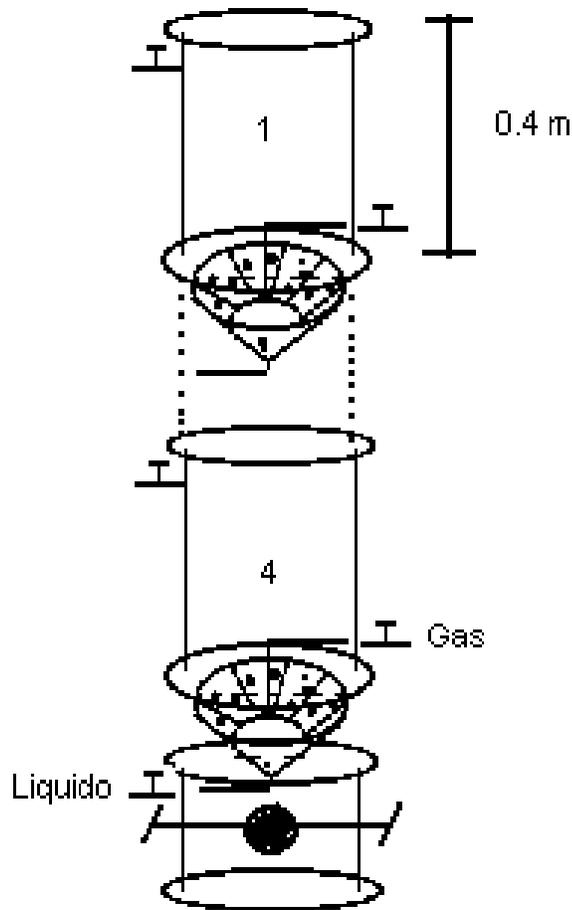


Figura 4.1.4 Módulos empacados con sus respectivos redistribuidores

Mecanismo para determinar el volumen de retención de líquido dinámico

Para medir el volumen de retención de líquido dinámico (líquido que corre por el lecho) se implementó un mecanismo de compuerta (Figura 4.1.5) el cual consiste de una flecha de acero inoxidable transversal al área del reactor que gira sobre su propio eje; esta flecha contiene un papalote circular fijo de 7 cm de diámetro, el papalote tiene un empaque anular (O-ring de polipropileno) que cuando queda en el mismo plano con respecto a la horizontal embona en el centro del orificio y sella completamente el paso de los fluidos. Por ambos costados del módulo

se tienen salidas de 1" de diámetro, una de las salidas sirve para recolectar el líquido y la otra para el venteo del gas.

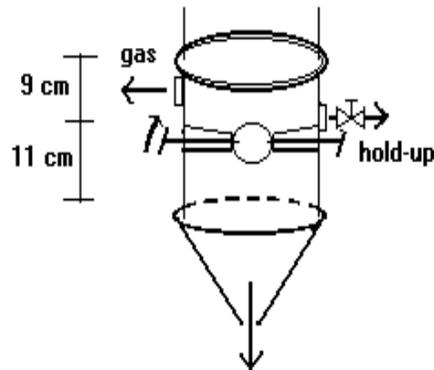


Figura 4.1.5 Mecanismo para determinar el Volumen de retención de líquido (VRL)

Recipiente de recirculación

El recipiente de recirculación mide 28 cm de diámetro y de altura de arriba hacia abajo hasta donde comienza la parte cónica 22 cm; el ángulo de inclinación del fondo del recipiente es de 10° con respecto a la horizontal (Figura 4.1.6). Este recipiente recibe tanto la fase gas como la líquida que salen del reactor, la fase gas se libera por el ducto de venteo y la líquida se recircula. El recipiente además cuenta con tres entradas adicionales que sirven para suministro de medio de cultivo fresco, suministro de solución amortiguadora de pH y una entrada para un electrodo de pH - temperatura. El fondo cónico, cuenta con dos salidas para el desagüe de lodos.

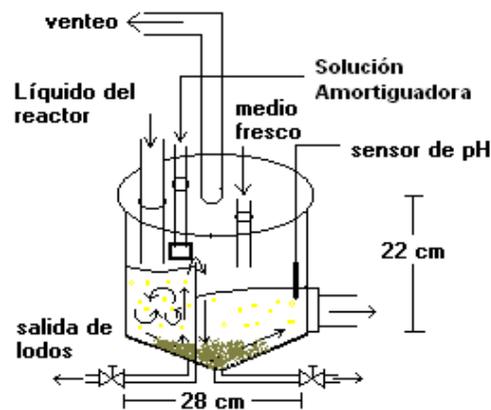


Figura 4.1.6 Recipiente de recirculación

En la siguiente figura 4.1.7 se muestra una fotografía del BLE en su forma terminal.



Figura 4.1.7 Fotografía del BLE con todos sus accesorios

4.2 Estrategia experimental

El BLE opero en co-corriente descendente por dos motivos principales; 1) Se está utilizando isopropanol como contaminante, éste es muy soluble en la fase líquida, al entrar en contacto las fases fluidas, el isopropanol que se encuentra en la fase gaseosa se transfiere inmediatamente hacia la fase líquida, está ultima fase suministra los nutrientes necesarios y la fuente de carbono a la biopelícula, quien se encarga de la degradación del isopropanol dentro del BLE; si se opera en contracorriente entonces la transferencia del isopropanol de la fase gas hacia la liquida seria a la salida del BLE y, posiblemente cuando el líquido se encuentre en el recipiente de recirculación suceda el fenómeno de desorción (stripping) o, por otro lado, al estar en contacto las fases fluidas por la parte de arriba puede suceder desorción, ya que la fase gas en ese punto sale parcialmente limpio y el líquido entra concentrado de isopropanol. 2) el otro propósito de operar en co-corriente descendente es evitar la formación de bolsas de agua que se generan en contracorriente debido a la fricción entre las fases y la presencia de biomasa. Este fenómeno provoca la disminución de la fracción vacía del lecho que ocasiona incrementos en la caída de presión, afectando de manera directa la hidrodinámica del sistema.

Para establecer el rango de operación de los flujos de las fases fluidas dentro del régimen de lecho escurrido se pueden realizar experimentos a empaque limpio tomando como referencia, por ejemplo el mapa de Gianetto y Spicchia, con la finalidad establecer los flujos adecuados para trabajar en el régimen escurrido. También se recomienda realizar inspecciones visuales para observar como es la interacción y distribución de las fases fluidas (principalmente fase líquida) con el material de empaque; por otro lado se pueden realizar lecturas del comportamiento de la caída de presión conforme se aumenta el flujo del gas, para obtener las tendencias de la caída de presión entre las fases fluidas y, de esta manera confirmar que se esta trabajando en una región de baja interacción, característico del régimen de escurrido. Cuando comience a existir la presencia de espuma o fluido demasiado acelerado con formación de burbujas y las lecturas de la caída de presión empiezan a dar muchos brincos posiblemente nos encontramos en otro régimen distinto del escurrido.

Una vez que se establecen los flujos de operación, tanto de la fase gas (constante) como la del líquido (variables), se procede a la caracterización hidrodinámica del lecho a empaque limpio, esto es, inundación del lecho para saber cual es la fracción vacía disponible, lecturas de la caída de presión, volumen de retención de líquido dinámico, curva de distribución de tiempos de residencia (DTR), que a su vez, permiten determinar el flujo total de operación y el volumen de retención de líquido estático. Esta caracterización hidrodinámica se realiza para todos los flujos de operación establecidos y tiene como finalidad tener un punto de partida que sirva como referencia de comparación conforme transcurre el tiempo de operación del BLE.

La inoculación del BLE se realiza al flujo más alto ($13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$), con la finalidad de obtener por un lado, una biopelícula compacta y densa, la cual permitirá explorar la hidrodinámica de los diferentes flujos de operación de la fase líquida, de arriba hacia abajo sin sufrir desprendimientos de biopelículas; por otro lado, permite mantener un control sobre el crecimiento de la biopelícula por medio del esfuerzo de corte que ejercen las fases fluidas sobre la biopelícula.

Como no es posible conocer la cantidad de biomasa a los diferentes estados, el BLE se inunda cada vez que se suspende el suministro de la fuente de nitrógeno, para conocer la fracción vacía disponible, con lo cual se puede tener un estimado de cómo está creciendo la biopelícula en el lecho en cada módulo. En la Figura 4.2.1 se ilustra la ubicación de los puertos de muestreo y a que número de puerto corresponde en las graficas para la fase gas y líquida.

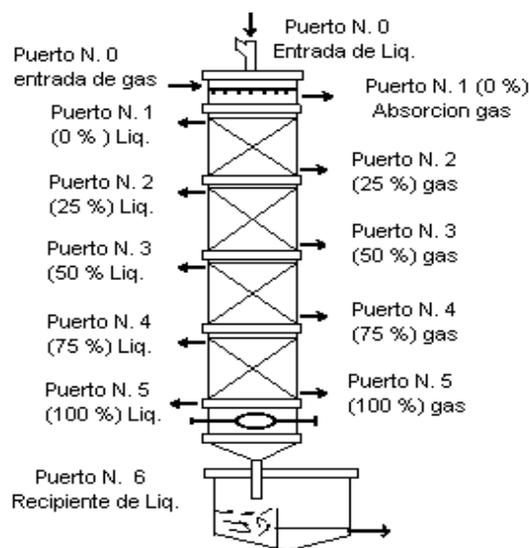


Figura 4.2.1 Localización de los puertos de muestreo para la fase gas como para la líquida

Como se observa en la figura 4.2.1, El puerto número cero corresponde a la entrada de los fluidos al biorreactor, este puerto nos sirvió para conocer la concentración del contaminante a la entrada en cada fase; el puerto número uno corresponde a la zona justo antes de que los fluidos entren en contacto con el lecho empacado; en este punto ocurre el fenómeno de absorción del contaminante que se encontraba en la fase gas y se transfiere a la fase líquida. Este puerto tiene mucha importancia puesto que es aquí en donde se lleva la mayor transferencia del contaminante a la fase líquida, además en este punto se toma la primer lectura de la caída de presión, los puertos 2, 3, 4, 5, corresponden al 25, 50, 75, 100 % respectivamente de la longitud del lecho empacado. Por último, el puerto número seis corresponde a la lectura del líquido del recipiente de recirculación

4.3 Operación del biorreactor de lecho escurrido

La forma de operar los fluidos del BLE fue en co-corriente descendente, el líquido se suministra de manera continua por un par de bombas de impulsor marca Little Giant modelo 4-MD 1/12 HP con una capacidad máxima de operación de 19 L/min a una altura de cabezal de 5 m. Este par de bombas recirculan el líquido en forma alterna por un periodo de 12 horas cada una. La alimentación de la fase gas (aire) se divide en dos flujos, uno que se desvía al saturador para evaporar el isopropanol a un flujo de 0.5 L/min, y que posteriormente se mezcla con el flujo principal que entra al BLE; este flujo es controlado por un medidor de flujo másico electrónico marca AALBORG modelo GFC171S; el flujo total de entrada al BLE fue de 0.065 kg/m²-s.

La alimentación de la fase gas se mantuvo constante durante la operación del reactor. La alimentación de la fase líquida que operó a cuatro flujos diferentes 6.8, 9.8, 11.8 y 13.8 Kg/m²-s. Para ajustar los flujo de alimentación a los valores deseados se conectaron las bombas a un controlador de voltaje marca STACO modelo SPN501.B con una entrada de corriente 120 Volts a 50/60 Hz y salida de 0 a 140 Volts.

En la operación del reactor se evapora una cierta cantidad de la fase líquida y también existe un incremento del pH; la evaporación del líquido se compensa por el suministro de medio fresco al recipiente de recirculación a un flujo de 1 a 2 mL/min por medio de una bomba peristáltica marca

easy-load masterflex L/S modelo 7518.00. El pH se ajusta con un dosificador de pH marca Cole-Parmer modelo HD-PH.

4.4 Métodos analíticos

La separación de las fases para su análisis individual, se lleva a cabo en los sistemas de redistribución que se encuentran entre cada módulo (25, 50, 75, y 100 % del reactor) de muestreo donde el líquido, por efecto de la gravedad se separa del gas y escurre hacia el fondo de la trampa.

Las muestras del gas y líquido tomadas en cada puerto se analizaron manualmente en un cromatógrafo de gases marca AGILENT Serie 6890N, equipado con una columna capilar ATTM-WAX (similar a la carbowax) de 25 m X 25 mm D.I X 1.25 µm marca Alltech conectado un detector de ionización de flama (FID) y una columna empacada de acero inoxidable porapak Q de 6' X 1/8 conectada a un detector de conductividad térmica (TCD). La toma de muestra de la fase gas se realizó con bulbos de 500 mL marca Alltech y las muestras de la fase líquida con frasco recolectores de 12 ml con sellado hermético.

Isopropanol y acetona en la fase gas

Para la determinación de acetona e isopropanol en la fase gas se utilizó la columna capilar. Las temperaturas de operación en el cromatógrafo fueron de 165 °C para el inyector, 120 °C para la columna y 250 °C para el detector. Se usó gas nitrógeno como gas acarreador a un flujo de 150 mL /min, mientras que los flujos de hidrógeno y aire se mantuvieron a 30 y 400 ml/min respectivamente.

Los tiempos de retención para la acetona e isopropanol bajo esta condiciones de operación en el cromatógrafo fueron de 2.02 y 2.17 minutos. Los estándares de la curva de calibración para la cuantificación de acetona e isopropanol, fueron preparados con bulbos herméticos Alltech de 500 ml de capacidad. Las bulbos primero se lavaron con aire y posteriormente se inyectó al interior del bulbo, un volumen conocido de acetona e isopropanol y se dejó que se evaporara

completamente a temperatura ambiente. Finalmente, los estándares se inyectaron manualmente al cromatógrafo. El volumen de muestra inyectada al cromatógrafo fue de 200 μL .

Determinación del CO_2 y CH_4

Parte de la muestra gaseosa se utilizó para analizar la concentración de CO_2 y CH_4 producido. Para la determinación de CO_2 y CH_4 en la fase gas se utilizó la columna empacada. Las temperaturas de operación en el cromatógrafo fueron de 110 $^\circ\text{C}$ para el inyector, 120 $^\circ\text{C}$ para la columna y 250 $^\circ\text{C}$ para el detector. Se usó gas nitrógeno como gas acarreador a un flujo de 20 mL/min. Los estándares de la curva de calibración para la cuantificación de CO_2 producido, se tomaron de un tanque que contenía 2000 ppm de CO_2 y 2000 ppm de CH_4 en base nitrógeno.

Isopropanol y acetona en la fase líquida

Las muestras líquidas se tomaron en contenedores herméticos (marca eppendorf) de 1.5 mL. Estas muestras fueron centrifugadas a 7800 rpm por un tiempo de 5 minutos a fin de eliminar la biomasa suspendida. El sobrenadante es filtrado a través de un filtro de nitrocelulosa de tamaño de poro de 0.22 μm y 13 mm de diámetro, marca Millipore. Del filtrado se tomó 1 μL con una jeringa Hamilton 900 (10 μL) para su análisis en el cromatógrafo de gases. Se utilizó la columna capilar a las mismas condiciones del análisis de la fase gas; los estándares para la curva de calibración se prepararon en agua destilada a concentraciones conocidas de isopropanol y acetona.

Fracción hueca

Para determinar el volumen vacío del reactor, se inundó el lecho completamente y se midió el volumen de drenado de cada módulo. Por lo tanto la fracción vacía inicial del reactor es:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{liquido}}}{V_{\text{lecho}}} = \frac{21.85L}{23.127L} = 0.944$$

Modulo	Volumen [L]
1	5.52
2	5.46
3	5.456
4	5.420
TOTAL	21.85

Determinación del volumen de retención dinámico

Se empleó el método de drenado propuesto por Urrutia (1996). Este método consiste en suspender la alimentación del líquido por espacio de 15 minutos. Durante ese tiempo se recupera el volumen del líquido que ha escurrido del reactor y se procede a determinar su peso. El cálculo del volumen de retención dinámico se obtiene de multiplicar la masa del líquido drenado por su densidad entre el volumen del reactor.

Determinación de la caída de presión.

La caída de presión entre cada puerto de muestreo se registró con un manómetro de vidrio en forma de U para caídas de presión hasta de 900 mm de H₂O.

Curva de distribución de tiempos de residencia (técnica de pulso)

Para la determinación de la curva de DTR se utilizó la técnica de estímulo-respuesta. Para esto se utilizó como trazador azul de dextrana a una concentración de 3000 ppm. El volumen de solución de trazador que se inyectó en forma de pulso en cada determinación fue de 15 ml, con esta cantidad se obtuvo una respuesta lineal en el espectrofotómetro; la longitud de onda a la cual se determinó la absorbancia del azul de dextrana fue a 650 nm.

La técnica se describe a continuación: Para la determinación de las curvas para cada flujo en cada etapa, primero se tuvo que limpiar la tubería que alimentaba el líquido al BLE, puesto que se observó que en las paredes del tubo se formaba biopelícula que conforme pasa el tiempo reducían

el diámetro, y por consiguiente, también reducía el flujo de alimentación, esto a su vez daría curvas de distribución no representativas del flujo de operación.

En la parte superior se encontraba una conexión en forma de Y, una de las ramas estaba conectada al tubo de alimentación del líquido y la otra se encontraba sellada con una septa de goma, por donde se introducía la aguja de la jeringa; el tiempo de inyección del trazador duraba aproximadamente de 2 a 3 segundos; enseguida se cerraba el mecanismo del volumen de retención para evitar que el líquido que ya había pasado una vez por el BLE se volviera a recircular. Aproximadamente después de 9 segundos, se recolectaron las muestras cada segundo a la salida del lecho por medio de una gradilla que contenía vasos dosificadores de 12 mL. Por último se midieron las muestras en espectrofotómetro y se calculó su concentración por medio de una curva de calibración (absorbancia vs concentración).

Posteriormente, se graficó la curva concentración vs tiempo y se encontró la curva adimensional para ajustar al modelo de N-CSTR o de dispersión (apéndice A).

4.5 Consorcio microbiano

El consorcio microbiano con el que se inóculo el reactor se obtuvo a partir de una muestra de composta del biofiltro que se utiliza para tratar las corrientes de aire de las campanas de extracción del edificio W de la UAM-I, diseñadas por el equipo de trabajo del Dr. Sergio Revah.

Preparación de inóculo para el reactor

La propagación de los microorganismos consistió en pesar 1 g de composta y diluirlo en un litro de medio de cultivo, agitando durante 5 días. Una vez transcurrido este tiempo se filtró el cultivo con la ayuda de una gasa como medio filtrante; los sólidos se desecharon, el sobrenadante se enriqueció con medio fresco y se le adicionaron 2.5 g de isopropanol como única fuente de carbono para aclimatar y seleccionar a los microorganismos hacia la degradación de este compuesto, el inóculo se mantuvo bajo agitación y aireación constantes, a un pH 6.8 hasta

observar notable turbidez. Este proceso duró aproximada 2 semanas. Posteriormente, el consorcio microbiano se siguió manteniendo y aclimatando.

Medio mineral

La composición del medio mineral utilizado para el mantenimiento del inóculo y como fase líquida en el BLE se describe en las tablas 4.3 y 4.4. (Acuña y col. 1999).

Tabla 4.3 Medio mineral

Reactivo	g/L
KNO ₃	1 o (0.1)
KH ₂ PO ₄	0.6
K ₂ HPO ₄	2.4
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.5
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	0.15
Sol. Traza	5 mL/L
isopropanol	7 mL/L

Tabla 4.5.2 Solución de elementos traza 100 mL.

Reactivo	g/100 mL
FeCl ₃ • 6 H ₂ O	0.54
ZnSO ₄ • 7 H ₂ O	0.144
MnSO ₄ • H ₂ O	0.084
CuSO ₄ • 5 H ₂ O	0.025
ZnSO ₄ • 7 H ₂ O	0.026
H ₃ BO ₃	0.00662
NiCl ₂ • 6 H ₂ O	0.009
Na ₂ MoO ₄ • 2 H ₂ O	0.049
EDTA	0.76

4.6 Tasa de consumo intrínseca del consorcio microbiano sobre el isopropanol

Para el estudio de la velocidad de reacción intrínseca del consorcio microbiano se realizaron experimentos de degradación aerobia a nivel laboratorio mediante la técnica de respirometría usando como sustrato el isopropanol. Se tomó una alícuota de biomasa del medio líquido de recirculación y se propagó en un matraz a las mismas condiciones del medio de cultivo empleado en el BLE.

Respirometría

Para determinar la cantidad de oxígeno utilizado para degradar la máxima cantidad de isopropanol por el consorcio microbiano, se utilizó la técnica de respirometría.



Se utilizó un Biológica Oxigen Monitor, modelo YSI 5300; la técnica se describe a continuación: Se toma un cierto volumen de cultivo ($\cong 15$ ml de muestra) que se encontraba en la fase exponencial, la biomasa se centrifuga y se lava con solución salina (0.9 % de NaCl) quedando la biomasa resuspendida en 5.0 ml de solución. A esta solución resuspendida se le determina la cantidad de biomasa presente con la técnica de Lowry. En otro recipiente se prepara una solución de buffer de fosfatos saturada de oxígeno (solución aireada con aire). En un microreactor de 1.5 ml de capacidad se agrega un cierto volumen de isopropanol, biomasa resuspendida (valor constante) y el resto de solución buffer hasta completar un volumen de 1.5 ml para cada corrida. Una vez que se colocan en el microreactor las soluciones se tapa y, se comienza a monitorear el consumo del oxígeno a través del tiempo, por medio de un electrodo que manda su señal a una computadora que registra el % de oxígeno consumido, los resultados obtenidos (% de consumo de O_2 vs tiempo) se grafican y se utiliza el modelo de Gompertz (apéndice A) para encontrar la tasa máxima específica de consumo de oxígeno por el consorcio microbiano para cada corrida.

CAPITULO 5

RESULTADOS

El propósito de este capítulo es mostrar los datos experimentales, de la remoción del isopropanol en los estados de operación del BLE estudiados. Los resultados se presentarán en cinco secciones en función de la fracción vacía disponible del lecho, debido al crecimiento de la biopelícula, las cuales se subdividen en las siguientes etapas: etapa a empaque limpio, tres etapas en presencia de biopelícula de naturaleza aerobia (arranque, intermedia 1 y 2) y una cuarta etapa de naturaleza anaerobia (taponamiento). Por último, una sexta sección, donde se reportan los resultados del estudio cinético realizado al consorcio microbiano a nivel laboratorio. El biorreactor se operó en régimen escurrido, manteniendo la velocidad másica superficial del gas a un valor promedio de $0.067 \text{ kg/m}^2\text{-s}$, mientras que la velocidad másica superficial del líquido fue de 6.8, 9.8, 11.8 y $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$.

Los resultados experimentales que contienen las cinco primeras secciones se describen a continuación. En cada etapa se presentan los resultados experimentales de la determinación de los parámetros hidrodinámicos como son: fracción vacía de lecho, curvas de DTR para conocer el patrón de flujo de la fase líquida, caída de presión, volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático; también se presentan los perfiles de concentración a lo largo del BLE del isopropanol y acetona en la fase líquida y en la gaseosa, así como los correspondientes al oxígeno disuelto y la producción de bióxido de carbono y metano en la fase gaseosa. En la última sección se presentan los resultados de la capacidad máxima de eliminación del BLE, la determinación de los coeficientes de partición del isopropanol y acetona y el estudio de respirometría.

5.1 Etapa empaque limpio ($\epsilon = 0.94$)

5.1.1 Establecimiento de los flujos de operación

El primer paso fue establecer los flujos de operación de las fases fluidas. Se probaron tres flujos máxicos superficiales de gas (0.1, 0.09, 0.067 kg/m²-s) y cuatro flujos máxicos superficiales del líquido (13.8, 11.8, 9.8 y 6.8 kg/m²-s). Se seleccionaron estos flujos máxicos superficiales del gas y del líquido, debido a que se observó que a estos flujos el lecho empacado se moja homogéneamente; a flujos menores de los valores indicados aparecen zonas no mojadas en el lecho empacado, lo cual pudiera provocar zonas no activas una vez que se haya desarrollado la biopelícula en el biorreactor. A flujos arriba de los establecidos el líquido desciende rápido, provocando la formación de burbujas dispersas y una gran cantidad de espuma en el recipiente de recirculación. Por otro lado, se espera que a estos flujos correspondientes al régimen de escurrido el esfuerzo de corte de las fases fluidas tenga un efecto sobre el control del crecimiento de la biopelícula.

Para corroborar que se está trabajando en el régimen escurrido se analizó la caída de presión a lo largo del BLE (0, 25, 50, 75 y 100 % de la longitud del biorreactor), tomando como guía el mapa presentado por Gianetto and Specchia (1992) para reactores de tres fases (Figura 5.1.1). La operación del presente BLE cae en la zona correspondiente para reactores escala piloto en régimen escurrido, tocando la zona de transición con flujo burbujeante disperso (cuadro sombreado entre los valores de 0.06 a 10⁻¹ del eje X y de 60 a 200 del eje Y).

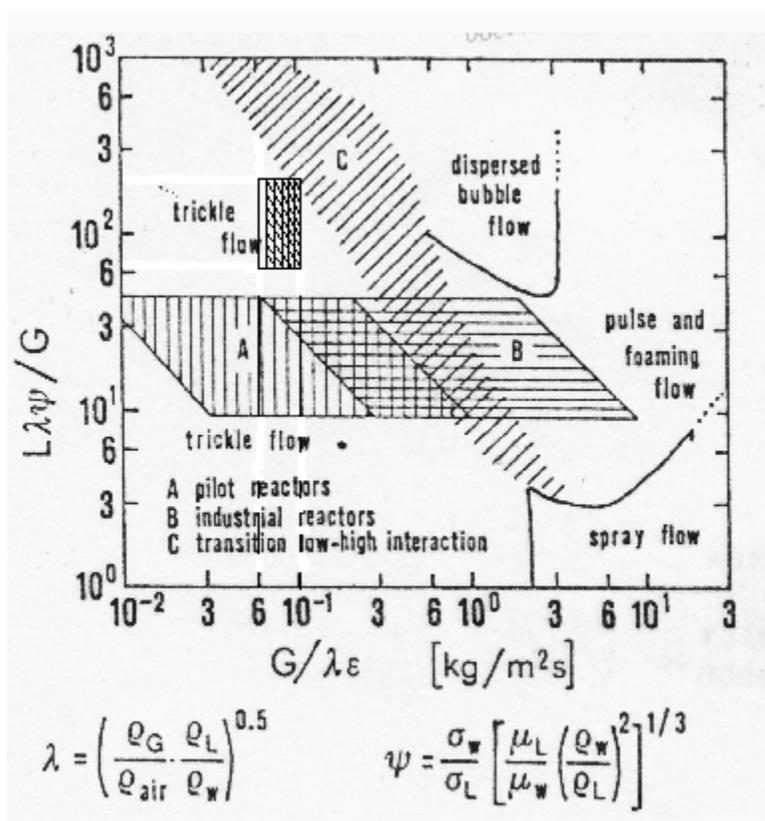


Figura 5.1.1 Mapa de los regímenes de flujos para reactores de tres fases (Gianetto y Specchia, 1992).

En las figuras 5.1.2, 5.1.3 y 5.1.4 se muestra el comportamiento de la caída de presión en función de la longitud del BLE para los tres diferentes flujos másicos de gas probados. En las figuras 5.1.2 y 5.1.3 se muestran los comportamientos de la caída de presión para los flujos másicos de gas de 0.1 y 0.09 kg/m²-s, respectivamente. Se observa en ellas que el comportamiento de la caída de presión no tiene una tendencia clara conforme se avanza en el lecho empacado, cuando se realizaron las lecturas de la caída de presión para estos flujos, el líquido contenido en el manómetro tipo U no se mantenía constante, ya que subía y bajaba muy bruscamente. Por otro lado, los redistribuidores para estos flujos no funcionan adecuadamente porque en las tomas de lectura escupían líquido en forma intermitente, dificultando aún más las lecturas de la caída de presión. El comportamiento observado se debe al hecho de que para estos flujos másicos de gas éste no se comporta como una fase estacionaria entre los espacios del empaque y la fase líquida. Esto se debe a que los flujos másicos superficiales de gas y líquido se encuentran muy cerca de la zona de transición con el régimen burbujeante, en donde la interacción gas-líquido no es despreciable.

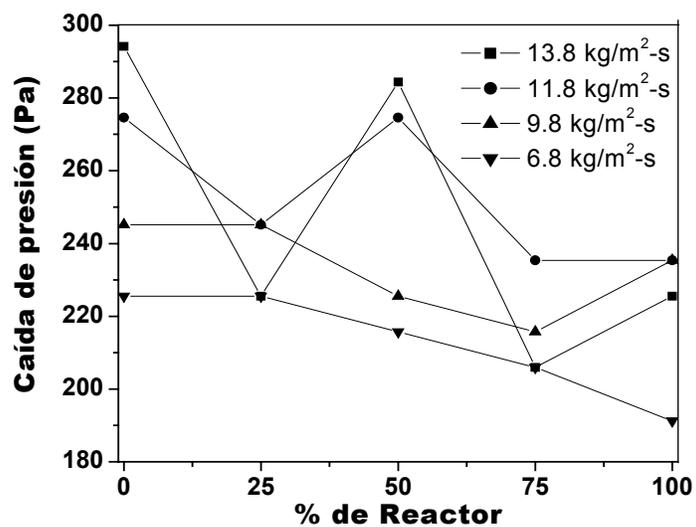


Figura 5.1.2 Comportamiento de la caída de presión a un flujo másico de gas de $G = 0.1 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ (fracción vacía = 0.94)

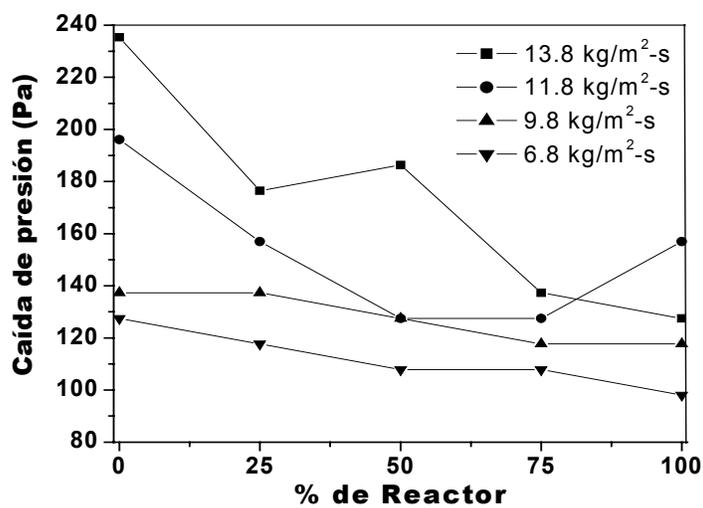


Figura 5.1.3 Comportamiento de la caída de presión a un flujo másico de gas de $G = 0.09 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ (fracción vacía = 0.94)

En la figura 5.1.4 correspondiente al flujo másico de gas de $0.067 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se observa un comportamiento lineal de la caída de presión a lo largo del BLE (ejes izquierdo e inferior), lo cual ayuda a verificar que la zona de trabajo pertenece al régimen de flujo escurrido, en el cual la interacción gas-líquido es despreciable. En la misma figura también se observa la caída de presión por unidad de longitud de lecho $(\Delta P/L)_{LG}$ en función del flujo másico superficial del líquido (ejes derecho y superior).

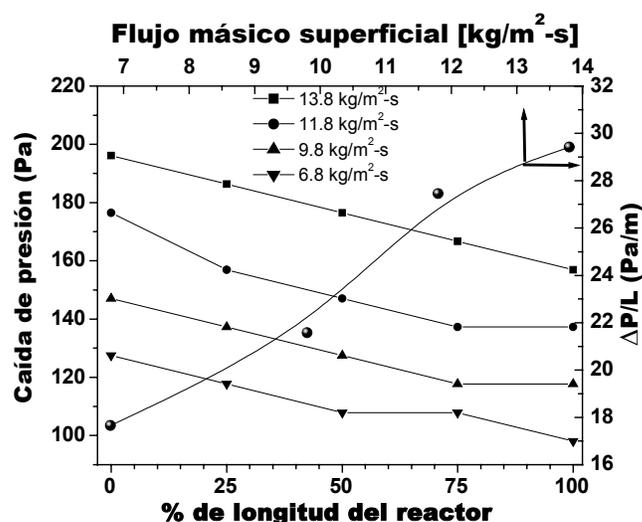


Figura 5.1.4 Comportamiento de la caída de presión (lado izq.) $\Delta P/L$ (lado der.) $G = 0.067 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ (fracción vacía = 0.94)

Una vez obtenido el intervalo de trabajo apropiado de las fases fluidas se prosiguió a determinar la fracción vacía de BLE, así como la curva de DTR y los volúmenes de retención de líquido. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

5.1.2 Fracción vacía disponible

En la Tabla 5.1.1 se muestran los valores de los volúmenes disponibles del reactor para cada módulo, así como las fracciones vacías respecto al volumen de cada módulo, ε_i , y con respecto al volumen total del reactor, ε_{iR} . Se presentan de esta forma porque la formación de la biopelícula no es homogénea a lo largo del biorreactor y ello tiene un efecto sobre la hidrodinámica global del BLE. La primera columna corresponde a los cuatro módulos que conforman el BLE, en la segunda columna se muestran los volúmenes disponibles para cada módulo, estos se

determinaron de manera experimental inundando todo el BLE y, posteriormente drenando módulo a módulo para conocer el volumen respectivo de cada uno. En la tercera y cuarta columna se presentan las fracciones vacías de cada modulo, la forma de calcularlos se presentan en las siguientes dos expresiones.

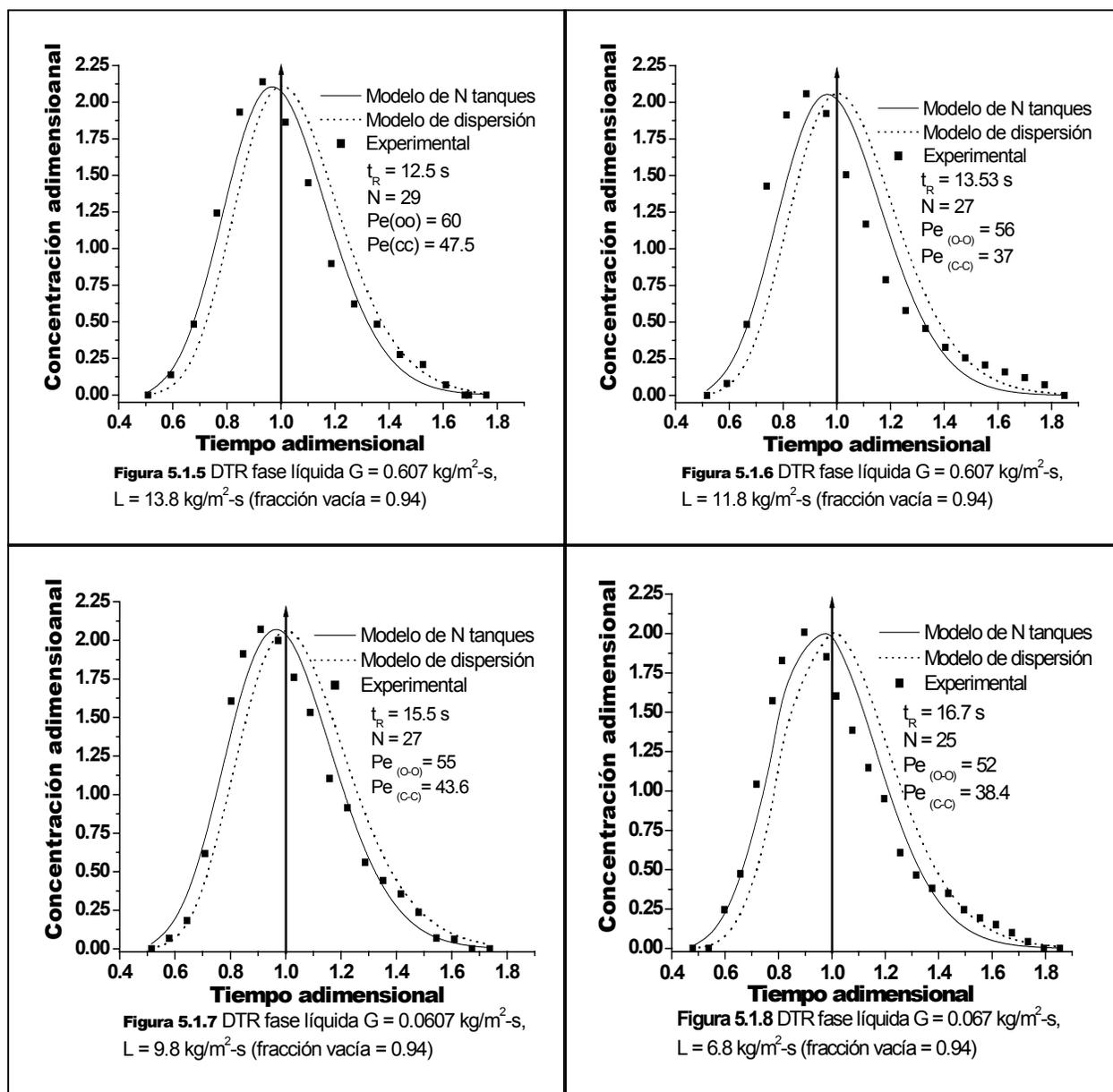
$$\varepsilon_i = \frac{V_{\text{inundado}}}{V_{\text{sin-empaque}}} \qquad \varepsilon_{iR} = \frac{V_{\text{inundado}}}{V_{\text{BLE-sin-empaque}}}$$

Tabal 5.1.1 Volumen vacío disponible en cada módulo del reactor a empaque limpio ($\varepsilon = 0.94$)

Módulo (% longitud de Reactor)	Volumen disponible [L]	Fracción vacía, ε_i , (respecto a c/módulo)	ε_{iR} (respecto al V_{Reactor})
1 (25 %)	5.52	0.95	0.238
2 (50 %)	5.46	0.94	0.236
3 (75 %)	5.45	0.94	0.235
4 (100 %)	5.42	0.94	0.234
Fracción vacía promedio	0.944	0.943	0.235

5.1.3 Determinación de la Distribución de Tiempos de Residencia

A continuación se presentan las figuras de las DTR adimensionales¹ del trazador (azul de dextrana, g_i/g_T de trazador), para los diferentes flujos de líquido. En ellas se muestran los datos experimentales, así como los ajustes realizados con los modelos de número de tanques en serie (NTS) y el de dispersión axial; también se muestran los tiempos de residencia promedio, el número de tanques, N, y el número de Peclet, Pe, para la condición de frontera de tipo Danwerks abierto-abierto ($Pe_{(o-o)}$) y cerrado-cerrado ($Pe_{(c-c)}$).



Para un flujo gas-líquido en una columna empacada, el grado de retromezclado en la fase líquida depende fuertemente del régimen de flujo, de las velocidades de flujo, de las características del empaque y del tamaño de la columna. A velocidades bajas de flujo del líquido el retromezclado puede ser particularmente importante.

Al analizar las curvas de DTR para los diferentes flujos, se observa que en los cuatro casos existe el fenómeno de coleo y que es más pronunciado conforme se disminuye el flujo másico superficial del líquido. Este fenómeno de coleo indica que el líquido dentro del lecho empacado corre de forma apartada por la presencia de ciertas zonas donde se estancan los elementos de fluido dentro del reactor. Por otro lado, las curvas se ajustaron a los modelos de dispersión (apéndice A-3) y al de N tanques en serie (apéndice A-4), obteniéndose mejores ajustes con el modelo de NTS. También se calculó el número de Peclet para la condición de frontera cerrado-cerrado para desviaciones considerables del flujo pistón (apéndice A-3) por medio de la expresión de van der Laan (1958).

Es importante resaltar que al realizar el balance de masa del trazador (área bajo la curva concentración vs tiempo. Apéndice A-2) se obtiene el 100 % del trazador en los cuatro casos.

Ello indica que las curvas presentadas en esta sección pueden considerarse representativas del patrón de flujo de los elementos de fluido dentro del biorreactor. Por último, se observa en las figuras 5.1.5 a la 5.1.8 que conforme el flujo de alimentación del líquido disminuye, el tiempo de residencia promedio (t_R) aumenta. Respecto al valor de número de tanques en serie, N, y el del número de Peclet para la condición de frontera abierto-abierto, Pe_{O-O} , se observa que el valor de estos parámetros disminuye conforme el flujo del líquido también lo hace; por otro lado, el valor del número de Peclet para la condición de frontera cerrado-cerrado, Pe_{C-C} , tiene una tendencia no tan clara a disminuir conforme disminuye el flujo del líquido, además de que este valor

¹ Es común usar una DTR normalizada en lugar de la función $E(t)$. Si se define el parámetro Θ como $\Theta = t/\tau$ (tiempo adimensional) podremos definir una función adimensional $E(\Theta) \cong \tau E(t)$ (Concentración adimensional) y graficarla en función de Θ . La cantidad de Θ representa el número de volúmenes de reactor de fluido que han pasado a través del reactor en un tiempo t . El propósito de crear esta función de distribución normalizada es poder comparar directamente el desempeño de flujo dentro de reactores de diferentes tamaños. Por ejemplo, si se usa la función normalizada $E(\Theta)$, todos los CSTR con mezclado perfecto tienen la misma DTR numéricamente. Si se usa la función simple $E(t)$, los valores numéricos de $E(t)$ podrían diferir sustancialmente entre CSTRs distintos.

comparado con el Pe_{O-O} no tiene el mismo valor. Con los tiempos de residencia promedio se calculó el volumen de retención total para cada flujo; posteriormente, se determinó el volumen de retención de líquido estático por medio de la diferencia entre el volumen de retención de líquido total menos el dinámico, que se obtuvo previamente por el método de drenado.

5.1.4 Volumen de retención de líquido

En la figura 5.1.9 se representan los volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático en función del flujo másico superficial de la fase líquida. Se observan comportamientos casi lineales para los volúmenes de retención de líquido total y dinámico. El estático permanece constante entre un valor de 0.039 para los flujos másico de 13.8, 11.8 y 9.8 kg/m^2-s , modificándose para el flujo de 6.8 kg/m^2-s , en donde el valor cambia a 0.024. Este cambio posiblemente esté relacionando con las observaciones que se realizaron visualmente. A éste flujo el líquido el empaque no se mojaba de una manera continua; se observaron zonas, principalmente en los dos últimos módulos donde en ocasiones el líquido escurría en forma de gotas y en otras el líquido viajaba en chorros, característico esto de un flujo con zonas con estancamiento. Esto también se puede asociar con la forma de la curva de DTR para este flujo (figura 5.1.8), en ella se observa un coleo considerable y la asimetría de la curva es muy marcado.

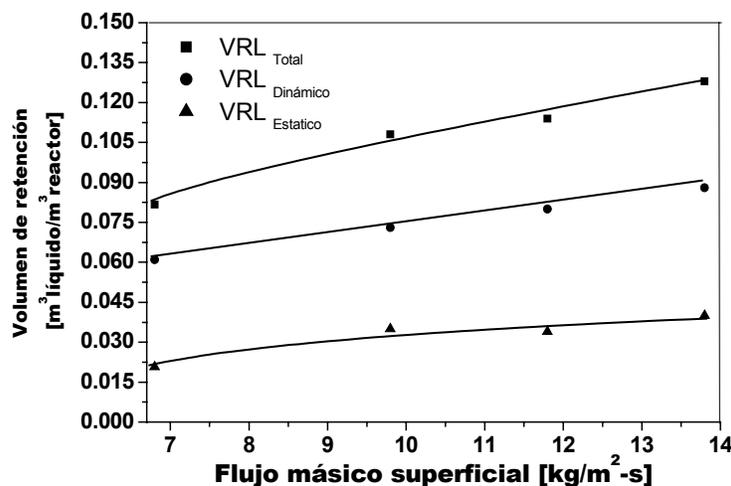


Figura 5.1.9 Volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático, en empaque limpio ($\varepsilon = 0.94$)

Sistema de naturaleza aerobia

5.2 Etapa arranque ($\varepsilon = 0.86$)

Esta etapa comprende la inoculación del biorreactor con un volumen de 8 litros de medio de cultivo al 10 % de inóculo. El consorcio microbiano utilizado fue adaptado por 30 días al consumo de isopropanol como fuente de carbono y energía. El inóculo se recirculó a través del lecho empacado a una velocidad másica superficial de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ durante un periodo de 15 días para permitir la formación de biopelícula sobre los anillos Pall. Una vez formada una fina biopelícula sobre la superficie de los empaques, se reemplazó el inóculo por medio mineral fresco y se promovió el crecimiento de biopelícula en el biorreactor hasta cubrir el lecho empacado. La etapa de arranque se estableció como aquella en la cual la fracción vacía del lecho alcanzó un valor de 0.86.

Es importante mencionar que una vez que se obtuvo la suficiente biomasa para la etapa de arranque, se disminuyó la cantidad de la fuente de nitrógeno a 0.1 g/L para mantener limitado el crecimiento de la biopelícula y obtener así los parámetros hidrodinámicos a una fracción vacía fija; posteriormente se inundó el BLE y se drenó módulo por módulo para saber cuánto se había reducido la fracción vacía en cada uno; los resultados se presentan en la Tabla 5.2.1

Tabla 5.2.1 Volumen vacío en cada modulo del reactor en la etapa de arranque ($\varepsilon = 0.86$)

Módulo (% longitud de Reactor)	Volumen disponible [L]	Fracción vacía, ε_i , (respecto a c /módulo)	Fracción vacía, ε_{iR} (respecto al V_{Reactor})
1 (25 %)	4.950	0.880	0.214
2 (50 %)	5.02	0.893	0.217
3 (75 %)	5.00	0.890	0.216
4 (100 %)	4.97	0.884	0.215
Fracción vacía promedio	0.86	0.88	0.215

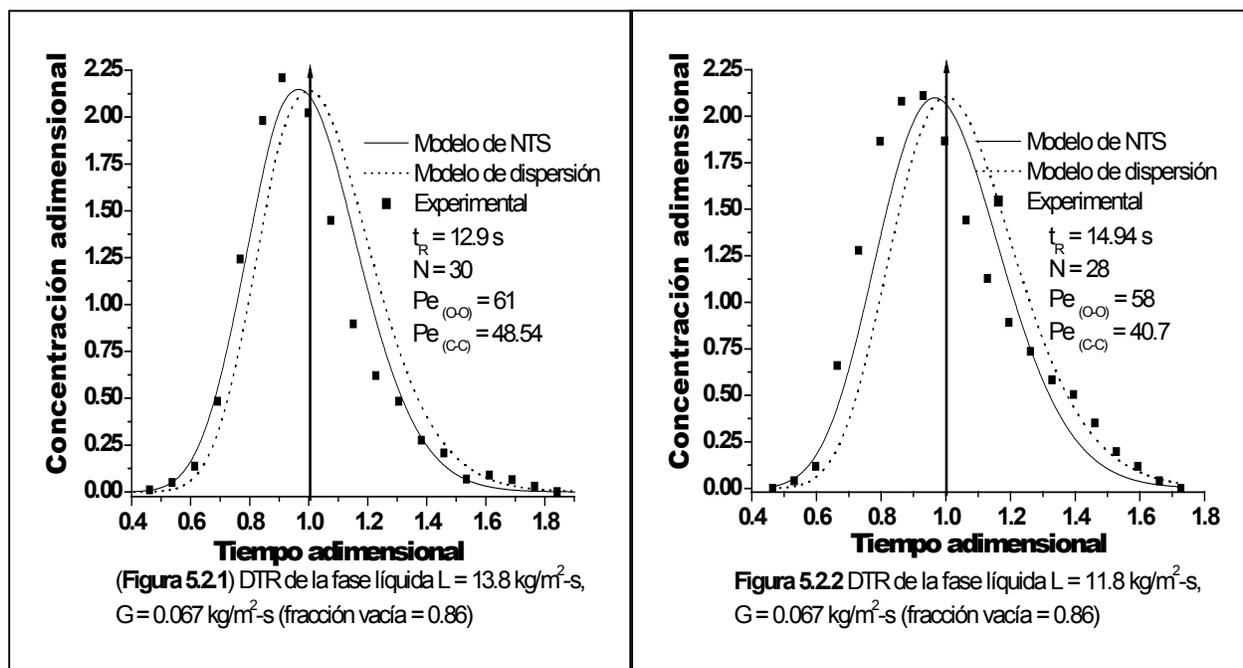
De acuerdo con los valores de la Tabla 5.2.1, en los cuatro módulos la reducción de la fracción vacía es casi la misma, pero en el primero módulo se observó visualmente una fina biopelícula sobre los anillos, no así para los módulos restantes donde principalmente el crecimiento se dio

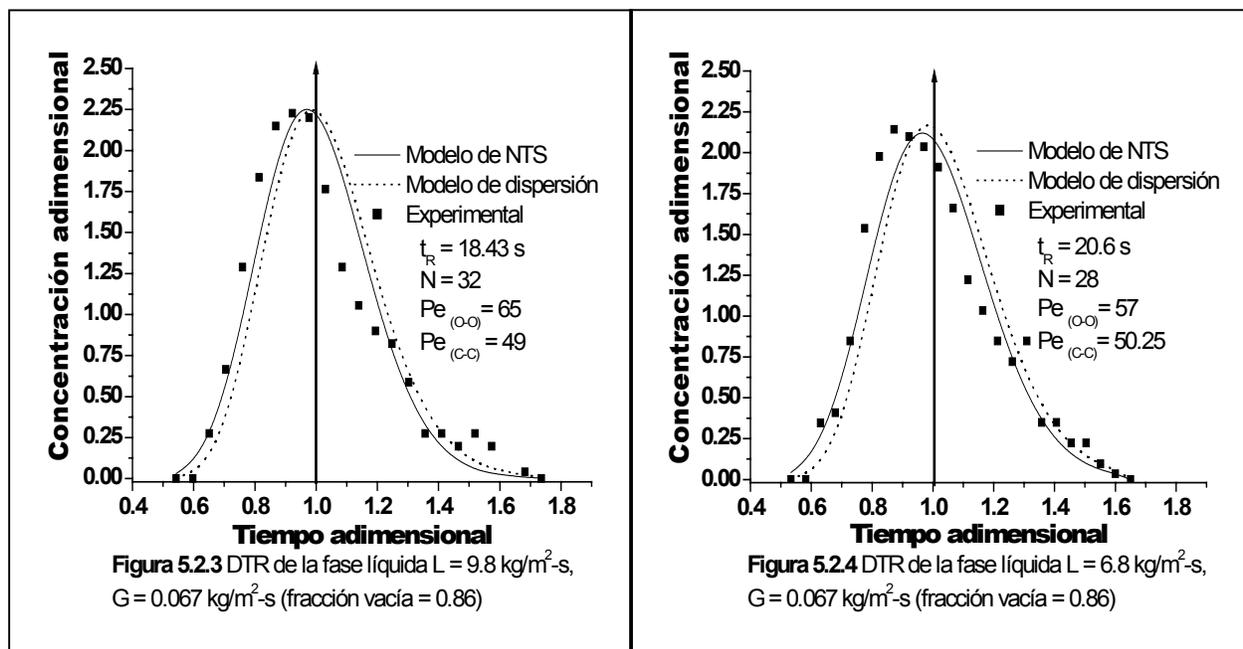
sobre las paredes del BLE. Este crecimiento causó que el líquido descendiera más por el centro y que disminuyera el efecto de la pared.

A partir de este momento se determinaron los parámetros hidrodinámicos: caída de presión, volumen de retención de líquido dinámico y la DTR, para los cuatro flujos máscicos superficiales de la fase líquida. Posteriormente, se empezó a monitorear la actividad del consorcio microbiano sobre el isopropanol, su compuesto de degradación parcial (acetona) y productos terminales como el CO_2 o CH_4 en la fase gas, mientras que en la fase líquida se analizó isopropanol, acetona y O_2 a lo largo del BLE.

5.2.1 Distribución de tiempos de residencia.

A continuación se presentan las gráficas obtenidas de la DTR adimensional para lo cuatro flujos de operación de la fase líquida, en ellas se muestran los tiempos de residencia promedio, los valores del parámetro del modelo de tanques en serie (N-CSTR) y el parámetro del modelo de dispersión, tanto para la condición de frontera cerrado-cerrado como para la condición de frontera abierto-abierto en condiciones de alta dispersión (Levenspiel, 1999).





En esta etapa las curvas de DTR tienen a presentar mejor comportamiento que en la etapa anterior. Una posible respuesta de la modificación del patrón de flujo se debe al hecho de que la biomasa creció principalmente sobre las paredes del BLE y, no sobre la superficie de los empaques, provocando que el efecto de pared se disminuyera, eliminando el retraso o estancamiento que se observaba cuando el reactor estaba limpio. En esta etapa las curvas aumentaron su altura y el coleó en algunas disminuyó un poco. El porcentaje de recuperación de la masa del trazador para los cuatro flujos fue del 100 %

En las figuras se observa que el tiempo de residencia promedio sigue aumentando conforme se disminuye el flujo del líquido. Comparando los valores con los obtenidos en la etapa anterior, se puede ver que en todos los flujos de operación de la fase líquida existe un incremento, que se debe al aumento en las interacciones de los elementos de fluido con el lecho, el cual ahora está formado por biopelícula-soporte que provoca mayor fricción entre la interfase líquido-biopelícula. Con respecto al valor numérico del parámetro N , se observa que no tiene una tendencia tan clara en su comportamiento, pero en términos generales se mantiene en un valor promedio de 29.5. Comparando los valores con los de la etapa anterior, también se observa que existe un incremento en N con respecto a cada flujo, lo cual indica que la presencia de biomasa provoca mayor retromezclado en los elementos de fluido y, en esta etapa existe mayor

retromezclado en el flujo de $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$. Por otro lado, los valores del parámetro de Pe_{O-O} y Pe_{C-C} tampoco exhiben una tendencia clara, pero en el flujo de $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se obtienen los valores más altos.

5.2.2 Volumen de retención de líquido (VRL)

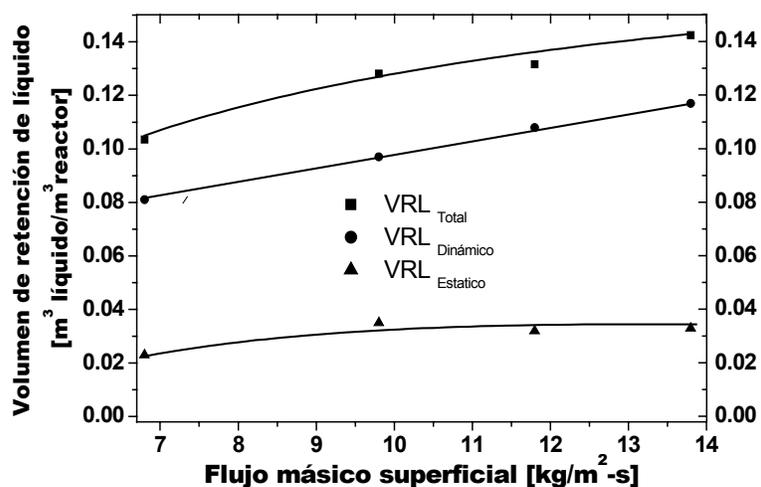


Figura 5.2.5 Volumen de retención de líquido total, dinámico y estático (fracción vacía 0.86)

En la figura 5.2.5 se muestra el comportamiento de los volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático. Si se comparan estos valores con los obtenidos para empaque limpio, se observa que el volumen de retención de líquido total y dinámico aumentan aproximadamente en promedio un 2 % del volumen del reactor, debido principalmente por el aumento de formación de pequeñas bolsas de líquido creadas en los huecos existentes entre las partículas del empaque y la biopelícula (comprobado por inspección visual). Este aumento es lógico debido a que el tiempo de residencia promedio de los elementos del fluido en la fase líquida aumenta y, por lo tanto, el volumen total de operación también tiene que aumentar. El volumen de retención de líquido estático se mantiene en un valor promedio de 0.033 para los flujos de 13.8, 11.8, y $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ y para el flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ el valor es de 0.024, similares a los de la etapa de empaque limpio.

5.2.3 Comportamiento de la presión

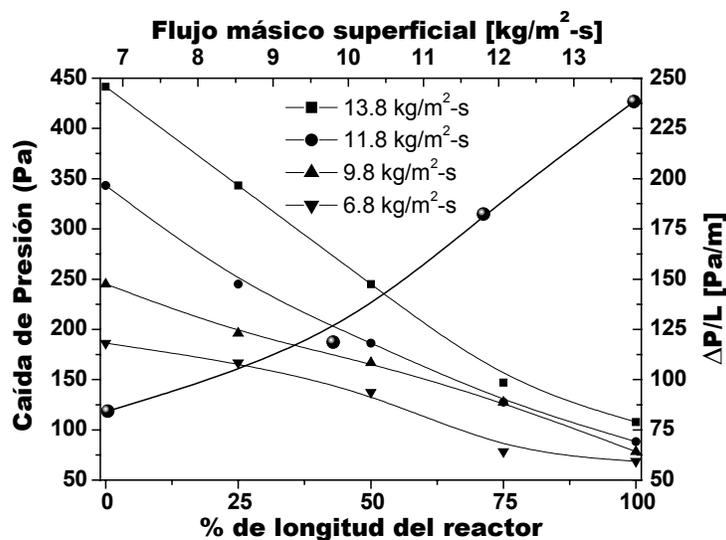


Figura 5.2.6 Comportamiento de la caída de presión y caída de presión por longitud de reactor (Fracción vacía = 0.86)

En la figura 5.2.6 se muestra el comportamiento de la presión a lo largo del biorreactor (ejes inferior e izquierdo), así como la caída de presión por longitud de reactor para cada flujo de operación (ejes superior y derecho). Se observó que con respecto al comportamiento de la presión dentro del BLE, la tendencia es que conforme se acerca al 100 % de la longitud del reactor el valor de la presión casi permanece constante para los cuatro flujos. Por otro lado, es notorio que conforme se aumenta el flujo del líquido la caída de presión es mayor. El comportamiento observado de la caída de presión dentro del BLE y la caída de presión por longitud de reactor se debe, por un lado, a la reducción de la fracción vacía del lecho provocada por el crecimiento de la biomasa y, por el otro al aumento del volumen de retención de líquido dinámico (formación de bolsas líquido en constante retomezclado). El efecto es mayor en el primer módulo donde la fracción vacía del lecho se reduce más.

5.2.4 Eliminación del sustrato

La cuantificación de la remoción y degradación de la carga de isopropanol se realizó en base al carbono alimentado, como se muestra en el Apéndice A-5. En la Tabla 5.2.2 se muestran los balances en la fase gas. En la Tabla 5.2.3 se muestran las concentraciones promedio de las diversas especies analizadas en la fase líquida.

Tabla 5.2.2 Balance de materia en la fase gaseosa en base al carbono alimentado (fracción vacía = 0.86)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carga de isopropanol →	177.5 g/m ³ -h	165.4 g/m ³ -h	182.4 g/m ³ -h	167.4 g/m ³ -h
Carbono (g /m ³ -h)				
Entrada (AIP)	106.47	100.46	109.44	100.46
Salida (AIP) ²	36.68	38.17	52.55	43.27
Acetona	8.79	12.66	9.28	9.64
CO ₂	29.56	26.78	24.35	21.46
Balance de C (%)	70.47	77.25	78.75	74.03
Mineralización (%)	27.76	26.66	22.25	21.36
Conversión (%)	65.55	62.00	51.98	56.93
$Y_{AC/AIP}$ ³	0.13	0.20	0.18	0.17
$Y_{CO_2/AIP}$ ⁴	0.42	0.43	0.43	0.38

En la Tabla anterior se presenta la distribución del carbono en las diferentes especies en la fase gas. En la fila superior se indican los valores de los flujos máxicos de operación en el líquido y debajo de ésta se muestran los valores de carga del isopropanol; en las columnas de cada flujo se presenta la distribución del carbono en las diferentes especies en g de C/m³-h y en la segunda parte de la tabla se muestra el % de conversión del carbono y los rendimientos de la acetona y CO₂ con respecto al % de conversión del carbono; a su vez, en el lado derecho de la parte baja de la tabla se indican los valores del promedio, desviación estándar y el coeficiente de variación de la conversión y rendimientos. En la Tabla se observa que el rendimiento de acetona y el % de conversión están en función con el flujo del líquido, mientras que el rendimiento del CO₂ es poco significativo con el aumento del flujo del líquido. Esto se puede corroborar al observar los % de coeficientes de variación.

² AIP = Alcohol isopropílico

³ $Y_{AC/AIP}$ = Rendimiento de acetona con respecto al isopropanol

⁴ $Y_{CO_2/AIP}$ = Rendimiento de CO₂ con respecto al isopropanol

Tabla 5.2.3 Balance de materia en la fase líquida en base a la concentración del carbono absorbido a la entrada del BLE, (fracción vacía = 0.86)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carbono (g/L)				
Entrada (AIP)	0.75	0.76	0.74	0.79
Salida (AIP)	0.55	0.59	0.68	0.77
Acetona	0.010	0.010	0.006	0.006
Balance de C (%)	74.67	80.04	92.38	98.4
Conversión (%)	27.46	22.15	9.004	2.926
Y Acetona/AIP	6E-4	7.6E-4	1.14E-3	3.56E-4
O ₂ disuelto	6.200	6.350	6.050	6.200

En la Tabla 5.2.3 se muestran las concentraciones de isopropanol, acetona y O₂ disuelto en la fase líquida. Se observa claramente que conforme aumenta el flujo másico de líquido la cantidad de isopropanol en el líquido disminuye, pero aumenta la de acetona; la concentración de O₂ disuelto prácticamente permanece constante. Esto puede implicar que al aumentar el flujo másico del líquido se aumenta la eficiencia de mojado de la biopelícula, lo cual provoca que exista más biopelícula activa para la degradación del isopropanol. Por otro lado, al aumentar el flujo del líquido se incrementa la turbulencia en el BLE, provocando una mayor transferencia del isopropanol a la biopelícula, este hecho también puede generar mayor biodegradación del isopropanol. Al existir mayor biodegradación del isopropanol conforme se aumenta el flujo del líquido, aparecen compuestos de degradación parcial; el primer compuesto de degradación parcial de la ruta metabólica del isopropanol utilizando un consorcio microbiano aerobio, de acuerdo con Pabst y Brown (1968), es la acetona, cuya concentración se incrementa al aumentar la conversión del isopropanol. También se observa que existe una disminución del rendimiento de la acetona al aumentar el flujo del líquido, lo cual indica que la cantidad que el consorcio microbiano está degradando, una cierta parte la sigue transformando por medio de reacciones de biooxidación hasta CO₂. Para que el consorcio microbiano pueda llevar a cabo las reacciones oxidativas del isopropanol, necesita consumir el O₂ disuelto que está presente en la fase líquida, la concentración de O₂ disuelto como se observa en la tabla, prácticamente permanece constante, por lo tanto se puede decir que no existe limitación de O₂ disuelto en la fase líquida.

Las gráficas que se presentan a continuación muestran la eliminación del sustrato y los subproductos, en las fases gas y la líquida a lo largo del BLE para los cuatro flujos trabajados.

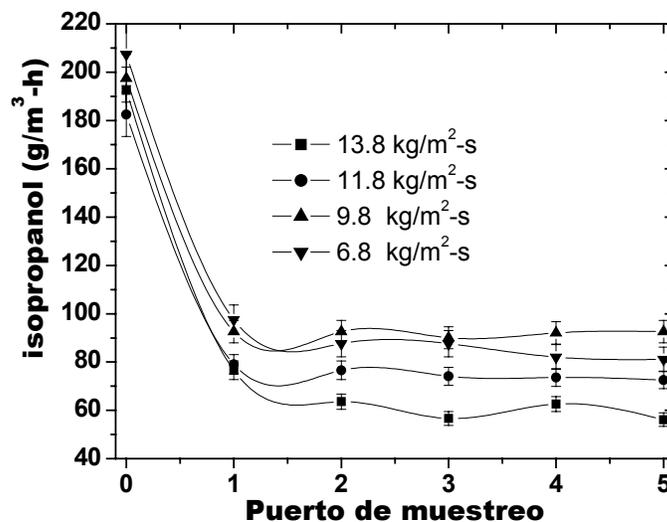


Figura 5.2.7 Evolución de Isopropanol en la fase gas (Fracción vacía 0.86)

En la figura 5.2.7 se observa que en los puertos de muestreo 0 y 1, correspondientes al punto de la corriente de alimentación antes de que entre al reactor y al puerto justo antes de que comience el lecho empacado, respectivamente (referido a la figura 4.2.1), es donde se lleva la mayor transferencia del isopropanol que se encuentra en la fase gas y que se absorbe en la fase líquida; posteriormente en los demás puertos de muestreo a lo largo del BLE la disminución del contaminante es pequeña; al parecer este comportamiento está ligado, posiblemente a que se alcanza el equilibrio de fases en la entrada del BLE y, por esta razón la concentración de isopropanol en la fase gas no disminuye a lo largo del BLE. Con lo observado en la gráfica anterior se justifican dos puntos importantes del presente trabajo: 1) se trabajó en co-corriente descendente, puesto que si se operara el reactor en contra-corriente posiblemente existiría una desorción del isopropanol (sustrato) en la parte superior del BLE (Lobo, 1999) 2) se justifica por que se está trabajando con el isopropanol como sustrato modelo, en el sentido de que deseamos que la resistencia a la transferencia de masa de la fase gas a la líquida sea baja, lo cual se observa muy claramente en la gráfica, una vez que entran en contacto las fases fluidas, el isopropanol que se encuentra en la fase gas se absorbe rápidamente en la fase líquida. En la figura anterior

también se confirma lo expuesto en los párrafos descriptivos de la tabla 5.2.3. Para flujos altos existe mayor remoción de isopropanol que a flujos bajos.

En la figura 5.2.8 se presenta el comportamiento de la concentración del isopropanol en la fase líquida. Se observa que al disminuir el flujo del líquido aumenta la concentración de isopropanol; también se nota que en el puerto de muestreo número 1 existe un incremento del isopropanol debido a la absorción y posteriormente disminuye en el puerto de muestreo número 2, permaneciendo casi constante a lo largo del biorreactor, excepto para el más bajo, en donde la concentración tiende a aumentar.

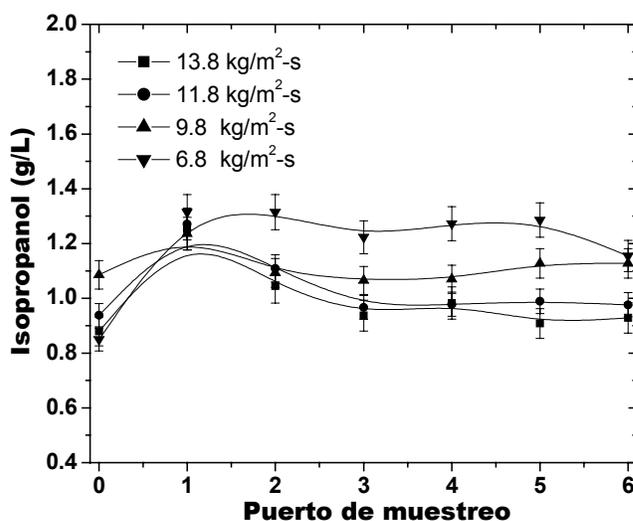


Figura 5.2.8 Evolución de Isopropanol en la fase líquida (Fracción vacía 0.86)

En la figura 5.2.9 y 10 se presentan los perfiles de concentración de acetona en la fase gas y líquida, respectivamente, a lo largo del BLE. Con respecto a la fase gas, se observa que en contraste al isopropanol, en los puertos de muestreo cero y uno ocurre un fenómeno de desorción. En el puerto cero no existe acetona puesto que la alimentación gaseosa no la contiene; en el puerto uno aparece acetona pero ésta no es debida a la acción de los microorganismos, puesto que el puerto ésta ubicado antes de comenzar el lecho empacado. Entonces, la aparición de acetona se debe a un fenómeno de desorción de la que se encuentra en la recirculación líquida que se transfiere a la fase gas. En la misma figura se observa que la cantidad de acetona para los cuatro flujos alcanza un valor máximo y posteriormente decrece, puede ser que llegue un momento en el

que el isopropanol y la acetona compitan; como esta última es menos tóxica y más fácil de degradar por el consorcio microbiano, en cierto momento puede preferir consumir la acetona en vez del isopropanol.

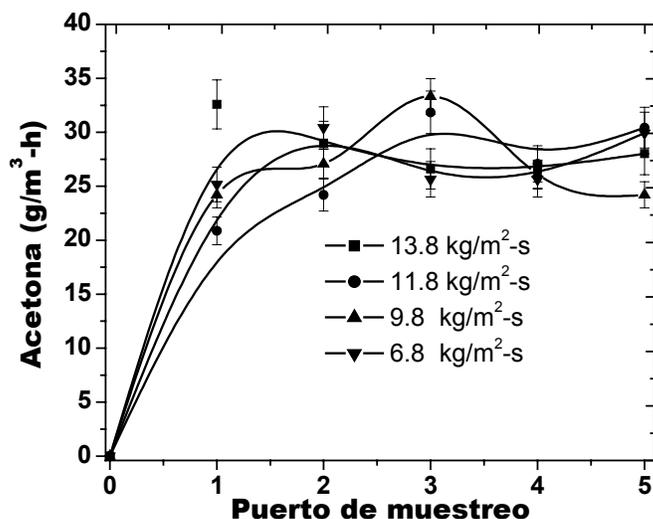


Figura 5.2.9 Evolución de acetona en la fase gas a lo largo del BLE (Fracción vacía 0.86)

En la figura 5.2.10 se muestra el comportamiento de la concentración de la acetona en la fase líquida. Se observa que para los tres flujos más altos, la concentración de acetona disminuye después del proceso de absorción que sucede en el puerto número uno. Para el flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se observa que la concentración de acetona aumenta a lo largo del BLE. Este comportamiento al parecer tiene que ver con la eficiencia de mojado del BLE, se observó que a este flujo el líquido no mojaba de forma continua y homogénea la biopelícula, causando una disminución en la tasa de degradación de la fuente de carbón.

En la Figura 5.2.11 se presenta la producción del bióxido de carbono para los cuatro flujos de líquido. En esta figura se observa más claramente el efecto que tiene el aumento del flujo del líquido sobre la mineralización de la fuente de carbono. Conforme se aumenta el flujo del líquido existe una mayor producción de CO_2 , posiblemente por que el mojado de la biopelícula es mayor. Por otro lado, al aumentar el flujo del líquido se mejora el transporte de los nutrientes hacia la biopelícula. También se observa que conforme se aumenta el flujo del líquido la

producción de CO_2 se incrementa ligeramente en cada módulo, notándose mas claramente en los módulos correspondientes al 75 y 100 % de la longitud del reactor

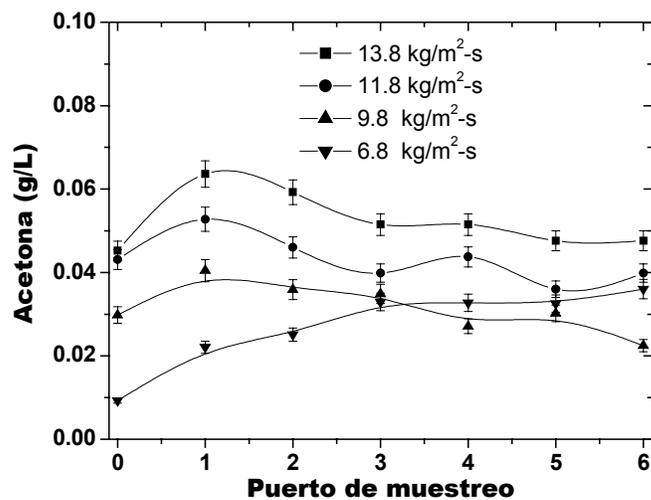


Figura 5.2.10 Evolución de la acetona en la fase líquida (Fracción vacía 0.86)

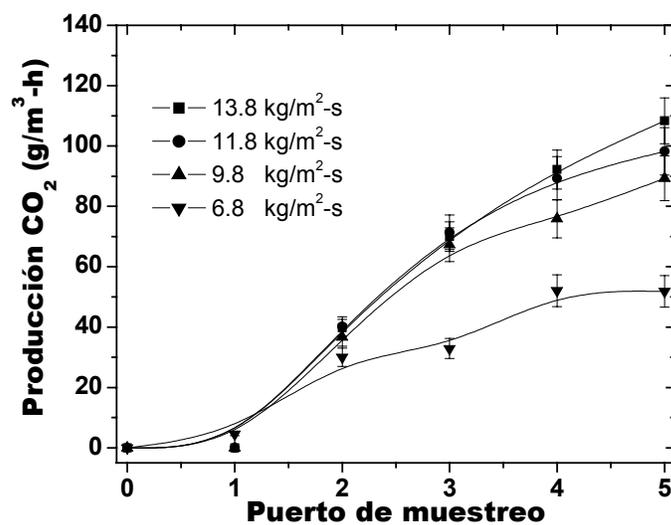


Figura 5.2.11 Evolución del bioxido de carbono en la fase gas (Fracción vacía 0.86)

En la figura 5.2.12 se presenta el comportamiento del oxígeno disuelto. Como es de esperarse tiene un comportamiento similar a las otras especies, primero existe un ligero incremento en el puerto número uno y posteriormente disminuye permaneciendo constante a lo largo del BLE. Algo importante de resaltar con respecto al oxígeno disuelto es que durante todas las etapas de operación permanece prácticamente constante. Esto significa que el líquido de operación dentro de la columna se encuentra siempre saturado, por lo que se puede afirmar que la reacción no está limitada por transferencia de masa gas-líquido, pero puede ser que la biorreacción sí esté limitada por el O_2 , ya que conforme las biopelículas se desarrolla, su espesor se engruesa dificultando el suministro de nutrientes a las capas más profundas. Además, conforme la fracción vacía del lecho disminuye, ocasiona cambios en la hidrodinámica del sistema y por consiguiente en la tasa de biodegradación, como se observará en las etapas subsiguientes.

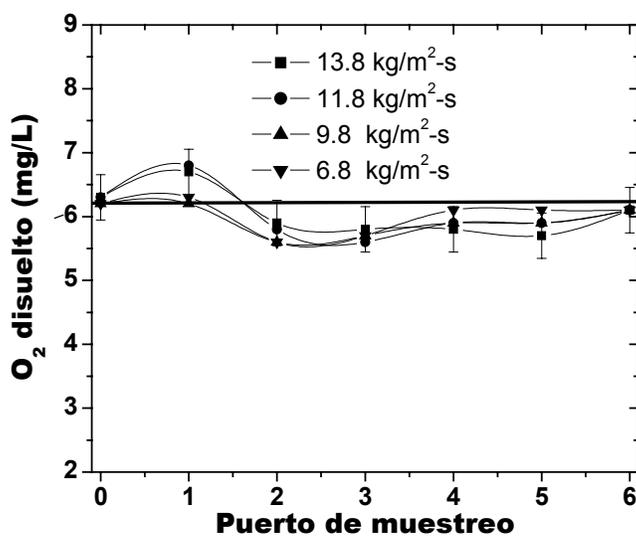


Figura 5.2.12 Evolución del oxígeno disuelto en la fase líquida (Fracción vacía 0.86)

5.3 Etapa intermedia 1 ($\epsilon = 0.70$)

Esta etapa comprendió el crecimiento de la biopelícula hasta una fracción vacía de 0.70. Para ello, se adicionó nuevamente fuente de nitrógeno al medio mineral (1.0 g/L de sal de KNO_3), para promover el crecimiento de más biopelícula. Cuando la caída de presión aumentó casi al doble del valor obtenido en la etapa de arranque y se observó visualmente que la biomasa empezaba a engrosarse y a cubrir muchas de las partes que se encontraban sin biopelícula se determinó la etapa intermedia 1. Una vez obtenido por inspección visual y por determinación de la caída de presión un segundo estado de crecimiento de la biopelícula, se determinó la fracción vacía disponible en cada módulo, como ya se señaló anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 5.3.1

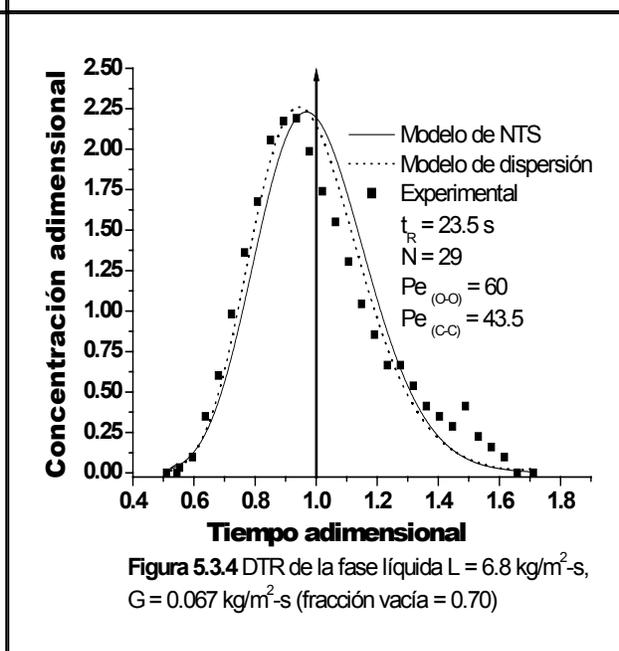
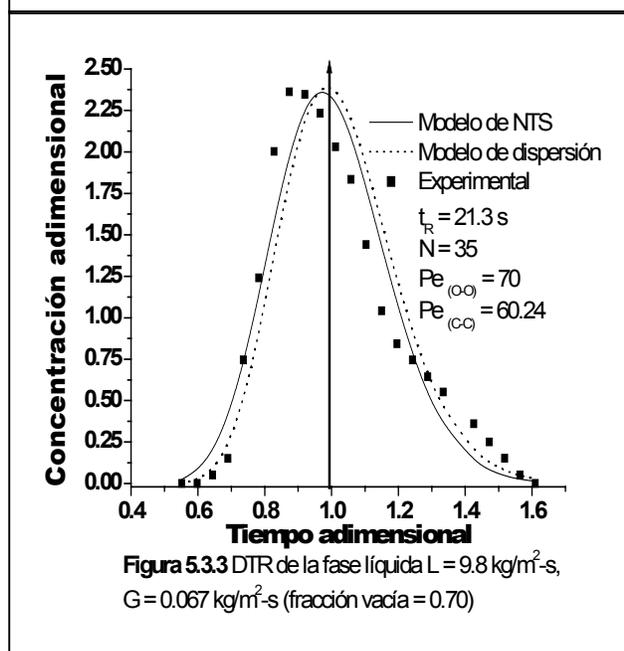
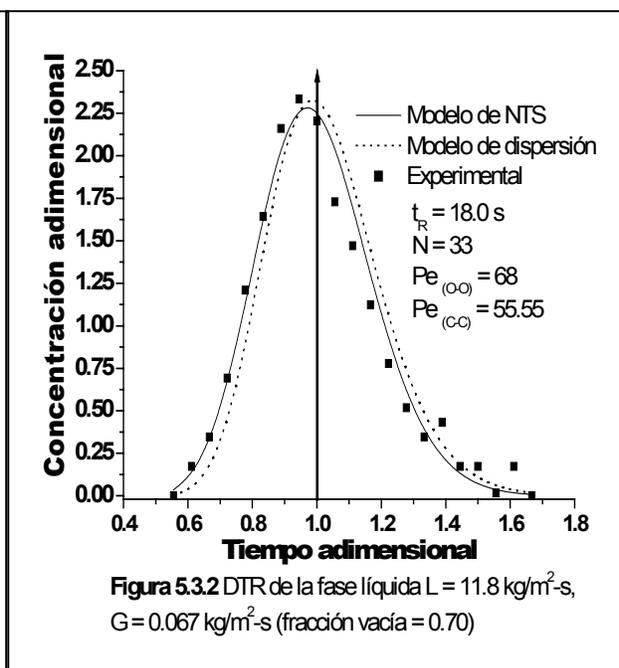
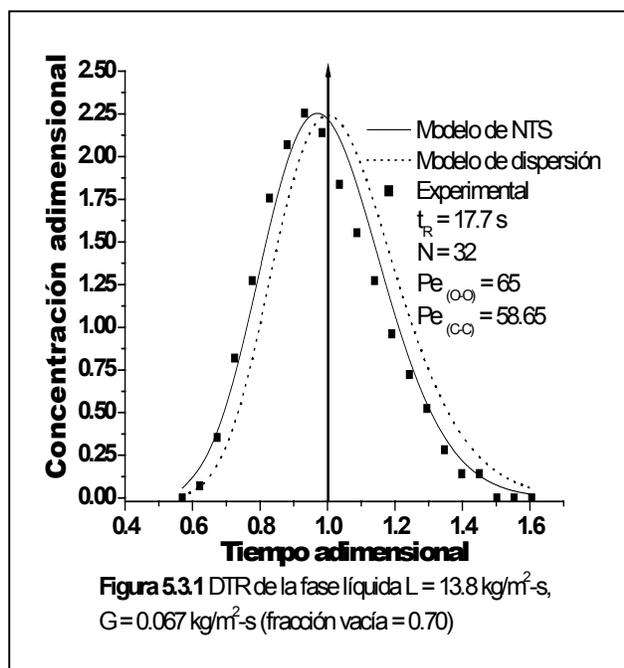
Tabal 5.3.1 Volumen vacío disponible en cada modulo en la etapa intermedia 1 ($\epsilon = 0.7$)

Módulo (% longitud de Reactor)	Volumen disponible [L]	Fracción vacía, ϵ_i , (respecto a c/módulo)	Fracción vacía, ϵ_{iR} (respecto al V_{Reactor})
1 (25 %)	4.16	0.74	0.185
2 (50 %)	3.5	0.62	0.156
3 (75 %)	4.18	0.74	0.186
4 (100 %)	4.46	0.79	0.20
Fracción vacía promedio	0.704	0.72	0.182

Puede apreciarse que los módulos dos y tres disminuyeron más su volumen disponible, esto concuerda con lo observado visualmente. Posteriormente, se alimentó el reservorio con medio mineral fresco, disminuyendo nuevamente la fuente de nitrógeno a 0.1 g/L de sal de KNO_3 , para limitar el crecimiento de la biopelícula, y mantener la fracción vacía en un valor relativamente constante. El siguiente paso fue determinar las curvas de DTR, los volúmenes de retención de líquido, las caídas de presión, así como, la eliminación del sustrato a los diferentes flujos de operación. Es oportuno señalar que esta forma de operar en la etapa intermedia 1, se repitió para las subsiguientes etapas.

5.3.1 Distribución de tiempos de residencia.

A continuación, en las figuras 5.3.1 hasta la 5.3.4 se presentan las gráficas obtenidas de la DTR adimensional para lo cuatro flujos de operación de la fase líquida. En ellas se muestran los mismos parámetros de la etapa anterior.



Para este estado de crecimiento de la biomasa el BLE empieza a mostrar cambios significativos respecto a la hidrodinámica y a la actividad microbiana que están en función de la variación del flujo del líquido, Cuando se disminuye el flujo del líquido la biopelícula empieza a mostrar zonas con puntos negros y la mineralización es menor. Este comportamiento se puede entender al observar las curvas obtenidas de la distribución de tiempos de residencia.

En las curvas de DTR de las figuras 5.3.1 a 5.3.4 se observa que para los flujos de 13.8 y 11.8 el modelo de tanques en serie predice adecuadamente el comportamiento de la curva para ambos flujos, siendo mejor en el flujo mayor, mientras que para los flujos de 9.8 y 6.8 el modelo de tanques en serie no predice adecuadamente el comportamiento del patrón de flujo. Con respecto al modelo de dispersión para la condición de frontera abierto-abierto se observa que para los flujos de 13.8 y 11.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ el modelo aproxima el patrón de flujo de forma parcial, siendo mejor el ajuste para el flujo de 11.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ y conforme se disminuye el flujo del líquido este modelo es inadecuado para aproximar el patrón de flujo.

En las curvas también se observa que conforme se disminuye el flujo del líquido la curva presenta más asimetría, colecciona con ciertas jorobas. Esto significa que al disminuir el flujo del líquido existe mayor estancamiento con retromezclado, esto es, el líquido sigue caminos preferenciales y los elementos de fluido no interactúan con toda el área transversal del lecho de forma homogénea, provocando que ciertos elementos de fluido salgan más temprano del BLE con altas concentraciones de trazador que otros, y entonces la curva se carga hacia la izquierda (asimétrica); también al disminuir el flujo de líquido se observa que existe transferencia de masa del trazador hacia las bolsas de agua estancadas y a la inversa, de las bolsas de agua hacia la corriente principal del flujo del líquido (colecciona con jorobas). Esto también se corrobora al mostrar los valores del porcentaje de recuperación del trazador: para 13.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 100 % de trazador, para el flujo de 11.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó 90.1 %, para 9.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 73 % y por último para 6.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 67 %.

Con respecto al tiempo de residencia promedio para cada flujo, se sigue observando un incremento al aumentar flujo del líquido. Para el valor del parámetro de número de tanques en serie, N , este también se incrementa al aumentar el flujo del líquido; mientras que el valor del

número de Pe_{O-O} , no tiene una relación con el incremento del flujo del líquido, no así, el valor del Pe_{C-C} que se incrementa con el aumento del flujo del líquido.

5.3.2 Volumen de retención de líquido (VRL)

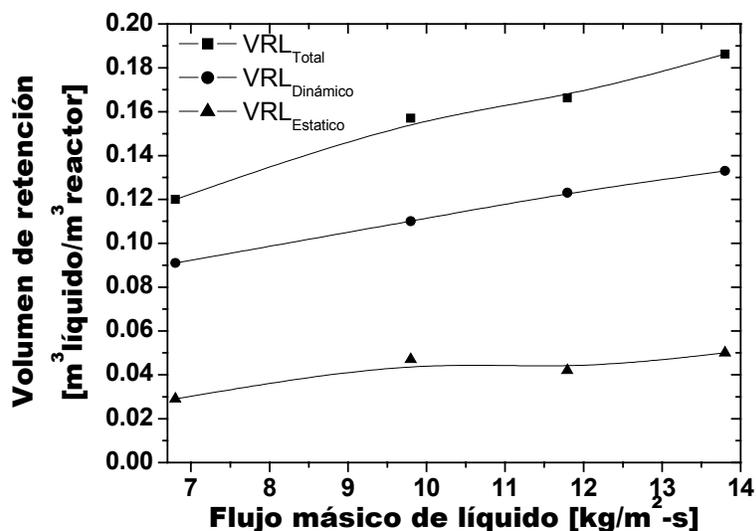


Figura 5.3.5 Volumen de retención de líquido total, dinámico y estático (fracción vacía 0.70)

En la figura 5.3.5 se muestra el comportamiento de los volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático. Para esta etapa el volumen de retención de líquido dinámico aumenta aproximadamente de 12 a 10 % del volumen disponible inicial del BLE, mientras que el volumen de retención de líquido total aumenta de 12.66 a 18.83 % del volumen disponible del reactor, debido principalmente por el aumento de formación de pequeñas bolsas de líquido encerradas en los huecos existentes entre las partículas del empaque y la biopelícula (comprobado por inspección visual). El volumen de retención de líquido estático se mantiene en un valor promedio de 0.048 equivalente al 5 % del volumen disponible para los flujos de 13.8, 11.8, y 9.8 kg/m²-s y para el flujo de 6.8 kg/m²-s el valor es de 0.029 equivalente al 3 % del volumen disponible.

5.3.3 Comportamiento de la presión

En la figura 5.3.6 se muestra el comportamiento de la presión a lo largo del biorreactor (eje inferior y eje izquierdo) así como la caída de presión por longitud de reactor para cada flujo de operación (eje superior y eje derecho). Se observa que en los 4 flujos de operación del 0 al 50 % de la longitud del BLE la presión disminuye drásticamente y posteriormente la caída de presión disminuye poco; a diferencia de las etapas anteriores (fracción vacía de 0.94 y 0.86) donde la caída de presión disminuía casi de forma lineal en función de la longitud del BLE. La causa principal del comportamiento de la caída de presión está relacionada con la presencia de biomasa en la superficie de los empaques; la fricción aumenta por que los espacios intersticiales se están reduciendo y provoca que las fases fluidas pierdan parte de su energía cinética. Por esta razón se observa que a mayor flujo del líquido mayor caída de presión porque existe mayor fricción entre la interfase biopelícula-líquido. Al aumentar la fricción entre la biopelícula-líquido, la acumulación del líquido también aumenta, esto posiblemente ocasiona que se incremente la fricción entre las fases líquido-gas provocando mayor incremento en la caída de presión por longitud del BLE.

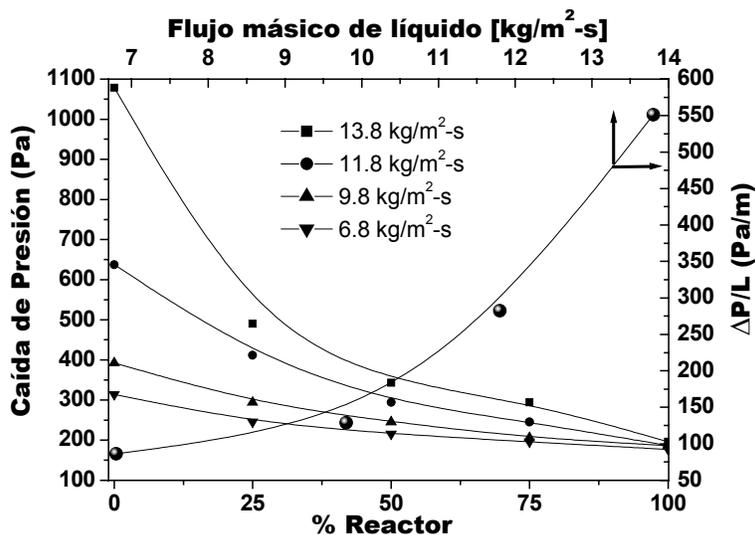


Figura 5.3.6 Comportamiento de la caída de presión y caída de presión por longitud de reactor (Fracción vacía = 0.7)

5.3.4 Evolución del sustrato

En la Tabla 5.3.2 se muestra la cuantificación de la remoción y mineralización de la carga de isopropanol en la fase gas en base al carbono alimentado. En la Tabla 5.3.3 se muestran las concentraciones de las diversas especies analizadas en la fase líquida.

En la Tabla 5.3.2 se observa que la capacidad de eliminación ya no depende de la velocidad del flujo másico superficial del líquido. La capacidad de eliminación se encuentra en un promedio de 60.77 %, esto se puede corroborar al observar el valor del % del coeficiente de variación (4.31). Con respecto a la producción de acetona, se observa que conforme disminuye el flujo del líquido la producción tiende a aumentar y por consiguiente el rendimiento también aumenta, lo cual indica que a flujos altos el consorcio microbiano sigue desdoblado la fuente de carbono hacia CO₂. Para esta etapa, la producción de CO₂ sigue dependiendo del flujo del líquido y además, existe un aumento significativo en el flujo de 13.8 kg/m²-s con respecto a la etapa anterior.

Tabla 5.3.2 Balance de materia en la fase gaseosa en base al carbono alimentado (fracción vacía = 0.70)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carga de isopropanol →	197.4 g/m ³ -h	217.3 g/m ³ -h	182.4 g/m ³ -h	187.4 g/m ³ -h
Carbono (g/m ³ -h)				
Entrada (AIP)	118.5	130.4	109.44	112.46
Salida (AIP)	46.56	47.76	46.84	42.96
Acetona	11.96	13.75	13.19	15.23
CO ₂	42	32.87	26.78	20.18
Balance de C (%)	84.86	72.38	79.32	69.64
Mineralización (%)	35.46	25.20	24.47	19.94
Conversión (%)	60.69	63.37	57.20	61.80
$Y_{AC/AIP}$	0.17	0.17	0.21	0.22
$Y_{CO_2/AIP}$	0.58	0.40	0.43	0.29

En la Tabla 5.3.3 se muestra la concentración de isopropanol, acetona y O₂ disuelto en la fase líquida. En ella se observa que la concentración del isopropanol es menor para el flujo de 13.8 kg/m²-s, mientras que para los flujos de 11.8, 9.8 y 6.8 kg/m²-s la concentración de isopropanol es mayor y no muestra una tendencia clara de estar en función del flujo del líquido. Para la acetona, tal como se describió en la etapa anterior, mientras el microorganismo degrada la fuente de carbono se incrementa la producción de acetona, porque es el primer compuesto de

degradación parcial de la oxidación del isopropanol. Para este etapa en el flujo de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ la producción de acetona es mayor que en los tres flujos restante. Por otro lado, la concentración de O_2 disuelto en la fase líquida, prácticamente permanece muy cerca del valor de saturación a lo largo del BLE para los cuatro flujos de operación.

Tabla 5.3.3 Balance de materia en la fase líquida en base a la concentración del carbono absorbido a la entrada del BLE, (fracción vacía = 0.70)

Flujo de líquido →	$13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$	$11.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$	$9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$	$6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$
Carbono (g/L)				
Entrada (AIP)	0.453	0.545	0.582	0.485
Salida (AIP)	0.381	0.506	0.505	0.463
Acetona	0.004	0.001	0.005	0.002
Balance de C	85.38	93.14	88.12	96.12
Conversión (%)	15.93	7.10	13.25	4.61
$Y_{AC/AIP}$	$3.7\text{E-}4$	$1.7\text{E-}4$	$6\text{E-}4$	$7.7\text{E-}4$
O_2 disuelto	6.40	6.50	6.75	6.20

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.3.3 y al compararlos con los de la Tabla 5.2.3 de la etapa anterior, se observa que la concentración del isopropanol en la fase líquida para esta etapa disminuye en todos los flujos de operación del líquido. La concentración de acetona es prácticamente la misma para los cuatro flujos, tal como se observó en la etapa anterior. Por lo tanto, se puede deducir que, al igual que en la etapa anterior, al aumentar el flujo másico del líquido se aumenta la eficiencia de mojado de la biopelícula, lo cual provoca que exista mayor biopelícula activa para la degradación del isopropanol. Por otro lado, al aumentar el flujo del líquido se incrementa la turbulencia en el BLE, provocando un mayor transporte hacia la biopelícula y un aumento en la penetración del isopropanol en ella, este hecho también puede generar mayor biodegradación del isopropanol.

Para esta etapa solamente se presentan gráficas de las diferentes especies en donde se encontraron cambios significativos en la fase gas como en la líquida a lo largo del BLE. En la sección de análisis de resultados se presentarán todos los comportamientos de las especies en una sola grafica para una mejor comprensión del fenómeno.

En la figura 5.3.7 se presenta el comportamiento de la producción de CO₂ para los cuatro flujos de líquido. Se observa claramente que conforme aumenta el flujo del líquido la producción de CO₂ crece; por otro lado, al disminuir el flujo del líquido al valor de 6.8 kg/m²-s, los módulos del 75 % y 100% de longitud de reactor (puertos de muestreo 4 y 5 respectivamente) producen poco CO₂. La causa principal de este comportamiento está relacionado con el mojado de la biopelícula. A estas condiciones de flujo, la biopelícula de los dos últimos módulos sufrió considerables cambios; aparecieron muchos puntos oscuros y, al parecer, la biopelícula baja su actividad, porque el mojado no es continuo ni uniforme a través del área de sección transversal por donde pasa el líquido. Ello causa que el suministro de nutrientes, O₂ e isopropanol a la biopelícula sea limitado. Además, para el flujo de 6.8 kg/m²-s, el líquido empieza a desprender un olor sulfuroso, que posiblemente proceda de una anaerobiosis de sulfato por la presencia del sulfato de magnesio en el medio de cultivo, el cual se estaría reduciendo hasta sulfuro.

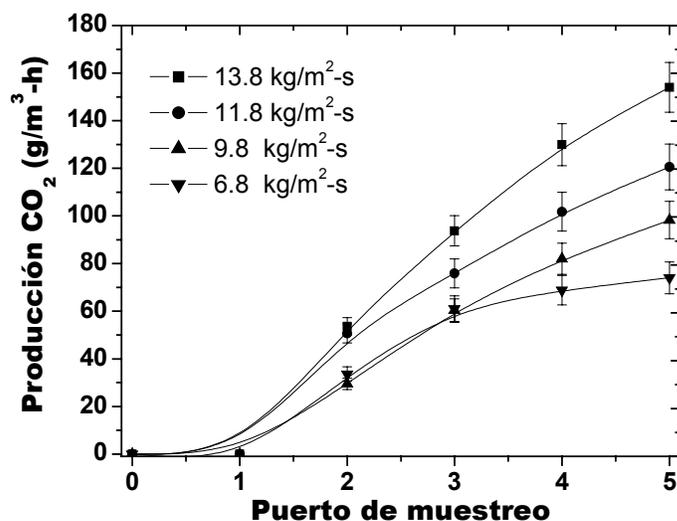


Figura 5.3.7 Evolución del bioxido de carbono en la fase gas (Fracción vacía 0.70)

En la figura 5.3.8 se muestra el comportamiento del isopropanol en la fase líquida a los diferentes flujos de operación. En ella se observa que la concentración promedio más baja de isopropanol dentro del BLE se encuentra para el flujo de 13.8 kg/m²-s, mientras que para los flujos de 6.8, 9.8 y 11.8 kg/m²-s la concentración promedio no sigue una tendencia con respecto al flujo del líquido como en la etapa anterior. Comparando esta etapa con la anterior, la concentración de isopropanol en el líquido disminuye considerablemente en todos los flujos de operación,

probablemente a la presencia de mayor biomasa en la biopelícula y a la corrección del patrón de flujo que muestran las curvas de DTR para los cuatro flujos.

En la figura 5.3.9 se observa que conforme se aumenta el flujo del líquido la concentración de la acetona es mayor, y se mantiene aproximadamente constante a lo largo del BLE. Por otro lado, para los flujos 11.8, 9.8 y 6.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ la concentración dentro del lecho tiende a disminuir ligeramente conforme recorreré el biorreactor, mientras que para el flujo de $13.8 \text{ kg/m}^3\text{-h}$ se esta produciendo y posteriormente es consumido por los microorganismos.

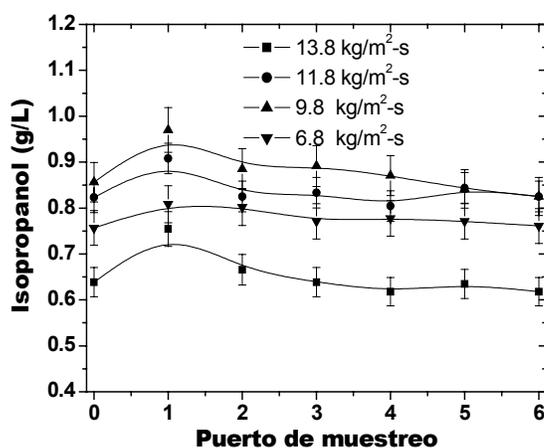


Figura 5.3.8 Evolución de Isopropanol en la fase líquida (Fracción vacía 0.704)

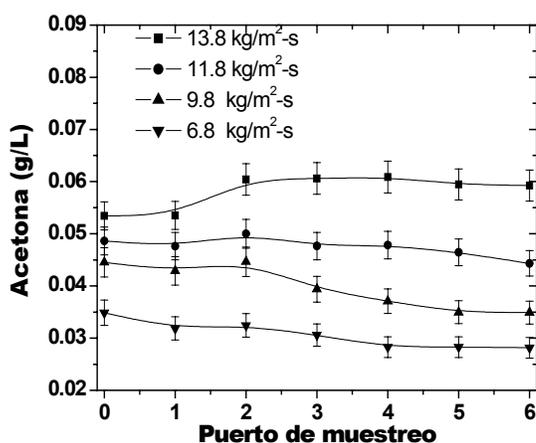


Figura 5.3.9 Evolución de la acetona en la fase líquida (Fracción vacía 0.704)

5.4 Etapa intermedia 2 ($\varepsilon = 0.60$)

Esta etapa comprendió el crecimiento de la biopelícula hasta una fracción vacía de 0.60; ésta se obtuvo cuando la presión aumentó casi al doble del valor obtenido en la etapa intermedia 1 (fracción vacía 0.7). En ésta etapa las biopelículas que se habían ennegrecido de los últimos dos módulos en la etapa anterior (módulos 3 y 4), no se recuperaron totalmente (color amarillo cremoso) se mantuvieron presentes manchas negras en las biopelículas, pero en términos generales la biopelícula tenía un aspecto de estabilidad. Una vez obtenido un tercer estado de crecimiento de la biomasa por inspección visual y por la determinación de la caída de presión, se determinaron los parámetros hidrodinámicos y la tasa de consumo.

El espacio disponible para cada módulo de BLE se muestra en la tabla 5.4.1. En ella se muestra que la fracción vacía promedio del BLE fue de 0.6, reduciéndose un 10 % del volumen de la etapa anterior.

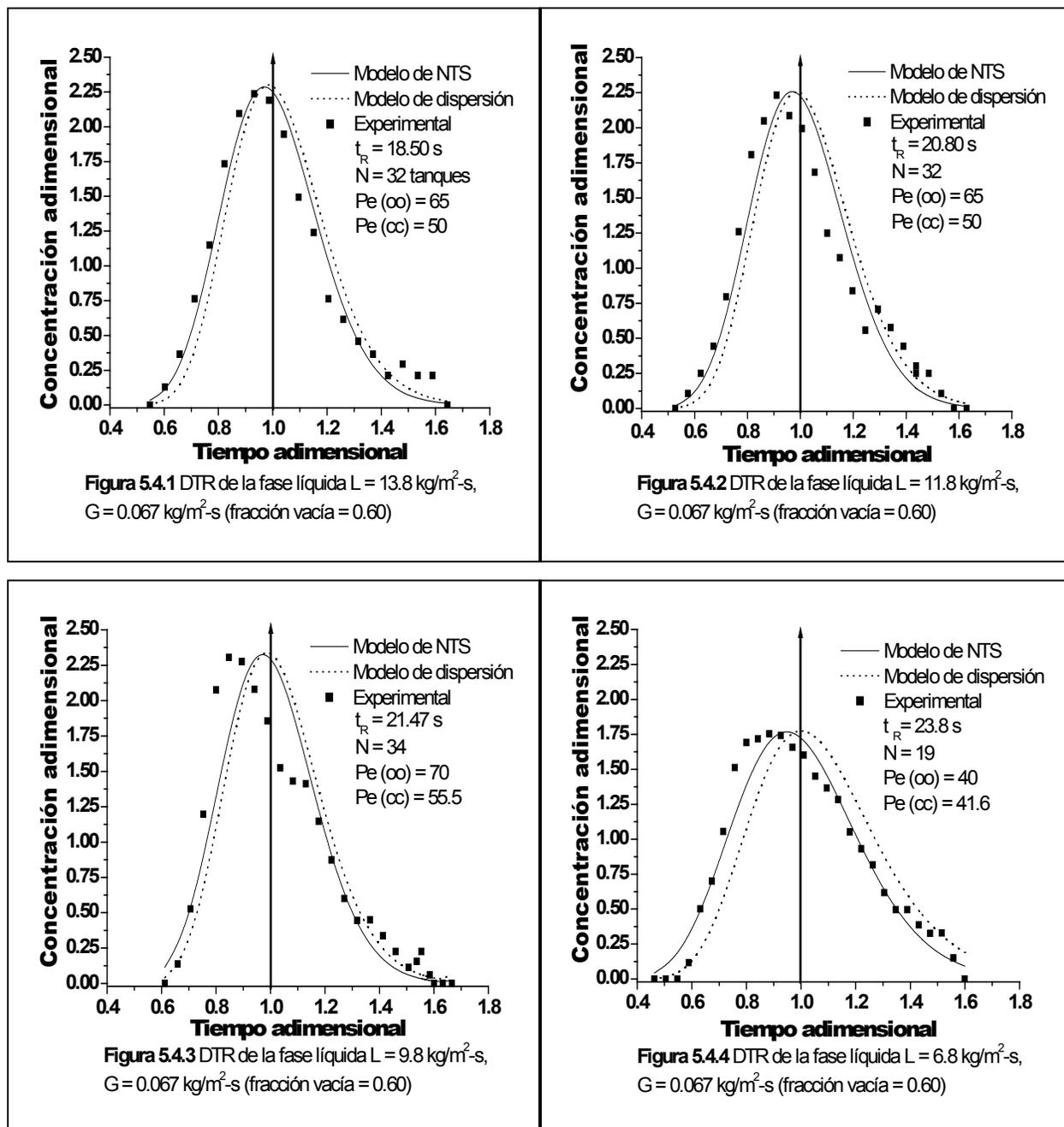
Tabal 5.4.1 Volumen disponible en cada modulo en la etapa intermedia 2 ($\varepsilon = 0.60$)

Módulo (% longitud de Reactor)	Volumen disponible [L]	Fracción vacía, ε_i , (respecto a c / módulo)	Fracción vacía, ε_{iR} (respecto al V_{Reactor})
1 (25 %)	3.7	0.66	0.164
2 (50 %)	3.4	0.60	0.151
3 (75 %)	3.3	0.58	0.146
4 (100 %)	3.1	0.55	0.137
Fracción vacía promedio	0.60	0.59	0.150

Para esta etapa en los módulos 3 y 4 se reduce más la fracción vacía. Ello se debió posiblemente a que conforme se esta reduciendo la fracción vacía del lecho, el módulo donde se presenta un incremento mayor de la fricción es el primero (como se observara en las graficas de caída de presión), de tal manera que esto dificulta la adherencia de nuevas biopelícula. Las biopelículas que se desarrollaron en los módulos 3 y 4 no eran consistentes y compactas como las de los primer módulos; principalmente en el último módulo las biopelículas no estaban bien adheridas. Por ultimo, cabe señalar que el cuarto módulo empezó a jugar un papel de bloqueador de los sólidos que se lavaban de los módulos superiores, no llegando aquellos al recipiente de recirculación.

5.4.1 Distribución de tiempos de residencia.

A continuación presentaremos los resultados obtenidos del estudio realizado acerca del patrón de flujo de la fase líquida para esta fracción vacía de lecho.



En esta etapa se encontró un comportamiento muy similar a la etapa anterior, para los dos primeros flujos el modelo de tanques en serie predice adecuadamente el comportamiento del patrón de flujo, mientras que para los dos últimos flujos ninguno de los dos modelos (tanques en serie o dispersión) son adecuados. En las figuras anteriores se observa que para el flujo de 13.8 kg/m²-s el modelo de tanques en serie es adecuado para modelar el comportamiento del patrón de flujo (curva simétrica); Para el flujo de 11.8 kg/m²-s se observa que la curva experimental empieza a mostrar cierta asimetría y coleo con ligeras jorobas, reflejando la presencia de zonas muertas, comienza aparecer recirculación interna (jorobas en la cola), e intercambio de materia con las bolsas de agua dinámicas. Por tal motivo el modelo de N-CSTR no es adecuado para modelar el patrón de flujo; en el flujo de 9.8 kg/m²-s se observa con más claridad que al disminuir el flujo de la fase líquida existe mayor dispersión de los elementos de fluido (curvas asimétricas y deformes), intercambio de materia con las bolsas de agua dinámicas y además estáticas, por que la recuperación del trazador es muy baja (68 % de recuperación de trazador), también existe la presencia de recirculación interna. Para el flujo de 6.8 kg/m²-s la curva cambia totalmente su comportamiento con respecto a las de las etapas anteriores. Para esta etapa se presenta una deformación del lado izquierdo, del lado derecho el descenso es con jorobas u ondulaciones, la altura disminuyó considerablemente y en general la curva sigue presentando asimetría. Todas estas características nos pueden indicar que para estas condiciones de flujo del líquido, se empieza a generar canalamiento (deformación del lado izquierdo parte baja de la curva) y, considerable recirculación interna (ondulaciones lado derecho), posiblemente el estancamiento o retraso que se presento en las etapas anteriores desaparece (altura baja). Para el flujo de 13.8 kg/m²-s se recuperó el 100 % del trazador, para 11.8 kg/m²-s se recuperó el 98.0 %, para el flujo de 9.8 kg/m²-s se obtuvo un 68 % y para el de 6.8 kg/m²-s se recuperó el 70 %.

5.4.2 Volumen de retención de líquido

En la Figura 5.4.5 se muestra el comportamiento de los volúmenes de retención del líquido, observamos que los volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático aumentaron muy poco con respecto a la etapa anterior. El valor promedio que se encontró para el volumen de retención estático, de los flujos de 13.8, 11.8, y 9.8 kg/m²-s fue de 0.048 y para el flujo de 6.8 kg/m²-s el valor es muy parecido al de las etapas anteriores de 0.025.

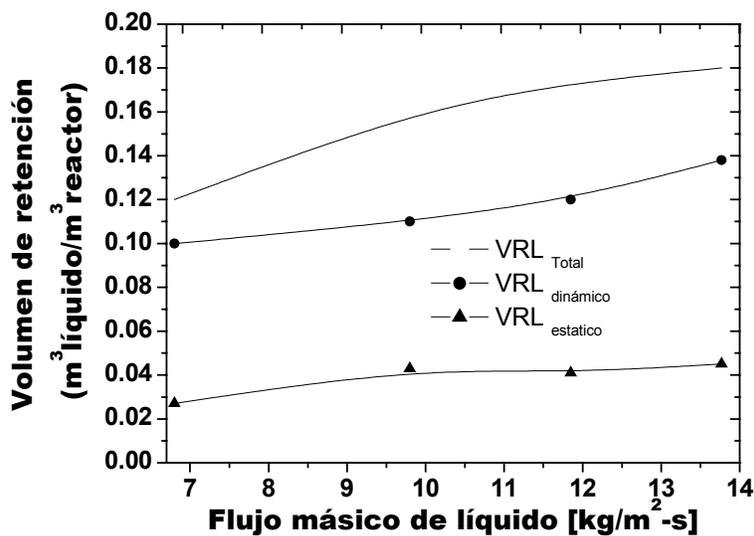


Figura 5.4.5 Volumen de retención de líquido total, dinámico y estático (fracción vacía 0.60)

El volumen de retención de líquido total en promedio se mantiene entre 12 y 18 % del volumen inicial disponible, el dinámico se encuentra entre 10 a 13.8 % del volumen inicial disponible. Esto significa que el volumen de retención total permanece casi constante, mientras que el dinámico aumentó aproximadamente un 2 % con respecto a la etapa anterior. El incremento del VRL dinámico se debe a las interacciones de los elementos de fluido con la biopelícula-empaque, lo que provoca que los elementos de fluido se frenen acumulándose en el sistema como bolsas de agua en constante retromezclado, que al suspender el suministro del líquido también se contabiliza como volumen de retención de líquido dinámico que cae por la fuerza gravitacional. El que permanezca casi constante el VRL total se debe principalmente al tiempo de residencia promedio en que permanecen los elementos de fluido dentro del BLE los cuales son muy parecidos a los de la etapa anterior.

5.4.3 Comportamiento de la presión

En la Figura 5.4.6 se muestra el comportamiento de la presión a lo largo del biorreactor (eje inferior y eje izquierdo), así como la caída de presión por longitud de reactor para cada flujo de operación (eje superior y eje derecho). Se observa que en los 3 flujos más altos de operación la presión disminuye drásticamente de 0 a 25 % de la longitud del BLE, posteriormente disminuye gradualmente. Con respecto al flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ al igual que en las etapas anteriores la presión disminuye de forma lineal conforme avanza por el BLE, También se observa que a mayor flujo del líquido la caída de presión por longitud del BLE se incrementa.

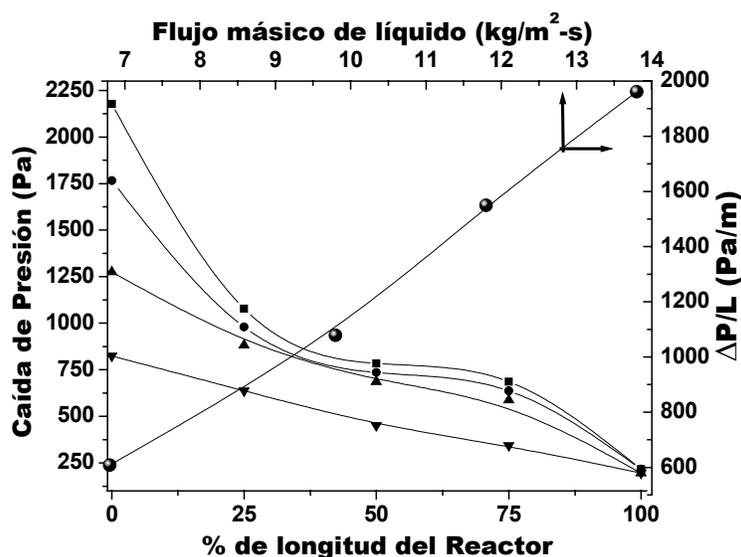


Figura 5.4.6 Comportamiento de la presión a lo largo del BLE y caída de presión por longitud de reactor (Fracción vacía = 0.6)

5.4.4 Evolución del sustrato

En la Tabla 5.4.2 se muestra la cuantificación de la remoción y mineralización de la carga de isopropanol en la fase gas en base al carbono. En la Tabla 5.4.3 se muestran las concentraciones de las diversas especies analizadas en la fase líquida. En la tabla 5.4.2 se observa que la capacidad de eliminación al parecer no depende de la velocidad del flujo mássico superficial del líquido. En general la capacidad de eliminación se encuentra en un promedio de 76.35 %. Con

respecto a la producción de acetona se observa que conforme se disminuye el flujo del líquido esta tiende a disminuir. Para esta etapa la mayor producción de CO₂ fue la máxima obtenida, y se observa que al incrementar el flujo del líquido aumenta la capacidad de mineralización de la fuente de carbono. En esta etapa se generó metano a partir del flujo de 11.8 kg/m²-s, y la producción se incrementa al disminuir el flujo del líquido, siendo más marcado para el flujo de 6.8 kg/m²-s, donde la producción de CO₂ decrece ligeramente con respecto a la etapa anterior. Posiblemente para esta etapa la biopelícula empieza a cambiar a un sistema de naturaleza anaerobia, debido al crecimiento del espesor de ésta, a la falta de suministro de O₂ y nutrientes, y al decremento de la eficiencia de mojado por la disminución del flujo del líquido.

Tabla 5.4.2 Balance de materia en la fase gaseosa en base al carbono alimentado (fracción vacía = 0.60)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carga de isopropanol →	196.5 g/m ³ -h	167.3 g/m ³ -h	159.3 g/m ³ -h	179.7 g/m ³ -h
Carbono (g/m ³ -h)				
Entrada (AIP)	117.9	100.3	95.6	107.84
Salida (AIP)	23.40	25.56	29.4	19.95
Acetona	11.17	7.44	6.20	5.58
CO ₂	79.36	60.81	49.5	19.17
Metano	0.00	0.52	0.72	1.47
Balance de C (%)	96.63	94.05	89.77	42.75
Mineralización (%)	67.31	60.63	51.78	17.78
Conversión (%)	80.15	74.52	69.25	81.50
$Y_{AC/AIP}$	0.12	0.10	0.09	0.06
$Y_{CO_2/AIP}$	0.84	0.81	0.75	0.22

En la Tabla 5.4.3 se muestra las concentraciones de isopropanol, acetona y O₂ disueltos en la fase líquida. En esta etapa se encontraron la concentración mas baja de isopropanol y acetona en la fase líquida (alejamiento de equilibrio de fases); mientras que la concentración de O₂ disuelto prácticamente permanece constante cerca del valor de saturación, que en la ciudad de México es aproximadamente 6.8 ppm. En esta etapa, se observa que para el flujo de 6.8 kg/m²-s la cantidad de carbono a la salida es mayor que a la entrada, y por consiguiente el rendimiento es negativo, indicando que el sistema no esta convirtiendo la fuente de carbono hacia acetona o CO₂, más bien, se esta acumulando en la fase líquida. Por lo tanto, el balance de carbono es mayor del 100 %.

Tabla 5.4.3 Balance de materia en la fase líquida en base a la concentración del carbono absorbido a la entrada del BLE, (fracción vacía = 0.60)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carbono (g /L)				
Entrada (AIP)	0.09	0.162	0.168	0.21
Salida (AIP)	0.078	0.12	0.132	0.234
Acetona	0.002	0.004	0.002	0.002
Balance de C (%)	91.11	78.40	80.36	112.86
Conversión (%)	13.33	25.92	21.43	-11.43
$Y_{AC/AIP}$	3E-4	2.7E-4	1.4E-4	2.6E-4
O ₂ disuelto	6	6.3	6.4	6.4

A continuación presentaremos los perfiles de concentración de las especies monitoreadas en la fase gas y líquida, a lo largo del BLE. En esta etapa apareció metano como compuesto de degradación parcial, y la biopelícula en los diferentes módulos presentó puntos negros. También la fase líquida desprendía olores de putrefacción conforme se disminuyó el flujo del líquido.

En la Figura 5.4.7 se presenta el perfil del CO₂ en la fase gas para los cuatro flujos de operación. Se observa que la capacidad de mineralización del BLE se incrementa al aumentar el flujo de operación; este incremento posiblemente se deba al aumento de la concentración de microorganismos en la biopelícula, y no tanto a la corrección del patrón del flujo, ya que como se mostró en la sección de las curvas de DTR, éstas no exhiben una mejoría con respecto a la etapa anterior. Por otro lado, se encontró que cuando se opera el BLE al flujo de 9.8 kg/m²-s la biopelícula presentó puntos negros, y cuando se disminuyó el flujo de líquido a 6.8 kg/m²-s todo el BLE se puso negro, presentando sólo algunas zonas claras. Esto se ve reflejado en la baja producción de CO₂, puesto que solamente el primer módulo presenta actividad considerable y el resto disminuye sustancialmente su capacidad de mineralización.

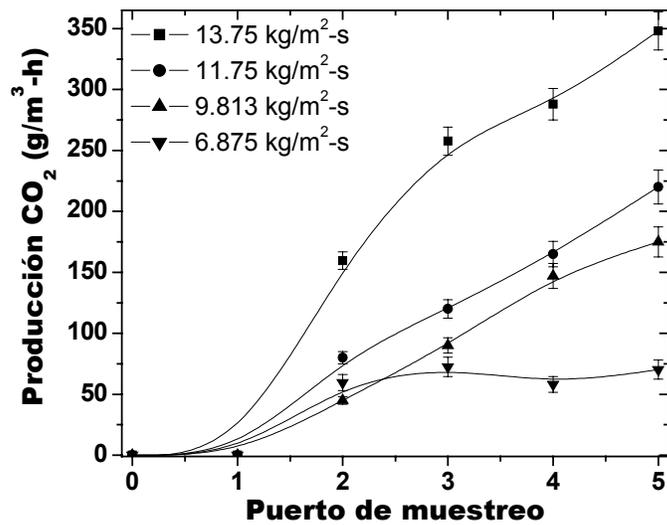


Figura 5.4.7 Evolución del bióxido de carbono en la fase gas (Fracción vacía 0.60)

Durante todas las etapas se monitoreó la producción de metano. En las dos etapas anteriores no se presentó producción de metano. En esta etapa aparece una producción del mismo que es función del flujo del líquido, tal como se muestra en la figura 5.4.8.

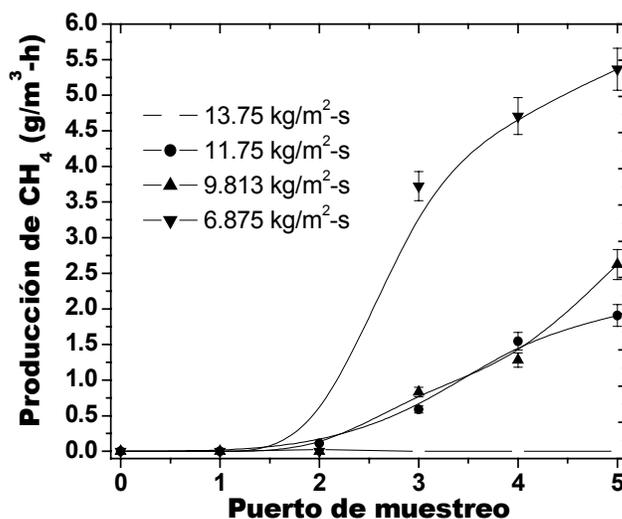


Figura 5.4.8 Evolución de metano en la fase gas (Fracción vacía 0.60)

Se observó que al disminuir el flujo del líquido la concentración de metano se incrementa. Cuando el BLE se operó al flujo de líquido 13.8 kg/m²-s el mojado del lecho empacado era homogéneo; conforme se disminuye, el líquido deja de mojar ciertas zonas en donde la biopelícula comienza

a volverse anaerobia (color negro grisáceo). Se puede decir que en esta etapa el fenómeno de anaerobiosis se debe por el engrosamiento de la biopelícula y al fenómeno del mojado parcial de la misma. Esto se discutirá en el capítulo 6.

En la Figura 5.4.9 se presenta el perfil de concentración de la acetona en la fase gas y se observa que sigue teniendo la misma tendencia como la etapa de arranque del BLE, conforme se aumenta el flujo del líquido se incrementa la producción de acetona. En esta fracción vacía de 0.6 se encontró la máxima producción de acetona, para los cuatro flujos de operación. Se observa en la figura que la cantidad de acetona para los cuatro flujos tienen un valor máximo de producción y posteriormente decrece. Como se mencionó anteriormente, posiblemente llegue un momento en el que suceda un fenómeno de codegradación de la biopelícula sobre el isopropanol y la acetona.

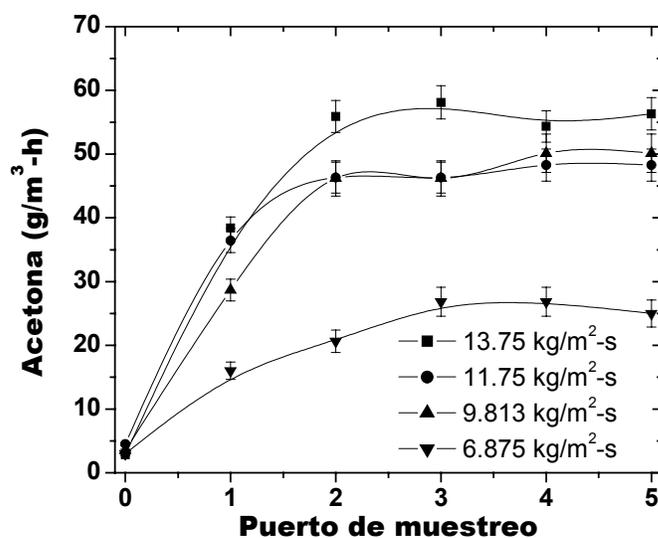


Figura 5.4.9 Evolución de acetona en la fase gas a lo largo del BLE (Fracción vacía 0.60)

En las figuras 5.4.10 y 11 se presentan los perfiles de concentración de la acetona e isopropanol en la fase líquida para los cuatro flujos de operación, respectivamente. Con respecto a la concentración de la acetona, en esta etapa se obtuvieron las concentraciones más bajas y los perfiles de concentración a través del lecho empacado muestran que la concentración disminuye para los tres flujos altos, mientras que para el flujo mas bajo tiende a mantenerse constante a lo largo del BLE. En la figura 5.4.11, referente a la concentración del isopropanol, se observa que

ésta disminuye al aumentar el flujo del líquido y, conforme la fase líquida recorre el lecho la concentración decrece ligeramente para los tres flujos más altos, mientras que para el flujo de 6.8 kg/m²-s la concentración de isopropanol se incrementa.

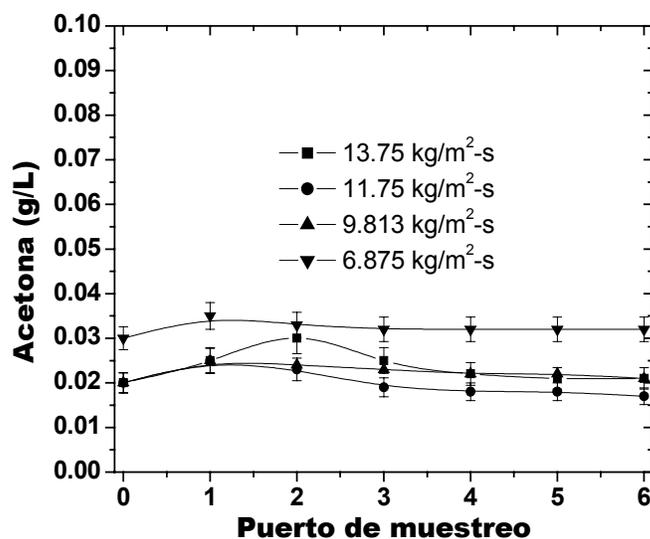


Figura 5.4.10 Evolución de la acetona en la fase líquida (Fracción vacía 0.60)

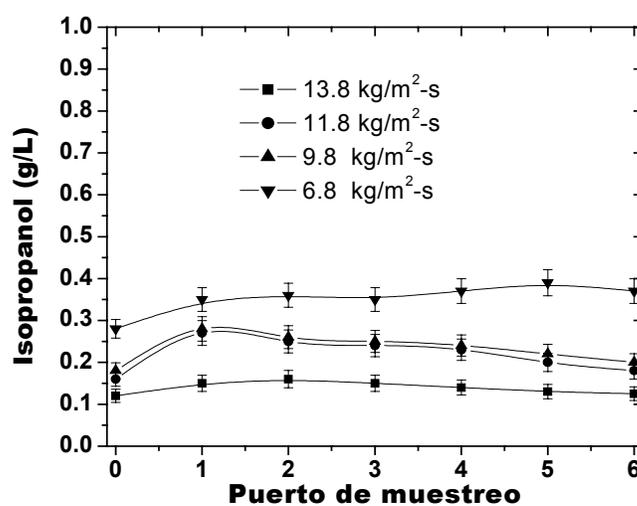


Figura 5.4.11 Evolución de Isopropanol en la fase líquida (Fracción vacía 0.60)

Sistema de naturaleza anaerobia

5.5 Etapa taponamiento ($\epsilon = 0.44$)

Esta etapa comprendió el crecimiento de la biopelícula hasta una fracción vacía de 0.44; ésta se obtuvo cuando la presión aumentó casi al doble del valor obtenido en la etapa intermedia 2 (fracción vacía 0.60). Es importante resaltar que en esta etapa de taponamiento, la biopelícula en la mayor parte era de color negro, aumentando de intensidad de arriba hacia abajo del BLE. También se observó que la fase líquida era muy oscura y desprendía vapores de putrefacción, acarreando una cantidad considerable de sólidos suspendidos, siendo mayor en los flujos más bajos de 9.8 y 6.8 kg/m²-s. Una vez obtenido un tercer estadio por inspección visual y por determinación de la caída de presión, se determinaron los parámetros hidrodinámicos y la tasa de consumo del isopropanol. El espacio disponible para cada módulo, se muestra en la Tabla 5.5.1

Tabal 5.5.1 Volumen disponible en cada módulo en la etapa de taponamiento ($\epsilon = 0.44$)

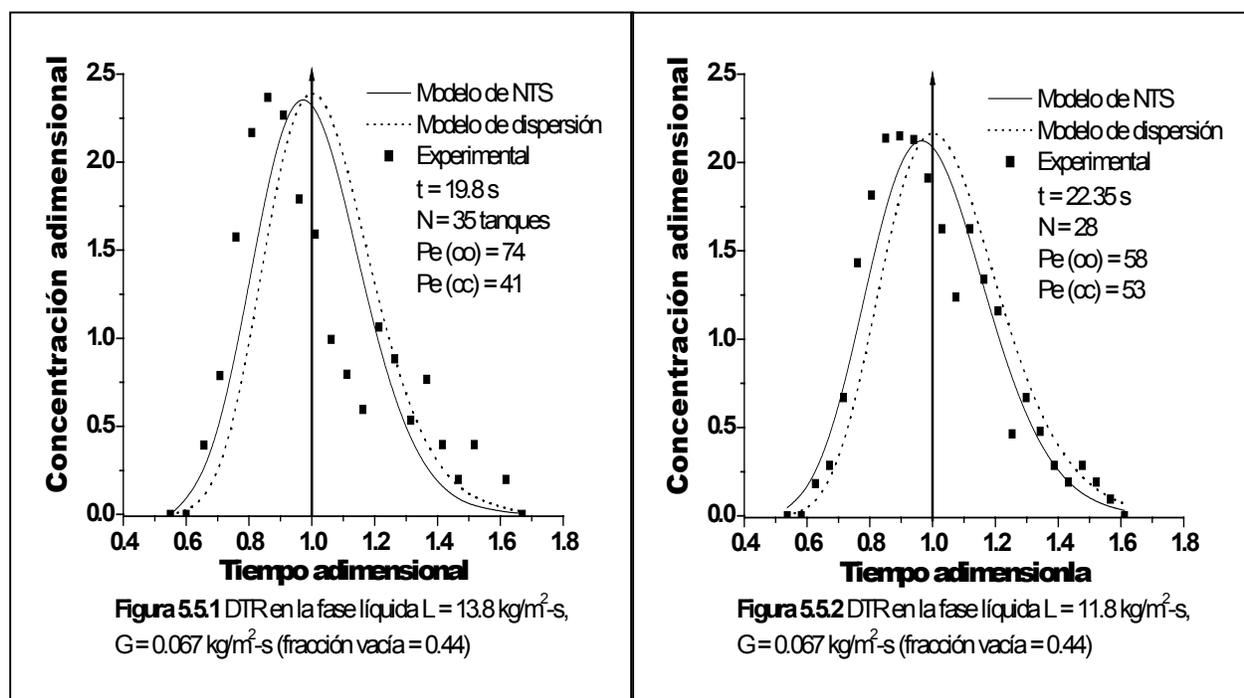
Módulo (% longitud de Reactor)	Volumen disponible [L]	Fracción vacía, ϵ_i , (respecto a c /módulo)	Fracción vacía, ϵ_{iR} (respecto al $V_{Reactor}$)
1 (25 %)	3.3	0.59	0.15
2 (50 %)	2.4	0.44	0.109
3 (75 %)	2.4	0.44	0.109
4 (100 %)	2.2	0.40	0.100
Fracción vacía promedio	0.44	0.46	0.117

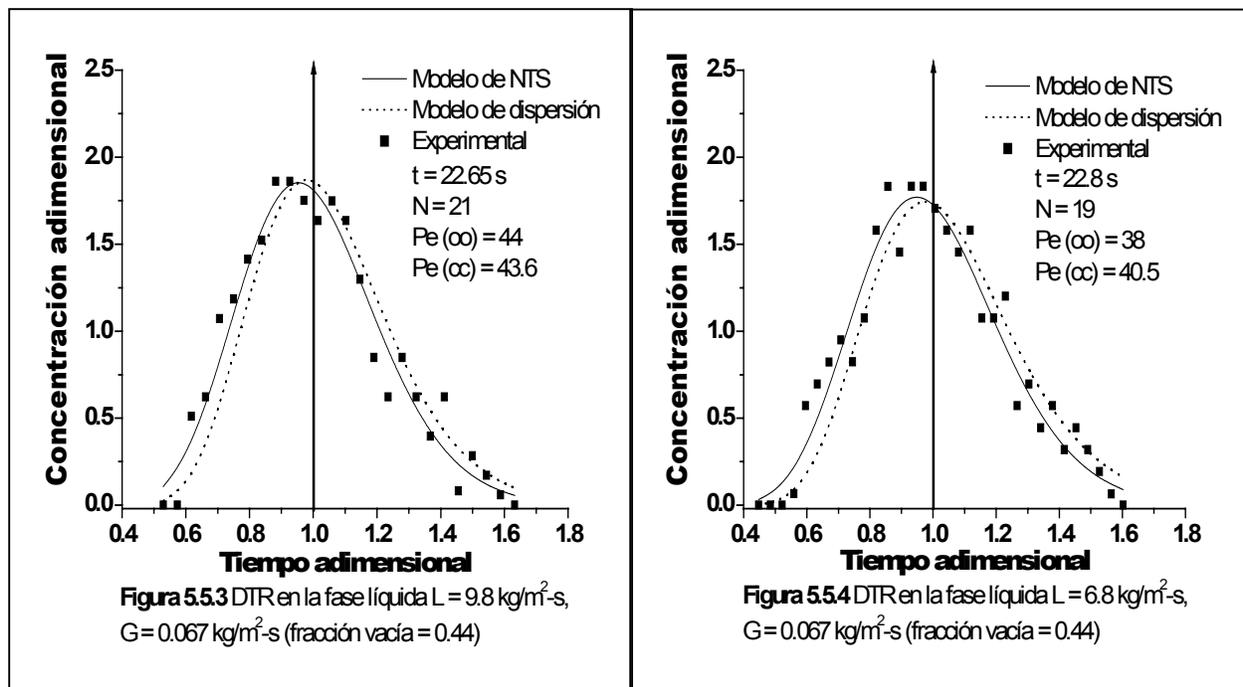
Para esta etapa el primer módulo no sufre un cambio considerable con respecto a la fracción vacía de la etapa anterior, se sigue manteniendo en una fracción vacía promedio de 0.60; en los módulos 2, 3 y 4 se reduce la fracción vacía en promedio hasta un 15 % del volumen total del BLE. Se observó que el líquido corría sobre el empaque de una forma muy irregular, en unas zonas se observaban chorros de líquido, en otras se formaban remolinos o rivuletes de líquido; en el recipiente de recirculación y en el fondo de la torre se generaba mucha espuma. Por otro lado, también se observó que en los últimos dos módulos y principalmente en el cuarto, la biopelícula tenía una consistencia de lodo y la mayoría presentaba un color muy oscuro. Por

último, el cuarto modulo estaba prácticamente ocupado por biopelícula, y de él se desprendían natas de biopelículas que se depositaban en el recipiente de recirculación.

5.5.1 Distribución de tiempos de residencia

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio sobre el comportamiento del patrón de flujo de la fase líquida para esta fracción vacía de lecho. En las figuras 5.5.1 a la 5.5.4 referentes a las curvas de DTR se puede observar que en los cuatro flujos de operación de la fase líquida existe fuerte recirculación interna del líquido, reflejada en la presencia de múltiples picos que van disminuyendo a ciertos intervalos de tiempo; también se observa la presencia de canalamiento y zonas muertas, indicando que existe un patrón de flujo muy lejos de lo ideal. Para los flujos de 13.8 y 11.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ se observa la presencia de zonas estancadas debido a que las curvas siguen cargándose hacia la izquierda; las curvas correspondientes a los flujos de 9.8 y 6.8 $\text{kg/m}^2\text{-s}$ sugieren que existe flujo paralelo o canalamiento, ya que en la parte superior de ambas curvas se forman dos picos, señal clara de la formación de flujo en paralelo o canalamiento. Para esta etapa ninguna de las curvas experimentales de DTR se ajusta a los modelos matemáticos empleados de N-tanques en serie o al modelo de dispersión; para obtener un mejor ajuste de las curvas de DTR se tendría que emplear otros modelos matemáticos que involucren más parámetros.





Para esta etapa en ninguno de los cuatro flujos de operación se recuperó el 100 % del trazador; para el flujo de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 78 % del trazador, para el de $11.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 58.0 %, para el de $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 53.6 % y, por último, para el de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se recuperó el 59.0.

5.5.2 Volumen de retención de líquido

En la Figura 5.5.5 presenta el comportamiento de los volúmenes de retención de líquido para los cuatro flujos de operación en la fase líquida. Se observa que los volúmenes de retención de líquido total, dinámico y estático siguen teniendo el comportamiento esperado. El valor promedio que se encontró para el volumen de retención estático, de los flujos de 13.8 , 11.8 , y $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ es de 0.032 , menor al de la etapa anterior, que fue de 0.048 . Para el flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ el valor sigue siendo semejante al de las etapas anteriores de 0.023 . Posiblemente la causa de que el VRL estático disminuya en los tres flujos altos, éste relacionado con la modificación que sufre la biopelícula al crecer su espesor. Deron y col (1998) reportan que en las etapas tempranas del crecimiento de las biopelículas estas son densas, posteriormente llegan a un punto en donde siguen creciendo pero la densidad de ellas va disminuyendo y las biopelículas pierden consistencia. Esto significa que posiblemente las biopelículas que se van generando en las

primeras etapas son densas y compactas, y tienen la capacidad de retener agua en su matriz, posteriormente empieza a disminuir su densidad y por consiguiente la compactación de la matriz, provocando que el VRL estático disminuya por que la matriz biopolimérica pierde la capacidad de retener el agua.

El volumen de retención de líquido total en promedio se mantiene entre 13.5 y 19.5 % del volumen inicial disponible, aumentando en promedio 1.5 % del volumen del BLE con respecto a la etapa anterior; el volumen de retención dinámico se encuentra entre 11.2 a 16.4 % del volumen inicial disponible, aumentando un 2.5 % del volumen del BLE con respecto a la etapa anterior.

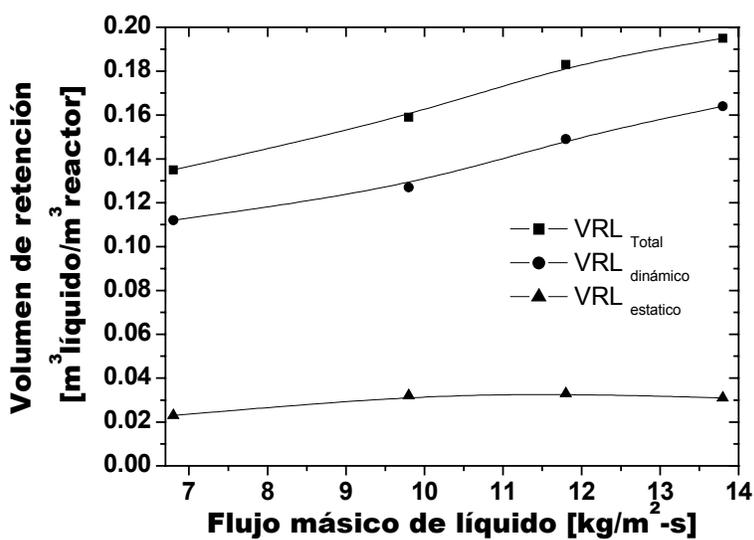


Figura 5.5.5 Volumen de retención de líquido total, dinámico y estático (fracción vacía 0.44)

5.5.3 Comportamiento de la presión

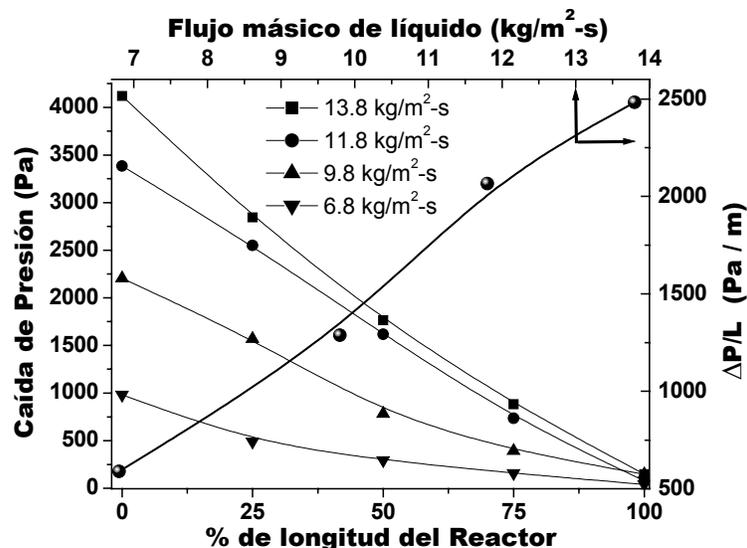


Figura 5.5.6 Comportamiento de la presión a lo largo del BLE y caída de presión por longitud de reactor (Fracción vacía = 0.6)

En la figura 5.5.6 se muestra la caída de presión a lo largo del biorreactor (ejes inferior e izquierdo) así como la caída de presión por longitud de reactor para cada flujo de operación (ejes superior y derecho). Se observa que la caída de presión a lo largo del BLE no tiene el mismo comportamiento que en las etapas anteriores. Conforme se avanza en la longitud del lecho, la caída de presión disminuye gradualmente pero, a diferencia de las otras etapas, en esta los perfiles de la caída de presión a lo largo del BLE disminuyen considerablemente de módulo a módulo y no como en las etapas anteriores que en los primeros módulos se obtenían las caídas de presión mayores y en los últimos módulos la disminución era muy suave. El comportamiento que presentan los perfiles de la caída de presión en ésta etapa, posiblemente estén asociados con la distribución de la fracción vacía del lecho en cada módulo; en las etapas anteriores la fracción vacía de módulo a módulo prácticamente tenían el mismo valor en cada uno, en las dos últimas etapas y, principalmente en esta última (0.6 y 0.44 de fracción vacía), la fracción vacía de los módulos 3 y 4 disminuyen considerablemente con respecto a los módulos 1 y 2. Por tal motivo la caída de presión en los módulos 3 y 4 no disminuyen suavemente como en las etapas anteriores.

Con respecto al perfil de la caída de presión por longitud del BLE los datos experimentales para esta etapa tienen un comportamiento tipo sigmoidal. Este comportamiento al parecer también tiene relación con la fracción ocupada del lecho. La fracción vacía inicial del lecho fue de 0.94; si sumamos la fracción ocupada por el empaque con biopelícula que es de 0.56 más el espacio ocupado por el volumen de retención de líquido total del flujo de $13.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ que es de 0.195, obtenemos una fracción ocupada de 0.755; entonces el espacio vacío disponible es de 0.245 el cual se ha reducido de manera considerable. Por lo tanto, al seguir ocupando el espacio disponible a las mismas condiciones de flujo hasta alcanzar la saturación del espacio, posiblemente el comportamiento de la caída de presión por longitud de reactor se incrementara hasta un valor donde prácticamente sea constante.

5.5.4 Evolución del sustrato

Para esta etapa se sigue incrementando el porcentaje de eliminación de la fuente de carbón pero, a diferencia de las otras etapas, en ésta la cantidad total de carbono que se alcanza a detectar en la fase gas es muy bajo con respecto al porcentaje de eliminación encontrado. Posiblemente, para estas condiciones de operación el metabolismo de la biopelícula ha cambiado hacia una ruta anaerobia, provocando que la fuente de carbono se transforme en otros subproductos de degradación parcial diferentes a los de la ruta aerobia; esto también se observó en los cromatogramas en donde aparecieron picos diferentes a los correspondientes del acetona, isopropanol y bióxido de carbono, además de que el BLE desprendía demasiados olores de putrefacción (H_2S) característico, de un sistema anaerobio orientado hacia la sulfato-reducción.

En la Tabla 5.5.2 se muestra la cuantificación de la remoción y mineralización de la carga de isopropanol en la fase gas con base en el átomo de carbono.

Tabla 5.5.2 Balance de materia en la fase gaseosa en base al carbono alimentado (fracción vacía = 0.60)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Carga de isopropanol →	170.2 g/m ³ -h	158.0 g/m ³ -h	148.8 g/m ³ -h	136.1 g/m ³ -h
Carbono (g/m ³ -h)				
Entrada (AIP)	102.13	94.82	89.28	81.66
Salida (AIP)	11.48	10.46	11.61	17.33
Acetona	4.20	3.72	3.20	3.50
CO ₂	3.52	3.18	1.27	1.0
Metano	9.10	10.50	11.82	15.0
Balance de C (%)	27.24	29.04	31.07	45.06
Mineralización (%)	3.45	3.35	1.42	1.22
Conversión (%)	88.76	88.97	87.00	78.78
$Y_{AC/AIP}$	0.04	0.04	0.04	0.05
$Y_{CO2/AIP}$	0.04	0.04	0.02	0.02
$Y_{CH4/AIP}$	0.10	0.12	0.15	0.23

En la Tabla 5.5.2 se observa que la capacidad de eliminación es independiente de la velocidad del flujo másico superficial del líquido, en general la capacidad de eliminación se encuentra en un promedio de 85.86 %. Con respecto a la cantidad de acetona se observa que conforme se disminuye el flujo del líquido ésta también disminuye. Para esta etapa la producción de CO₂ decrece drásticamente hasta valores prácticamente de cero, debido al menos a dos razones: la primera es la disminución del área superficial de contacto líquido-biopelícula, ocasionado por el engrosamiento de las biopelículas; esto provoca que el mojado no sea efectivo a pesar de que los valores del volumen de retención van aumentando; la segunda razón es consecuencia de lo anterior, el sistema contiene biopelículas demasiado gruesas que dificultan el suministro de nutrientes y O₂ a las capas más profundas y, por consiguiente, los microorganismos empiezan a morir y alimentarse entre ellos mismos en un ambiente limitado por O₂. Por estas razones se observa una considerable disminución en la producción de CO₂ y un aumento en la producción de metano. En esta etapa se observó con más claridad el desprendimiento de olores de putrefacción (sulfurosos) característicos de sistemas anaerobios. En la tabla se observa que la producción de metano se incrementa al disminuir el flujo del líquido, lo cual era de esperarse, ya que al disminuir el flujo del líquido hasta 6.8 kg/m²-s disminuye la eficiencia de mojado y provoca que el sistema se torne anaerobio.

En la Tabla 5.5.3 se muestran las concentraciones de las diversas especies analizadas en la fase líquida. Para esta etapa, tanto la concentración de isopropanol como la de acetona, se incrementan

en todos los flujos de operación con respecto a la etapa anterior. Por otro lado, en la tabla se observa que el balance de carbono para el flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ es mayor del 100 %, y la conversión es negativa, lo cual indica que el isopropanol se está acumulando en la fase líquida, por esta razón la conversión es negativa en esta flujo. También en la tabla se observa que la conversión del isopropanol depende del flujo del líquido, no así el rendimiento de la acetona, la cual no muestra una tendencia clara. Por último, la concentración de O_2 prácticamente se mantiene constante, cerca de la saturación.

Tabla 5.4.3 Balance de materia en la fase líquida en base a la concentración del carbono absorbido a la entrada del BLE, (fracción vacía = 0.60)

Flujo de líquido →	13.8 kg/m ² -s	11.8 kg/m ² -s	9.8 kg/m ² -s	6.8 kg/m ² -s
Gramos de Carbono /Litro				
Entrada (AIP)	0.16	0.43	0.48	0.26
Salida (AIP)	0.097	0.38	0.43	0.28
Acetona	0.005	0.011	0.009	0.01
Balance de C (%)	62.77	91.75	92.10	110.74
Conversión (%)	40.42	10.80	9.76	- 6.72
$Y_{AC/AIP}$	0.00013	0.0010	0.0009	0.0015
O_2 disuelto	6.5	6.65	6.5	6

A continuación presentaremos los perfiles de concentración a lo largo del BLE de las especies monitoreadas en la fase gas y en la líquida. En la Figura 5.5.7 se muestra el comportamiento del isopropanol en la fase gas a lo largo del BLE. Como se menciona en la etapa de arranque (fracción vacía de 0.86) la mayor transferencia de isopropanol se da del puerto cero al puerto uno correspondientes al espacio que se encuentra a la entrada del BLE y justo antes de que empiece el lecho empacado.

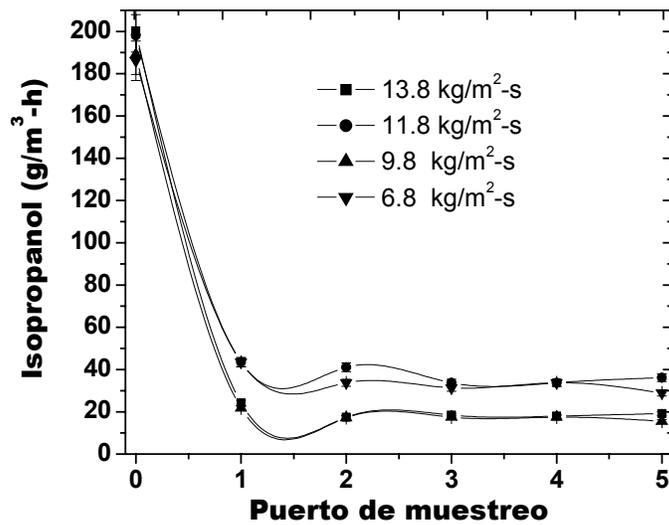


Figura 5.5.7 Evolución de Isopropanol en la fase gas (Fracción vacía 0.44)

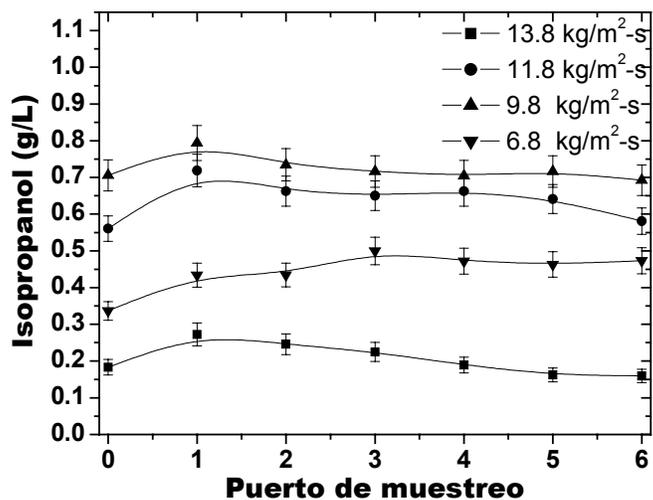


Figura 5.5.8 Evolución de Isopropanol en la fase líquida (Fracción vacía 0.44)

En la Figura 5.5.8 se muestran los perfiles de concentración de isopropanol en la fase líquida a lo largo del BLE. Se observa que la concentración de isopropanol no sigue una tendencia clara con respecto a la disminución del flujo del líquido; solamente para el flujo más alto se comporta como se esperaba con respecto a las etapas anteriores. Conforme se fue disminuyendo el flujo de líquido aparecieron más sólidos suspendidos y la fase líquida se tornó color café oscuro

desprendiendo vapores de putrefacción. Esto impidió que el cromatógrafo diera una buena resolución de los picos, a pesar de filtrar las muestras con membranas de celulosa y centrifugar las muestras a 5000 rpm por 10 minutos, los picos de los cromatogramas exhibían un largo coleo.

En la Figura 5.5.9 se presenta la concentración de acetona en la fase gas a lo largo del BLE.

En ella se observa que la producción disminuye a los valores reportados en la etapa de arranque del BLE y no existe una tendencia clara con respecto al flujo de la fase líquida.

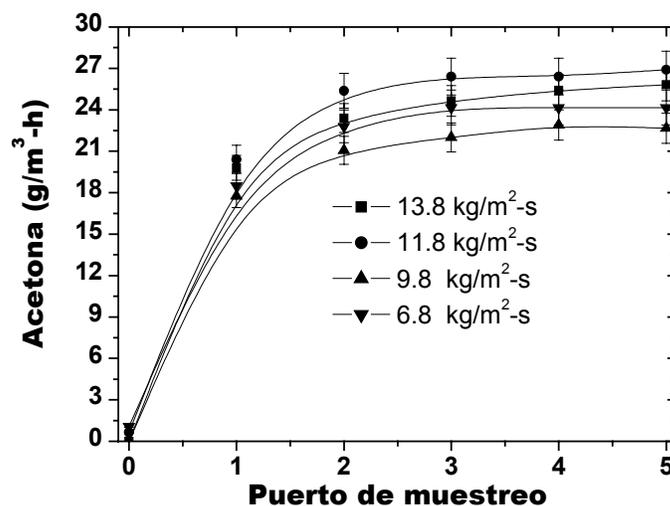


Figura 5.5.9 Evolución de acetona en la fase gas a lo largo del BLE (Fracción vacía 0.44)

En la Figura 5.5.10 se presenta el perfil de concentraciones de la acetona en la fase líquida. En esta etapa la concentración de acetona en la fase líquida, se vuelve a incrementar en todos los flujos con respecto a la etapa anterior, y el comportamiento del perfil de concentraciones es similar al de las etapas de las fracciones vacías de 0.86 y 0.7, a mayor flujo de líquido mayor concentración de acetona. Esto significa que a flujos altos el microorganismo degrada mayor cantidad de isopropanol transformándolo en acetona, y conforme se disminuye el flujo del líquido también disminuye la capacidad de degradación del microorganismo y la concentración de isopropanol aumenta y la de acetona disminuye.

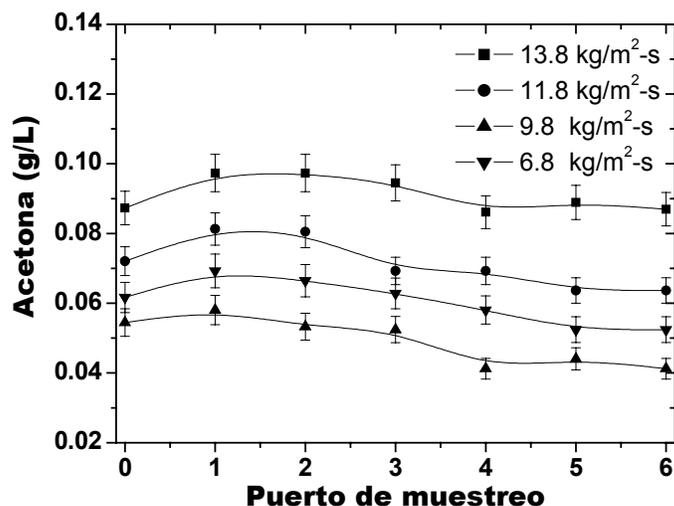


Figura 5.5.10 Evolución de la acetona en la fase líquida (Fracción vacía 0.44)

En la Figura 5.5.11 se presenta el comportamiento de la producción de CO₂ a lo largo del BLE. En ésta etapa se observa que la producción de CO₂ disminuye considerablemente respecto a las etapas anteriores conforme se disminuye el flujo del líquido; además, para los flujos de 9.8 y 6.8 Kg/m²-s los módulos correspondientes al 50, 75 y 100 % del reactor producen poco CO₂. A los flujos de 9.8 y 6.8 Kg/m²-s la biopelícula de los tres últimos módulos era totalmente negra en todas sus partes y el BLE desprendía olores de putrefacción.

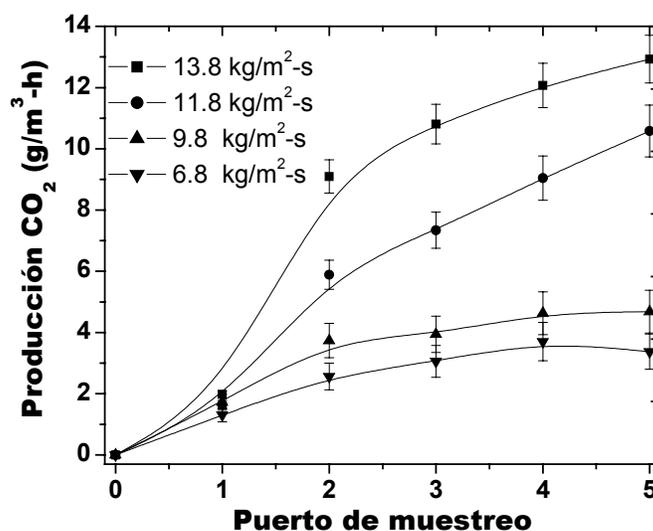


Figura 5.5.11 Evolución del bióxido de carbono en la fase gas (Fracción vacía 0.44)

En la Figura 5.5.12 se muestra el perfil de producción de metano a lo largo del BLE, en ella se observa que a menor flujo de líquido mayor producción de metano. Esta figura ayuda a reafirmar lo expuesto anteriormente, al disminuir el flujo del líquido existe menor eficiencia de mojado y por consiguiente el suministro de nutrientes hacia la biopelícula está limitado y la biopelícula se convierte en anaerobia por la limitación de O_2 . También se observa que en el puerto de muestreo uno, correspondiente al inicio del lecho empacado existe producción de metano, uno puede pensar que esto no es posible porque la corriente gaseosa de entrada no contiene metano, además en éste puerto apenas se inicia la degradación microbiana del isopropanol. Entonces este incremento de metano puede estar asociado a un fenómeno de desorción del metano que se encontraba disuelto en el líquido y se transfirió a la fase gas o, la otra opción es que exista un fenómeno de retromezclado a la entrada del lecho.

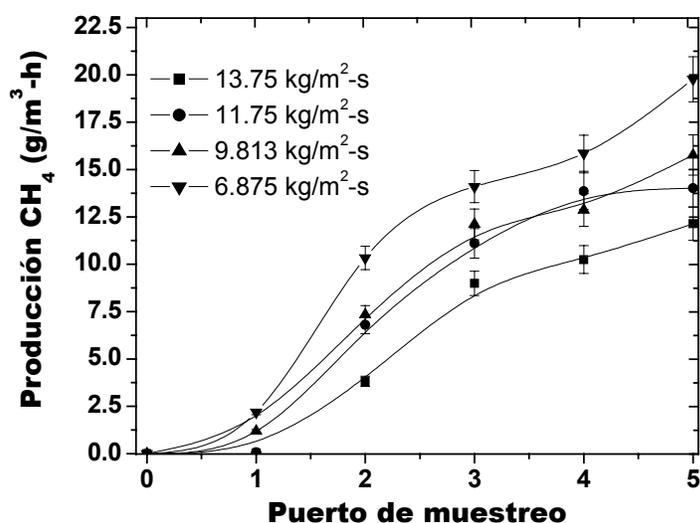


Figura 5.5.12 Evolución de metano en la fase gas (Fracción vacía 0.44)

5.6 Estudios sobre el consorcio microbiano

En esta sección se reportan los experimentos realizados para obtener los coeficientes de partición del isopropanol y la acetona en el medio de cultivo, la capacidad de eliminación del BLE en función de la carga y los estudios cinéticos de la tasa de consumo intrínseca del oxígeno disuelto por el microorganismo.

5.6.1 Determinación de los coeficientes de partición

En la Tabla 5.6.1 se muestran las cantidades de medio de cultivo, isopropanol y acetona que se utilizaron para determinar los coeficientes de partición del isopropanol y acetona, colocados en un matraz de vidrio con tapa serológica tipo semáforo para toma de muestra líquida y gaseosa.

Tabla 5.6.1 Cantidades utilizadas para determinar los coeficientes de partición.

Isopropanol μL	Acetona μL	Medio de Cultivo 20 mL	Espacio muerto mL
1	1	20	148.0
3	3	20	147.5
5	5	20	149.2
7	7	20	148.2
9	9	20	147.2

En la figuras 5.6.1 y 2 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados sobre los coeficientes de partición del isopropanol y la acetona en medio de cultivo líquido a 22 °C. Se observa que la acetona es más volátil que el isopropanol porque el valor de la pendiente es mayor en la curva de acetona. Este estudio ayudó a determinar las concentraciones de isopropanol y acetona en la fase líquida en los experimentos de microcosmos. También sirvió para determinar que tan cerca o alejados se encontraban las concentraciones de ambas especies del equilibrio de fases en las diferentes etapas de operación del BLE.

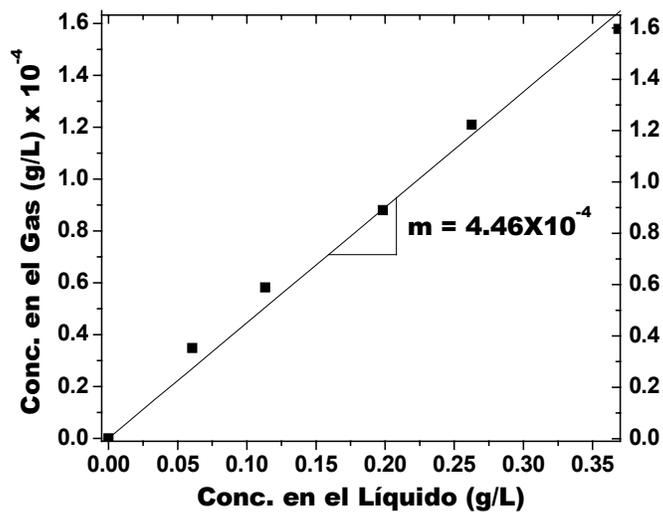


Figura 5.6.1 Coeficiente de partición del isopropanol a 22 ° C en medio de cultivo

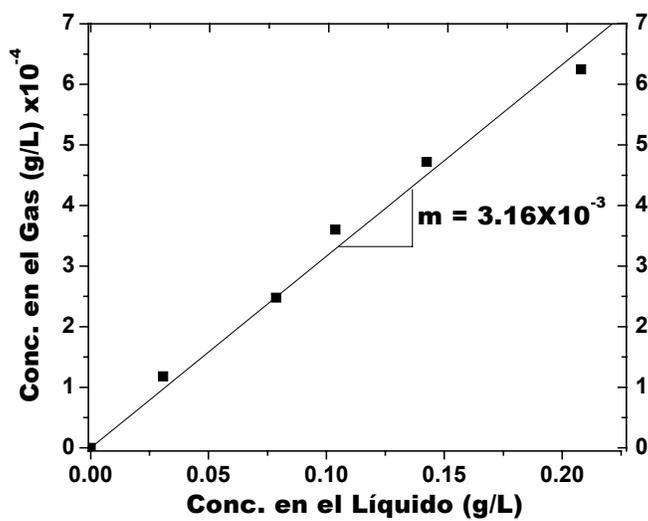


Figura 5.6.2 Coeficiente de partición de la acetona a 22 ° C en medio de cultivo

5.6.2 Capacidad máxima de eliminación contra carga de isopropanol del BLE

En una segunda inoculación del BLE a flujo de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$, se operó el biorreactor hasta una fracción vacía de aproximadamente de 0.6, en donde se realizaron estudios de la capacidad máxima de degradación del isopropanol, y posteriormente se estudió la operación del BLE en estado intermitente de la fase líquida y continua la fase gas (resultados no presentados en este trabajo). Se seleccionó la etapa de fracción vacía de 0.60 con un flujo de líquido de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ y para el gas de $0.067 \text{ kg/m}^2\text{-s}$, pues es en estas condiciones donde se obtuvo la máxima capacidad de mineralización y degradación del isopropanol. Para ello se varió la alimentación de isopropanol en el flujo principal de la corriente de aire provocando cambios en la carga de alimentación. Para conocer la capacidad de eliminación del BLE se monitoreó la concentración de isopropanol a la entrada y a la salida del BLE. En la Figura 5.6.3 se muestran los resultados obtenidos del experimento de capacidad de eliminación vs carga del isopropanol. En esta figura la línea con pendiente igual a la unidad corresponde a una capacidad de eliminación del 100 % de la carga que se suministra, la línea con puntos cuadrados corresponde a los datos experimentales, los cuales se alejan de la línea del 100 % de eliminación del isopropanol conforme se aumenta la carga.

En la Figura 5.6.3 se observa que para cargas relativamente bajas (hasta aproximadamente $80 \text{ g/m}^3\text{-h}$) la carga de isopropanol es eliminada por la biopelícula, conforme se aumenta la carga de isopropanol la capacidad de eliminación del BLE se aleja del 100 % hasta un valor máximo, posteriormente al seguir aumentando la carga de isopropanol la capacidad de eliminación del BLE disminuye porque la concentración de isopropanol comienza a ser inhibitoria (aprox. $190 \text{ g/m}^3\text{-h}$) para los microorganismos que conforman la biopelícula.

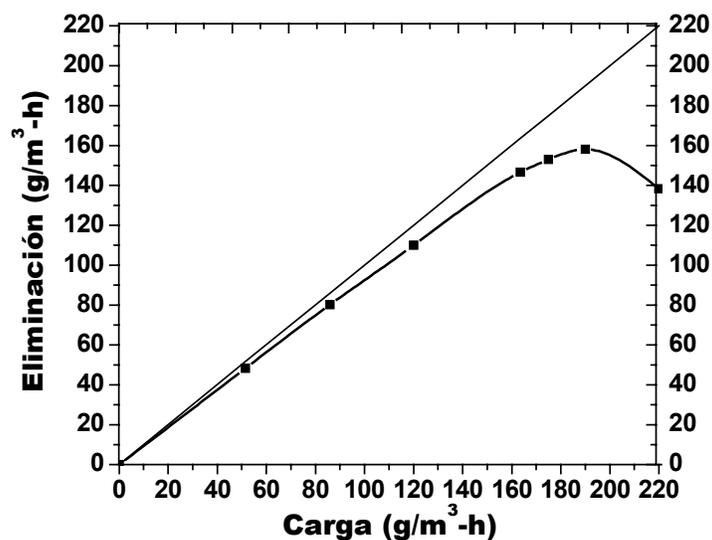


Fig. 5.6.3 Capacidad de eliminación vs carga de isopropanol a una fracción vacía de 0.60

En la Figura 5.6.4 se muestra el porcentaje de eliminación en función de la carga de isopropanol. En ella se observa que conforme se aumenta la carga de isopropanol el porcentaje de eliminación disminuye hasta el punto donde cae abruptamente, que corresponde al efecto inhibitorio del sustrato sobre los microorganismos que conforman la biopelícula.

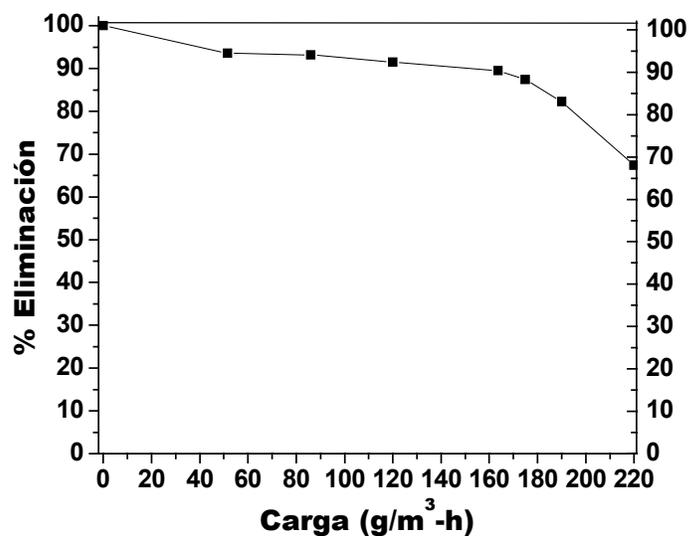


Fig. 5.6.4 Porcentaje de eliminación contra carga de isopropanol

5.6.3 Estudio de la velocidad de reacción intrínseca del consorcio microbiano

Para el estudio de la velocidad de reacción intrínseca del consorcio microbiano se realizaron experimentos de degradación aerobia a nivel laboratorio mediante la técnica de respirometría usando como sustrato el isopropanol. Se tomó una alícuota del medio líquido de recirculación y se propagó en un matraz a las mismas condiciones del medio de cultivo empleado en el BLE los resultados se muestran a continuación.

Capacidad máxima de consumo de O₂ (respirometría)

Para determinar la tasa intrínseca de consumo de oxígeno se utilizó la técnica de respirometría, la cual consistió en colocar en un microreactor de 1.5 ml de volumen, 0.2 ml de una solución concentrada de biomasa activa (0.2028 g de biomasa/L = 202.8 mg/L) y se fue aumentando la de isopropanol desde 0.02 hasta 0.016 ml hasta completar el volumen del microreactor con solución buffer saturada de O₂ disuelto. En la Tabla 5.61 se muestran las cantidades.

Tabla 5.6.1 Volúmenes empleados hasta completar 1.5 ml

Solución celular (mL)	Buffer (mL)	Isopropanol (mL)	Isopropanol (g/L)
0.2	1.300	0.000	0.00
0.2	1.298	0.002	0.92
0.2	1.296	0.004	1.84
0.2	1.294	0.006	2.76
0.2	1.292	0.008	3.68
0.2	1.290	0.010	4.60
0.2	1.288	0.012	5.5
0.2	1.286	0.014	7.46
0.2	1.284	0.016	8.53
0.2	1.280	0.02	10.66

En la Figura 5.6.5 se presentan los perfiles del % de consumo de O₂ disuelto, en el eje de las Y el porcentaje del consumo del O₂ disuelto en una escala de 100 equivalente al 100 %, en el eje de las abscisas el tiempo de corrida en la escala de minutos. En la Figura 5.6.5 se observa que para las primeras cinco concentraciones de isopropanol al parecer el consorcio microbiano aclimatado al consumo de isopropanol como la única fuente de carbón alcanza a degradar casi el 100 % del

isopropanol con el O_2 disuelto en el líquido del reactor casi a la misma velocidad. Para las últimas cuatro concentraciones de isopropanol el porcentaje de degradación empieza a disminuir, como también lo hace la velocidad de consumo del O_2 disuelto. Por último, el perfil del consumo del O_2 disuelto con color negro (la curva más baja) corresponde a la respiración endógena del microorganismo que se tendrá que restar a cada perfil de consumo de O_2 en presencia de isopropanol.

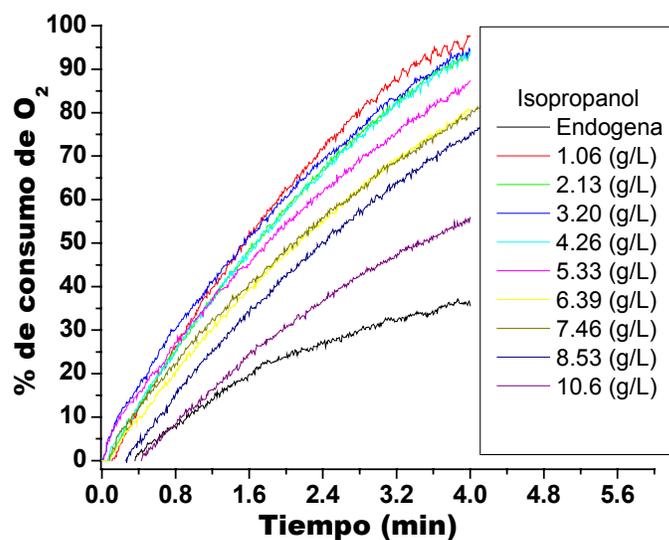


Figura 5.6.5 Perfiles del consumo de O_2 disuelto en medio de cultivo a diferentes concentraciones de isopropanol 22 ° C

Para encontrar la tasa de consumo de O_2 máxima del consorcio microbiano, los perfiles se ajustaron al modelo matemático de Gompertz (apéndice A.1). Los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 5.6.2

Tabla 5.6.2 valores de los parámetros del modelo de Gompertz

Isopropanol [g/L]	α	β	κ	$V_{max\ i}$	$V_{max\ netas}$
0.00	37.26	1.01	1.00	13.70	0.0
1.06	101.6	1.23	0.87	33.4	19.7
2.13	102.4	1.20	0.84	31.7	18
3.20	103.1	1.15	0.83	31.5	17.8
4.26	102.1	1.27	0.80	30.05	16.35
5.33	96.4	1.37	0.80	28.4	14.7
6.40	89.2	1.37	0.76	25.0	11.3
7.46	91.8	1.47	0.69	23.3	9.6
8.53	88.5	1.60	0.67	21.82	8.12
10.66	60.9	1.60	0.80	17.92	4.2

Para encontrar las velocidades de consumo máximas de oxígeno para cada concentración de isopropanol se utilizó la siguiente expresión (el desarrollo de tal expresión se muestra en el apéndice A.1) $V_{\max} = \alpha * \kappa * 0.368$. A cada una de las velocidades se le resta la velocidad de consumo correspondiente a la respiración endógena (sin isopropanol). Los resultados se muestran en la figura 5.6.6

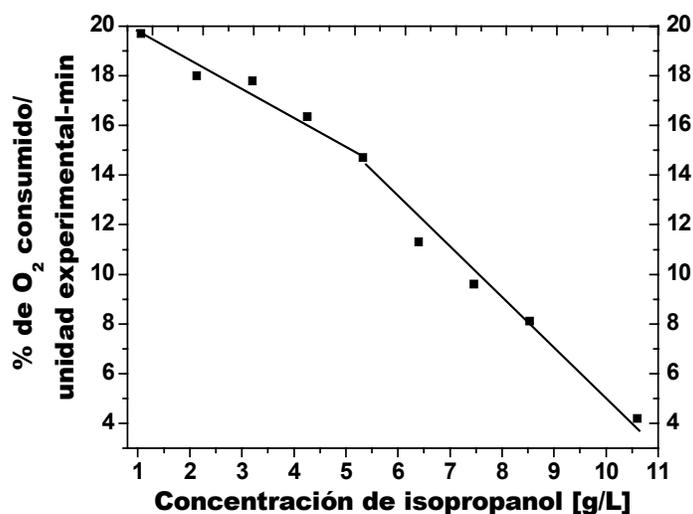


Figura 5.6.6 velocidad de consumo de O₂ disuelto en medio de cultivo a 22 ° C

En la Figura 5.6.6 se observa que, conforme se aumenta la concentración de isopropanol en el microreactor, la velocidad del consumo de oxígeno disminuye en forma lineal hasta un valor de 5.5 g/L de isopropanol, Apartir de esta concentración existe un cambio en la pendiente de la velocidad de consumo del O₂ disuelto, lo que significa que en una solución saturada de oxígeno la concentración máxima que el microorganismo puede oxidar sin limitación de O₂ es 5.5 g/L de isopropanol a una velocidad de 14.7 % de O₂ disuelto/unidad⁵ experimental-min; para conocer la cantidad en masa del O₂ primero dividimos la tasa de consumo de O₂ entre 100 % para normalizar el resultado, posteriormente multiplicamos el resultado por el factor de ajuste de 8.58 para encontrara los µg de O₂ que se consumen por unidad de tiempo. Este factor de ajuste toma en cuenta el valor de saturación de O₂ en agua destilada a una atmósfera de presión a 0 °C con respecto al valor de la presión atmosférica de la ciudad de México a 22 °C.

⁵ Unidad experimental equivale al volumen del microreactor, valor de 1.5 mL.

$$\left(\frac{5.48 \mu\text{L O}_2}{1 \text{ mL}}\right)\left(\frac{1.43 \mu\text{g/mL}}{1 \mu\text{L/mL}}\right)\left(\frac{1.5 \text{ mL}}{1 \text{ real}}\right)\left(\frac{273 \text{ K}}{293 \text{ K}}\right)\left(\frac{0.79 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right) = 8.58 \mu\text{g de O}_2$$

Por lo tanto el valor es:

$$\left(\frac{14.7 \% \text{ O}_2}{\text{U. Exp} - \text{min}}\right)\left(\frac{1}{100 \%}\right)(8.58 \mu\text{g de O}_2) = 1.261 \frac{\mu\text{g de O}_2}{\text{min}}$$

Si deseamos conocer la velocidad específica de consumo de O₂ disuelto del microorganismo dividimos este valor entre la cantidad de biomasa al resultado es el siguiente:

$$\left(\frac{1.261 \mu\text{g O}_2}{\text{min}}\right)\left(\frac{1}{202.8 \text{ mg de proteína}}\right)\left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h.}}\right) = 0.373 \frac{\mu\text{g O}_2}{\text{mg} - \text{h}}$$

CAPITULO 6

DISCUSION

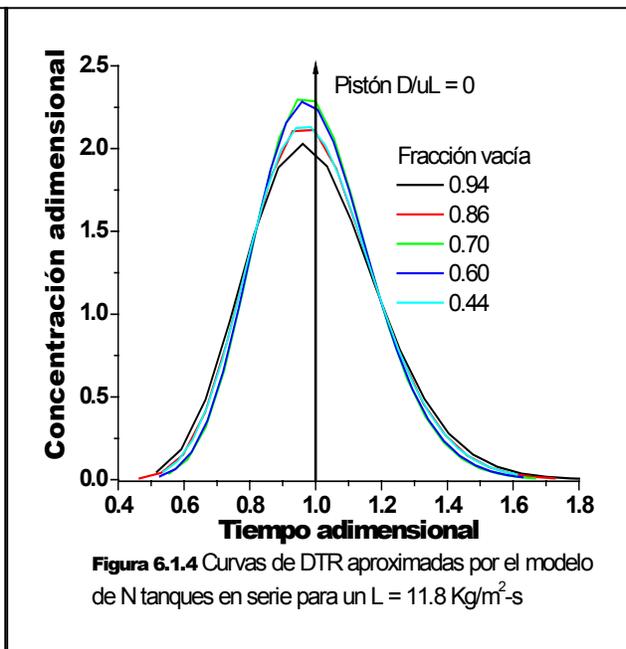
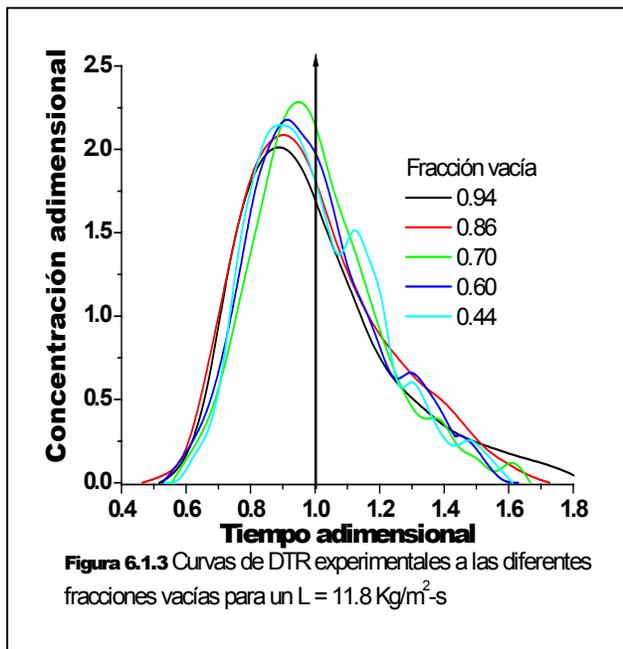
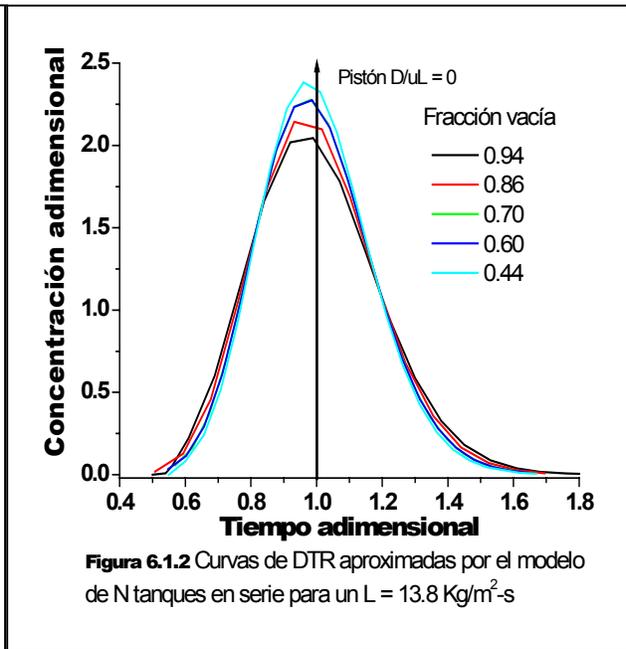
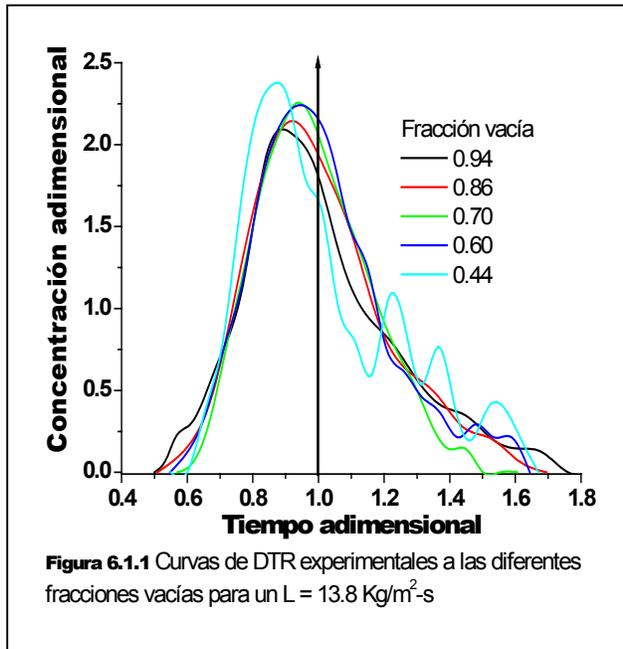
El propósito de este capítulo es analizar los resultados del estudio hidrodinámico del BLE en flujo co-corriente descendente conforme disminuyó la fracción vacía del lecho debido al crecimiento de la biomasa.

Siendo el flujo de líquido el principal medio de transporte del contaminante entre las fases fluidas y la biopelícula, por consiguiente tiene una relación directa con la capacidad de eliminación del contaminante. Sin embargo existen pocos estudios que soporten esta suposición. Por otro lado, el efecto de las variables hidrodinámicas de las fases que determinan las condiciones ambientales a las que están expuestos los microorganismos aun no han sido exploradas en los BLE.

En el presente capítulo se analiza el efecto de la velocidad másica superficial del líquido sobre la naturaleza del mezclado de las fases móviles, los volúmenes de retención de líquido y la caída de presión, como principales variables de interacción con la capacidad de eliminación del BLE.

6.1 Distribución de tiempos de residencia en función del flujo del líquido.

En las siguientes figuras de la 6.1.1 hasta la 8, se muestra el comportamiento de las curvas de DTR en función del flujo del líquido para todas las fracciones vacías, así como el comportamiento del modelo de N tanques en serie que fue el que mejor aproximó las curvas experimentales de DTR.



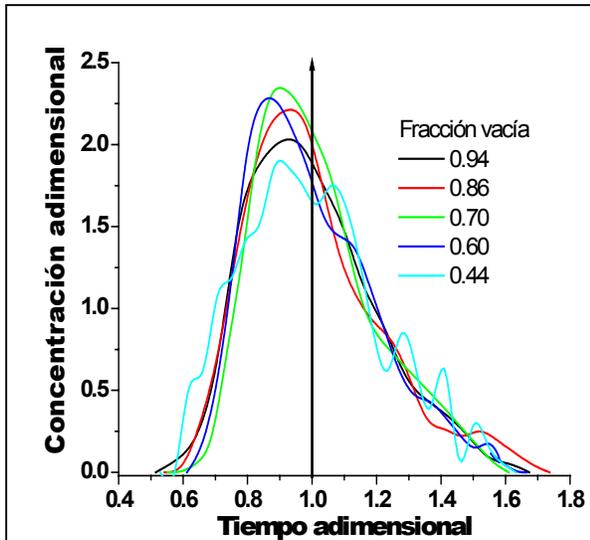


Figura 6.1.5 Curvas de DTR experimentales a las diferentes fracciones vacías para un $L = 9.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$

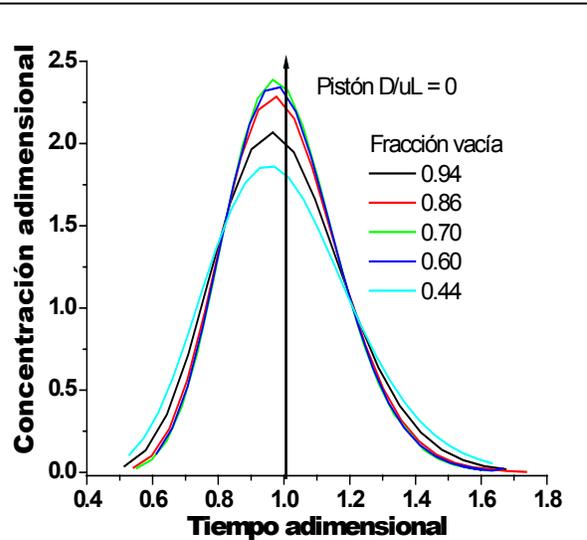


Figura 6.1.6 Curvas de DTR aproximadas por el modelo de N tanques en serie para un $L = 9.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$

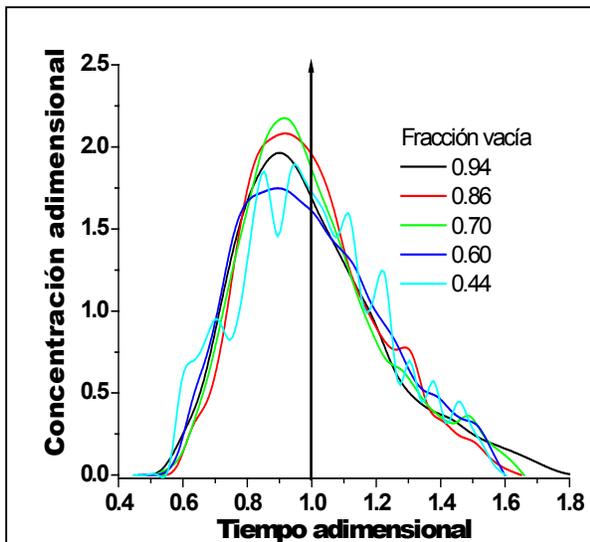


Figura 6.1.7 Curvas de DTR experimentales a las diferentes fracciones vacías para un $L = 6.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$

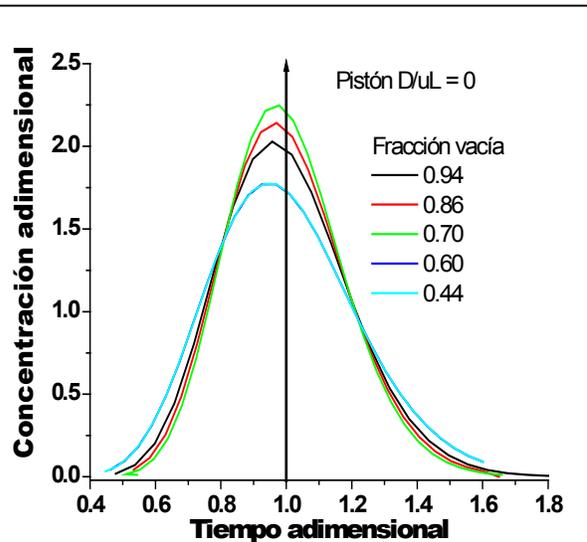


Figura 6.1.8 Curvas de DTR aproximadas por el modelo de N tanques en serie para un $L = 6.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$

Se iniciara el análisis de resultados partiendo de las curvas de DTR experimentales. En la etapa de empaque limpio el BLE tenía una fracción vacía muy grande y la relación de diámetro de empaque a diámetro columna fue de $1/6$ ($d_{Emp}/d_{Col} = 1/6 = 0.166$). De acuerdo con la teoría de columnas empacadas para absorción, se recomienda que el diámetro de empaque nominal debe ser de $1/8$ a $1/10$ con respecto al diámetro de columna para evitar un marcado efecto de pared, y una pobre distribución de gas y líquido sobre el área de sección transversal de la columna

(Seader y Henley, 1998). En el BLE tenemos una relación menor de 1/8, esto es, el diámetro nominal del empaque debió ser entre 1/2" y 3/4" en vez de 1", para evitar la mala distribución del flujo del líquido en las etapas tempranas. Este efecto negativo en el patrón de flujo de la fase líquida, se reflejó en las curvas de DTR para empaque limpio, en donde se observó una ligera asimetría y un marcado coleo, consecuencia de un estancamiento o retraso del flujo; el cual de alguna manera no es favorable para el rendimiento del biorreactor. La formación de la biopelícula y su crecimiento tuvo un efecto positivo, al corregir el patrón de flujo de la fase líquida; como se puede observar en las curvas de DTR para las diferentes fracciones vacías de lecho. Por ejemplo, para el flujo de 13.8 kg/m²-s, se observa que conforme se reduce la fracción vacía del lecho, las curvas de DTR se ensanchan, se tornan más simétricas, se reduce el coleo y las alturas aumentan siguiendo una tendencia hacia flujo pistón (menor dispersión). Sin embargo, cuando la fracción vacía alcanza el valor de 0.44 el patrón de flujo se descompone. Para el flujo de 11.8 kg/m²-s, se observa que las curvas de DTR se descompone después de la fracción vacía de 0.70, y a partir de la fracción vacía de 0.60 las curvas muestran canalamiento y recirculación interna (curva asimétrica cargada hacia el lado izquierdo y jorobas en la cola). Para el flujo de 9.8 kg/m²-s, se observa que la curva de DTR entre las fracciones vacías de 0.70 y 0.60 muestra un incremento en su altura y desplazamiento hacia la izquierda indicando un aumento en su canalamiento y a partir de la fracción vacía de 0.60 aparece recirculación interna. Por último, para el flujo de líquido de 6.8 kg/m²-s, la curva de DTR se descompone a partir de las fracciones vacías entre 0.86 y 0.70.

Con el empaque limpio se observó un considerable efecto de pared, en el flujo del líquido en los cuatro módulos (desplazamiento de los elementos de fluido por las paredes del biorreactor). Esto se puede observar en el coleo y la asimetría de las curvas de la figuras 6.1.1, 3, 5 y 7, para la fracción vacía de 0.94 (curvas de color negro), la terminación de la rama derecha de las curvas de DTR, finalizan aproximadamente en 1.8 en el eje del tiempo adimensional y la asimetría se desplaza hacia el lado izquierdo del valor central. Esto podría estar relacionado con dos causas principalmente: la primera como ya se mencionó anteriormente, se debe a la relación diámetro de columna con respecto al diámetro de empaque, la segunda se le atribuye a las características geométricas de los anillos que se utilizaron como material de empaque. Los anillos "Pall" son de geometría "abierta"; proporcionando una fracción vacía grande; cuando aparece la mala

distribución del flujo este empaque no tienen la propiedad de corregir o de redistribuir homogéneamente los elementos del fluido dentro del lecho. Aunque existían redistribuidores del líquido en cada módulo dentro del BLE para corregir la distribución del líquido entre módulo y módulo, al entrar en contacto nuevamente los elementos del líquido con el material de empaque se volvían a abrir hacia las paredes.

Cuando se inoculó el BLE, la biopelícula se desarrolló primero sobre las paredes del biorreactor; esto tuvo un efecto positivo sobre el patrón de flujo, porque el efecto de pared inicialmente observado decreció notablemente; posteriormente, apareció biopelícula sobre los empaques, lo cual fue cerrando los espacios vacíos y disminuyendo el canalamiento, provocando así que la distribución de los elementos de fluido fuera más homogénea. Esto se puede corroborar en la tabla 6.1.2, con los valores de la varianza adimensional así como el coeficiente de dispersión (D/uL), para la fracción vacía de 0.86 estos valores disminuyen con respecto a los encontrados en la fracción vacía de 0.94 (empaque limpio) para todos los flujos. Al seguir creciendo la biopelícula, llegó un momento en que los espacios vacíos del lecho se cierran fuertemente, y dificultan el paso del líquido, provocando que nuevamente aumente la dispersión en el sistema, y las curvas de DTR experimentales empiecen a mostrar gran desviación de patrón de flujo.

También se observa que la descomposición del patrón de flujo, no se da a la misma fracción vacía de lecho para todos los flujos máxicos de líquido. Esto significa que la velocidad del flujo de líquido, también juega un papel importante en el patrón de flujo. Por ejemplo, para el flujo de $13.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ (Figura 6.1.1) la mala distribución de los elementos de fluido aparece nuevamente en la fracción vacía de 0.44, cuando el biorreactor se encontraba en la etapa de taponamiento; para el flujo de 11.8 y $9.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ (Figuras 6.1.3 y 5) el patrón de flujo comienza a descomponerse entre las fracciones vacías de 0.7 y 0.6. Por último, para el flujo de $6.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ (Figura 6.1.7) la descomposición del patrón de flujo ocurre en la fracción vacía de 0.7. Esto se evidencia con los valores del número adimensional de dispersión, en la tabla 6.1.2 se muestra que para los flujos de líquido de 13.8 , 11.8 y $9.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$, los valores más bajos de este número adimensional se encontraron en la fracción vacía de 0.7, y para el flujo de $6.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ se dio en la fracción vacía de 0.86.

Por consiguiente, al aumentar la velocidad del flujo másico del líquido se aumenta la turbulencia del líquido, y el esfuerzo de corte líquido-biopelícula, provocando que disminuya la dispersión del patrón de flujo.

Respecto a las figuras 6.1.2, 4, 6 y 8 referentes al comportamiento del modelo matemático de N-tanques en serie (NTS), que fue el que mejor aproximó las curvas de DTR experimentales. Se considera que la causa principal de que el modelo de NTS aproxime mejor las curvas de DTR, es que entre cada modulo se colocó un redistribuidor con inclinación de 12° hacia el centro y con orificios de $\frac{1}{2}$ " en el centro hasta un $\frac{1}{4}$ " conforme crece el diámetro. Estos redistribuidores concentraban y mezclaban los elementos de fluido del líquido entre módulo y módulo en forma de chorros de aproximadamente de 3 cm. de diámetro. Por otro lado, se observa en las curvas que conforme se va reduciendo la fracción vacía del lecho las curvas de DTR tienden a aumentar su altura y hacerse más simétricas; posteriormente disminuye su altura y la asimetría aumenta. La diferencia de asimetría que presentan las curvas del modelo NTS con respecto a las curvas experimentales es muy poca. Esto se puede observar si se localiza en ambas curvas el punto donde se encuentran las alturas máximas con respecto al centro del eje del tiempo adimensional (valor de 1); en las curvas del modelo de NTS las alturas máximas se localizan muy cercas al valor de 1, entre 1 y 0.965, mientras que para las curvas experimentales en ninguno de los casos la altura máxima se encuentra en 1 sino entre 0.9 y 0.95. Esto implica, de alguna manera cualitativa qué tanto el modelo de NTS representa el patrón de flujo de la fase líquida. Para tener una descripción más clara en el sentido cuantitativo del patrón de flujo, a continuación se presentan los valores calculados de algunos parámetros descriptivos de la magnitud del mezclado así como de la dispersión de los elementos de fluido en el BLE.

En las tablas 6.1.1, 2 y 3 se presentan los valores del tiempo de residencia promedio y la varianza de la curva de DTR, calculados numéricamente a partir de las curvas DTR; por medio del método de los momentos (apéndice A2), así como los valores de los parámetros encontrados para aproximar las curvas experimentales por medio de los modelos matemáticos, N-tanques en serie y el modelo de dispersión (parámetro N y número de Peclet, apéndice A.3 y A.4, respectivamente).

Tabla 6.1.1. Tiempo promedio de residencia, varianza y % de recuperación de trazador, calculados por medio del método de los momentos.

Parámetro →		$t_{\text{promedio}} [s]$				Varianza (σ^2) [s^2]				% Recuperación de trazador			
Flujo →		$L_1 [kg/m^2 \cdot s]$				$L_1 [kg/m^2 \cdot s]$				$L_1 [kg/m^2 \cdot s]$			
⁶ Etapa ↓	ϵ ↓	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8	13.8	11.8	9.8	6.8
1	0.96	16.72	15.53	13.53	12.5	14.20	10.80	9.90	5.75	100	100	100	100
2	0.86	20.60	18.43	14.96	12.90	16.46	13.58	10.74	6.90	100	100	100	100
3	0.70	23.50	21.30	18.00	17.70	24.83	14.82	11.74	10.44	100	90.1	73.0	67.0
4	0.60	23.76	21.47	20.80	18.50	26.84	17.70	17.40	13.36	100	98.0	68.0	70.1
5	0.44	26.88	22.65	22.35	19.80	31.66	23.04	18.51	18.63	78.0	58.0	53.6	59.0

Observando las columnas del tiempo promedio, se deduce que los elementos de fluido dentro del biorreactor permanecen más tiempo conforme la velocidad de flujo disminuye. Al arranque del BLE los elementos de fluido pueden pasar con libertad, debido a que el espacio vacío es grande; conforme crece la biopelícula la fracción vacía del lecho se va reduciendo, y esto provoca que los elementos del fluido se vayan frenando por las interacción con el material de empaque, provocando que el fluido aumente su tiempo de residencia dentro del biorreactor. De acuerdo a lo reportado en la literatura para el régimen de flujo escurrido, esto es cierto por que el tiempo de residencia promedio es el resultado de un balance de fuerzas motrices y de resistencias. La fuerza motriz del flujo de gas es la caída de presión, mientras que la fuerza motriz del líquido es esencialmente la fuerza gravitacional. Las resistencias están dadas por el esfuerzo de corte del lado del líquido-biopelícula y por fuerzas inerciales, causadas por sucesivas aceleraciones y/o desaceleraciones de los fluidos, causando fluctuaciones en el campo de velocidades locales. En el régimen de flujo escurrido el patrón de flujo está dominado por el esfuerzo de corte entre la interfase líquido-biopelícula y fuerzas de capilaridad. Además, en el caso de partículas porosas un incremento en el tiempo promedio, puede ser causado por la transferencia de masa dentro de las partículas porosas, cuando la concentración en el seno del fluido es alta y escapa hacia concentraciones bajas (I. Iliuta y C. Thyrio, 1996).

Con respecto a las columnas de los valores de la varianza dimensional, se observa que conforme se disminuyen la fracción vacía y el flujo del líquido, este parámetro tiende a aumentar, esto significa que la dispersión de los elementos de fluido dentro del BLE aumenta, lo que provoca

⁶ Etapa 1 = empaque limpio; etapa 2 = arranque; etapa 3 = intermedia 1; etapa 4 = intermedia 2, etapa 5 = taponamiento

que los datos se alejen cada vez más del valor medio. Las curvas de DTR experimentales a empaque limpio son más angostas, pero con cierta asimetría; conforme la fracción vacía fue disminuyendo, las curvas de DTR experimentales se ensanchan, pero a la vez se hacen más simétricas con respecto al valor central, hasta el punto en donde nuevamente se vuelven a descomponer. Esto se comprueba con mayor claridad al observar el comportamiento de las curvas de DTR del modelo de NTS, en donde se observa que las curvas tienden a incrementar su altura y son más simétricas conforme la fracción vacía se va reduciendo, posteriormente vuelven a caer. El comportamiento observado de las curvas de DTR, se debe principalmente al aumento de las interacciones de los elementos de fluido con el material de empaque (soporte-biopelícula-líquido estático), provocando que las curvas de DTR se ensanchen conforme los elementos de fluido recorren el lecho empacado, pero sin que exista una disgregación o malformación del pulso original de trazador. Por esta razón el retraso o estancamiento de los elementos de fluido observado a empaque limpio disminuye al aparecer la biomasa.

En las columnas del porcentaje de recuperación de trazador, se confirma con mayor claridad como las curvas de DTR se ven afectadas, por un lado, por la disminución de la fracción vacía del lecho debido al crecimiento de la biomasa y, por el otro, por la disminución de la velocidad del flujo del líquido, ya que la recuperación de la masa del trazador no es del 100 % después de un cierto intervalo de operación del BLE.

La causa principal de que las curvas de DTR se modifiquen, es por que se observó que al ir creciendo la biopelícula en el lecho también se generó una acumulación de fase líquida, debido a la formación de biopelícula en forma de telas que generan bolsas de líquido (dinámicas y estáticas), provocando que exista transferencia de masa del trazador hacia éstas, y a la inversa, de las bolsas de agua hacia la corriente principal del flujo del líquido (curvas demasiado asimétricas y deformes con colas jorobadas), así como la posibilidad de que exista transferencia de masa del trazador hacia la biopelícula.

De acuerdo con las aproximaciones obtenidas de las curvas de DTR por medio de los modelos, se observó que el modelo de NTS aproximó adecuadamente las curvas de DTR; por otro lado el modelo de dispersión con condición de frontera abierto-abierto para dispersión considerable no es

adecuado para aproximar las curvas de DTR; a la vez también se utilizó el modelo de dispersión con condición de frontera cerrado-cerrado, pero no se generaron gráficas por que no obtuvimos una solución analítica o numérica en particular para nuestras condiciones de operación. De acuerdo con lo reportado en la literatura, cuando una curva de DTR presenta asimetría el modelo de dispersión para pequeña dispersión no es apropiado porque este modelo genera curvas de DTR simétricas. Por tal motivo y de acuerdo con las observaciones realizadas sabemos que en nuestro BLE realmente tenemos condiciones de frontera cerrado-cerrado, puesto que a la entrada y salida del BLE el perfil del flujo del líquido es pistón y dentro del BLE se genera la dispersión de los elementos de fluido, por tal motivo consideramos que el modelo más apropiado para conocer la magnitud de la dispersión es por medio del modelo de dispersión con condición de frontera cerrado-cerrado. Para esto fue necesario calcular la varianza, así como el numero adimensional que caracteriza la dispersión y a partir de este numero determinamos el coeficiente de dispersión longitudinal; a continuación en la tabla 6.1.2 se muestran los valores.

Tabla 6.1.2 Varianza adimensional, grupo adimensional de dispersión longitudinal y coeficiente de dispersión longitudinal, calculados por el método propuesto por van der Laan (1958) para reactores con C.F cerrado-cerrado.

Parámetro →		Varianza σ_{θ}^2				D/uL				D X 10 ⁴ (m ² /s)			
Flujo →		L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]			
Etapa ↓	ε ↓	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8
1	0.96	0.050	0.045	0.054	0.041	0.026	0.023	0.028	0.021	3.0	3.8	5.5	5.3
2	0.86	0.039	0.040	0.048	0.041	0.020	0.020	0.025	0.020	2.5	3.7	5.4	5.6
3	0.70	0.045	0.033	0.036	0.033	0.023	0.017	0.018	0.017	3.6	3.7	4.8	5.7
4	0.60	0.047	0.038	0.039	0.039	0.024	0.018	0.020	0.020	4.4	4.7	6.3	7.8
5	0.44	0.044	0.045	0.037	0.047	0.023	0.023	0.019	0.024	5.7	8.2	8.1	1.3

La expresión empleada para conocer la varianza adimensional y a partir de ésta el valor del grupo adimensional de la dispersión y el coeficiente de dispersión longitudinal es la siguiente

(van der Laan., 1958):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{t^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 [1 - e^{-uL/D}] \quad (6.1)$$

Primero, de la curva de DTR experimental se calculó el tiempo promedio de residencia y la varianza (valores reportados en la tabla 6.1.1). A partir de estos datos se calculó la varianza adimensional que es la que nos permitió obtener el valor del grupo adimensional de la dispersión

por medio de prueba y error (se evaluó el lado derecho hasta que el valor fue igual al del lado izquierdo) Por último, de este número se despejó el coeficiente de dispersión “D” utilizando las velocidades y fracciones vacías correspondientes para cada etapa y flujo de líquido.

De la tabla anterior se deducen los siguientes puntos: Para el flujo de $6.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ la curva de DTR que genera la varianza, el grupo adimensional y el coeficiente de dispersión más pequeños es en la fracción vacía de 0.86, por arriba o por de bajo de esta fracción vacía la dispersión es mayor y el comportamiento del patrón de flujo siempre se alejara de la idealidad; Para el flujo de 9.8, 11.8 y $13.8 \text{ Kg/m}^2\text{-s}$ las curvas de DTR que generan los valores más pequeños de la σ_θ^2 , $\left(\frac{D}{uL}\right)$ y D se encuentran en las fracción vacías de 0.7. Con estos valores se puede comprobar lo mencionado en párrafos anteriores; por un lado conforme la fracción vacía se fue reduciendo el comportamiento del patrón de flujo mejora considerablemente, hasta un punto en donde el crecimiento excesivo de biopelícula vuelve a distorsionar y malformar las curvas de DTR, y por el otro al disminuir la velocidad de flujo de alimentación de la fase líquida, el intervalo de fracción vacía en el cual se obtiene un mejoramiento de las curvas de DTR es más pequeño.

Por último se mencionará que de acuerdo con las graficas de DTR reportadas por Levenspiel (2002), el grupo adimensional D/uL que representa la dispersión del fluido, puede tener ciertos valores característicos:

$D/uL \rightarrow 0$ Dispersión despreciable, por lo tanto flujo pistón

$D/uL \rightarrow \infty$ Dispersión grande, por lo tanto totalmente mezclado

$D/uL < 0.01$ Pequeña Dispersión

$D/uL > 0.01$ Considerable Dispersión

Los valores del grupo adimensional se encuentran en un orden de magnitud de mediana dispersión ($\frac{D}{uL} \cong 0.025$), por tal motivo ni el modelo de N- tanques en serie o el de dispersión en la condición de frontera abierto-abierto fueron capaces de aproximar de manera precisa las curvas experimentales; este ultimo comentario se analizará y discutirá mas adelante con los datos reportados en la tabla 6.1.3.

En la tabla 6.1.3 se presentan los valores de los parámetros de N tanques en serie y el número de Peclet (condición de frontera abierto-abierto y cerrado-cerrado) que se obtuvieron en los modelos matemáticos, del patrón de flujo para aproximar las curvas de DTR experimentales.

Tabla 6.1.3 Valores numéricos de tanques, Peclet para la condición de frontera abierto-abierto y cerrado-cerrado

Parámetro →		N tanques				Pe _(o-o)				Pe _(c-c)			
Flujo →		L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]			
Etapa ↓	ε ↓	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8
1	0.96	25	27	27	29	52	55	55	60	38.46	43.48	36.00	47.5
2	0.86	28	32	28	30	57	65	58	61	50.25	50.00	40.70	48.48
3	0.70	30	35	33	32	60	70	69	65	43.48	60.24	55.55	58.82
4	0.60	19	34	32	32	40	70	66	65	41.66	55.55	50.00	50.00
5	0.44	19	21	28	35	38	44	58	74	40.50	43.48	52.63	41.66

Se ha reportado que los modelos de NTS y de dispersión se pueden emplear indistintamente cuando la dispersión no es muy grande; el modelo de dispersión tiene la ventaja de que en todas las correlaciones para flujo se utiliza este modelo. Por otro lado el modelo de NTS es simple, y puede ser usado en cualquier cinética y se puede extender sin mucha dificultad a cualquier arreglo de compartimientos, con o sin recirculación (Levenspiel, 1999) Sin embargo, necesitamos preguntarnos qué tan exacto sería el resultado de usar el modelo de tanques en serie en comparación con el que se obtiene con el modelo de dispersión. Ambos modelos son equivalentes cuando el número de Peclet-Bodestein esta relacionado con el número de tanques en serie, N, por la ecuación

$$B_o = 2(N - 1) \tag{6.2}$$

$$N = \frac{B_o}{2} + 1$$

También se puede determinar el número de tanques en serie a partir del inverso de la varianza adimensional por medio de la siguiente expresión:

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} \tag{6.3}$$

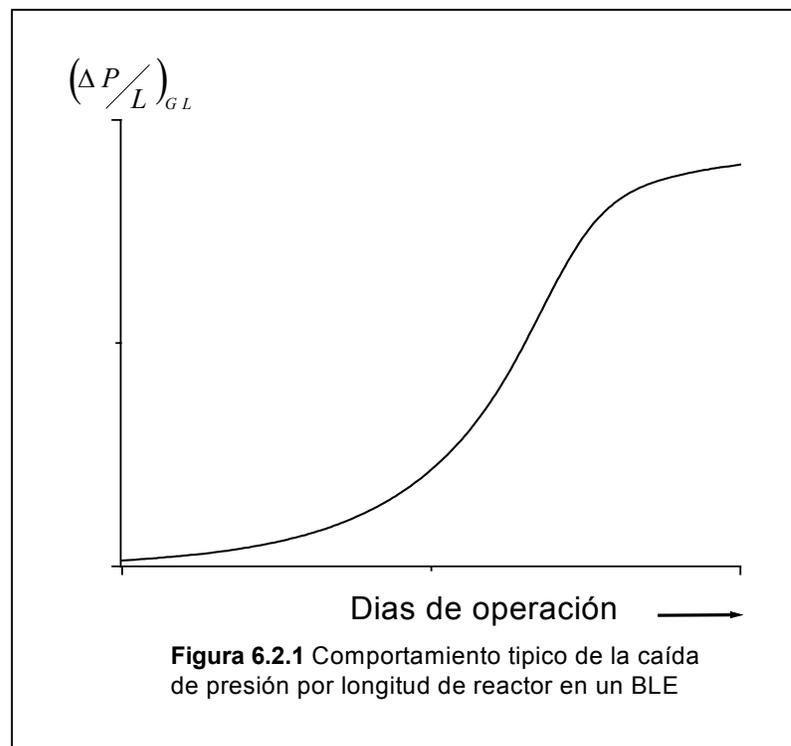
Si se realizan estos cálculos se encuentra que solamente se cumple lo estipulado en las ecuaciones 6.2 y 6.3 para los flujos de 13.8, 11.8 y 9.8 Kg/m²-s en la fracción vacía de 0.7 y para el flujo de

6.8 Kg/m²-s para la fracción vacía de 0.86, con un margen de error promedio de 9.5 %. Esto significa que solamente para la fracción vacía de 0.7 y 0.86 correspondientes a los flujos mencionados anteriormente, se puede emplear indistintamente el modelo de NTS o el de dispersión y se obtendrían casi los mismos resultados. Para las demás fracciones vacías con los correspondientes flujos se tendría que emplear el modelo de dispersión con condición de cerrado-cerrado para representar adecuadamente el comportamiento del patrón de flujo dentro de BLE.

Con respecto a la fracción vacía de 0.60 donde se obtuvo la máxima producción de CO₂ para los flujos de 13.8, 11.8 y 9.8 Kg/m²-s, se encuentra que si se implementan los modelos indistintamente se obtendría un error del 17.0 % (en base a la diferencia de valores encontrados con la expresión 6.2 o 6.3).

6.2 Caída de presión por longitud del reactor $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ en función de la velocidad del líquido

Durante las mediciones de la caída de presión en el BLE, se observó que este parámetro está íntimamente vinculado al régimen del flujo (flujos másicos superficiales de gas y líquido) y a la cantidad de biomasa presente en el BLE (fracción vacía). Se ha reportado que la evolución de la caída de presión está muy ligada al crecimiento de la biomasa, que causa la reducción de la fracción vacía del lecho y en consecuencia la reducción de los tiempos de operación (Laurenzis y col., 1998; Deront y col., 1998; Auria y col., 1993) Por otro lado, la caída de presión también afecta a los volúmenes de retención de las fases fluidas y a la magnitud del transporte de sustratos y otros nutrientes. Un comportamiento típico de la caída de presión en un BLE como función del tiempo se muestra en la figura 6.2.1.



La caída de presión se mantiene esencialmente constante sobre un periodo inicial donde las correlaciones empíricas y semiempíricas dan buenos resultados. Después de un cierto tiempo de operación el incremento de la caída de presión es muy rápido por el desarrollo y acumulación de

la biopelícula en el lecho. En la figura 6.2.1 se pueden observar cuatro etapas características de la caída de presión en un BLE. Un periodo de fase lag, que puede ser explicado por el hecho de que la medida de la caída de presión, no es lo suficientemente sensitiva para pequeñas variaciones en la rugosidad de la superficie de los empaques, debido al crecimiento de la biopelícula (etapa arranque). El periodo de la fase lag es seguido por un significativo incremento de la caída de presión. Esta fase corresponde a un inicio de crecimiento de la biopelícula tipo exponencial (etapa intermedia 1); en la tercera etapa durante el crecimiento exponencial, el espacio intersticial disminuye gradualmente y por consiguiente la caída de presión sigue aumentando muy rápido (etapa intermedia 2). Por último, se observa una fase donde la caída de presión se mantiene aparentemente constante, que corresponde a la etapa taponamiento.

En la Figura 6.2.2 se muestran los perfiles de la caída de presión por longitud de reactor; en el eje izquierdo se tienen unidades de Pa/m, mientras que en el lado opuesto se representa la misma cantidad pero en unidades de mm H₂O/m. En dicha gráfica se exhibe claramente como conforme el flujo másico del líquido aumenta y la fracción vacía del lecho se va reduciendo debido al crecimiento de la biopelícula, el parámetro $(\Delta P/\Delta L)_{LG}$ tiende a incrementarse, primero de una manera suave para las fracciones vacías de 0.96, 0.86 y 0.70, y posteriormente para la fracción vacía de 0.6 y 0.44 el aumento de dicho parámetro se da de una manera abrupta.

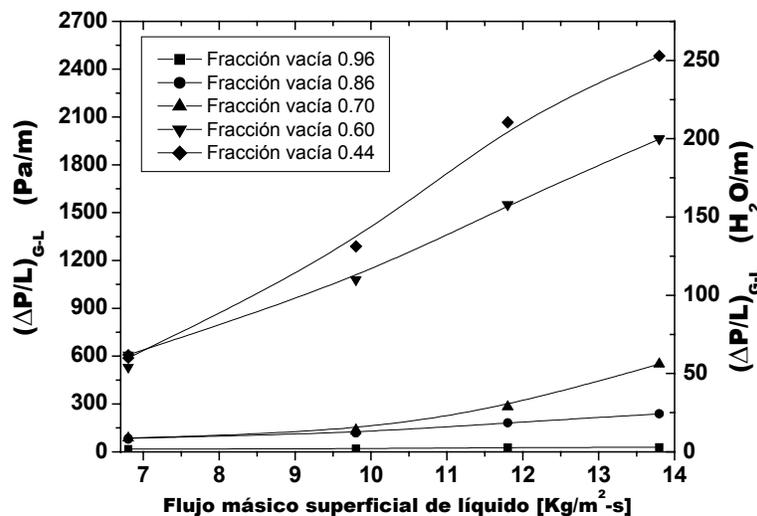


Figura 6.2.2 Caída de presión por longitud de reactor en dos fases; eje izquierdo en Pascales/m, lado derecho en mm H₂O/m.

Es de importancia tratar de predecir el comportamiento de dicho parámetro para poder diseñar de mejor manera el BLE. A continuación se presentarán algunas de las correlaciones empíricas y semiempíricas que se han utilizado para predecir el comportamiento de la caída de presión en los reactores químicos de lecho escurrido (RLE) y se emplearán para tratar de aproximar el comportamiento de la caída de presión por longitud de reactor del BLE.

Una manera de predecir el gradiente de la presión cuando las dos fases fluidas están corriendo, es por medio de conocer el gradiente de presión de cada fase individual (δ_G y δ_L) empleando la ecuación de Ergun (1952); posteriormente, se suman los efectos individuales de ambas fases para estimar la caída de presión cuando las dos fases están corriendo.

$$\delta = \frac{150(1-\varepsilon_B)^2}{\varepsilon_B^3} \frac{u\mu}{d_p} + \frac{1.75(1-\varepsilon_B)}{\varepsilon_B^3} \frac{u^2\rho}{d_p} \quad (6.4)$$

En la ecuación anterior el primer término del lado derecho representa la caída de presión debido a la carga de viscosidad, y el segundo término representa la caída de presión debido a la energía cinética; para flujos laminares, el primer término se hace despreciable.

Una vez calculados los gradientes de presión para cada fase individual, se puede seguir el procedimiento propuesto por Lockhart y Martinelli (1949) para el flujo de dos fases. Las correlaciones están en términos de un parámetro χ , el cual se define como:

$$\chi = \left(\frac{\delta_L}{\delta_G} \right)^{0.5} \quad (6.5)$$

Larkins et al (1961) propusieron la siguiente correlación para δ_{GL}

$$\log \frac{\delta_{GL}}{\delta_G + \delta_L} = \frac{0.416}{0.666 + (\log \chi)^2} \quad \text{para } 0.05 < \chi < 30 \quad (6.6)$$

Sato et al (1973) propusieron la siguiente correlación para δ_{GL}

$$\log \frac{\delta_{GL}}{\delta_G + \delta_L} = \frac{0.70}{1 + (\log(\chi/1.2))^2} \quad \text{para } 0.1 < \chi < 20 \quad (6.7)$$

Midoux et al (1976) propusieron la siguiente correlación para sistemas no espumantes

$$\left(\frac{\delta_{GL}}{\delta_L} \right)^{0.5} = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1.14}{\chi^{0.54}} \quad \text{para } 0.1 < \chi < 80 \quad (6.8)$$

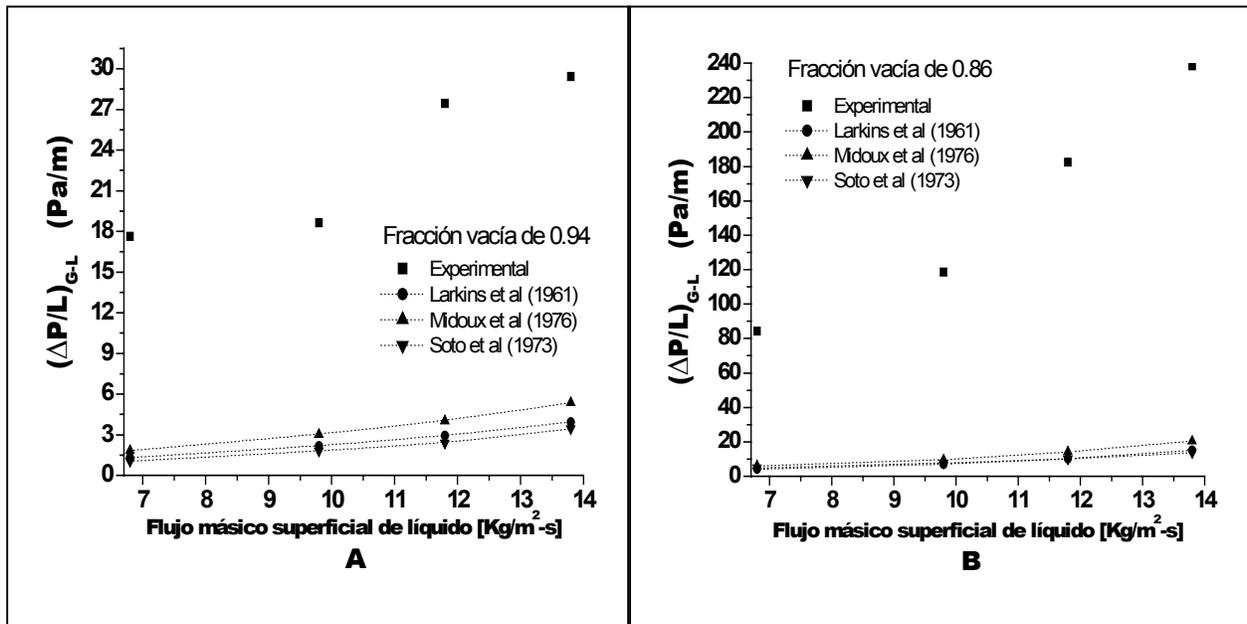
En las figuras 6.2.3 A, B, C, D y E se presentan los perfiles obtenidos a partir de las correlaciones expuestas anteriormente. En ellas se emplearon las modificaciones pertinentes del diámetro de partícula y las velocidades de las fases fluidas de acuerdo a la disminución de la fracción vacía del lecho.

$$u = Q/A_t * \varepsilon_B \quad d_p = 0.0254 + L_{bp} \quad (6.9)$$

Donde L_{bp} corresponde al espesor de biopelícula que se desarrollo en cada fracción vacía estudiada, la expresión fue propuesta por Deron y col (1998)

$$L_{bp} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{a_s} \quad (6.10)$$

Donde ε_0 y ε corresponden a la fracción vacía inicial y final para cada etapa, respectivamente; a_s equivale al área específica de empaque; para el anillo “Pall” que se empleó en este trabajo el valor es de $206 \text{ m}^2/\text{m}^3$.



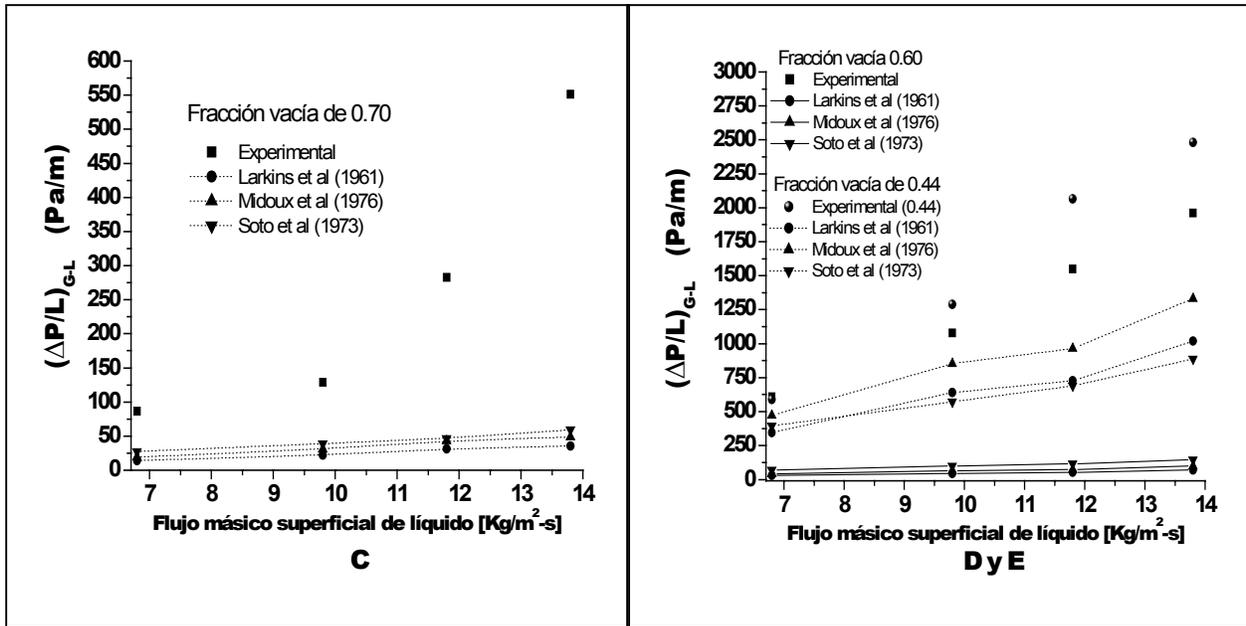


Figura 6.2.3 Aproximación de los perfiles de la caída de presión por longitud de reactor en base a la ecuación de Ergun y al parámetro de Lockhart y Martinelli.

Se observa claramente que las correlaciones en base a la ecuación de Ergun y al parámetro de Lockhart y Martinelli no aproximan el comportamiento de la caída de presión por longitud de reactor en ninguna de las etapas.

Hutton y Leung (1974) propusieron una correlación teórica para estimar la caída de presión para un sistema gas-líquido y un empaque dado bajo condiciones de lecho escurrido, suponiendo que el gradiente de presión es solo función de la velocidad de flujo de gas y el volumen de retención de líquido (VRL).

$$(\Delta P/\Delta Z)_{LG} = \Delta P/\Delta Z(h_{oL}, G_G) \tag{6.10}$$

El efecto de la velocidad de líquido sobre $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ se toma en cuenta en el efecto del volumen de retención del líquido. La forma de la ecuación anterior es muy similar a la ecuación de Ergun. Para flujo a través de un lecho empacado se utiliza el espacio efectivo disponible para el flujo de gas definido como $(1-c-h_{oL}-k)$, donde c es fracción ocupada por sólido, h_{oL} es el volumen de retención de líquido por unidad de volumen de reactor, y k es el volumen muerto efectivo por unidad de volumen de reactor (en ocasiones considerado como cero). La ecuación para $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ que ellos obtienen es la siguiente:

$$(\Delta P/\Delta Z)_{LG} = \left[\frac{8.5\mu_G a_s^2 G_G}{\rho_G} + \frac{a_s G_G^2}{\rho_G} \left(\frac{\mu_G a_s}{G_G} \right)^{0.1} \right] \frac{1}{(1-c-h_{oL})^3} \quad (6.11)$$

Aquí se supone que el VRL sólo depende de la velocidad del flujo de líquido U_{oL} y del gradiente de presión en la columna. Esto es: $h_{oL} = h_{oL}(U_{oL}, (\Delta P/\Delta Z)_{LG})$. Para números altos de Reynolds en el llamado régimen de inercia gravitacional, el análisis de Buchanan (1967), Hutton y Leugn (1974) y Hutton y col (1974) (citados en Shah, 1979) proporcionan la siguiente relación

$$U_{oL} = \frac{h_{oL}}{S^1} d_s^{1/2} \left[g + \frac{1}{\rho_L} \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{LG} \right]^{1/2} \quad (6.12)$$

Donde S^1 es el factor de forma y d_s es la longitud característica del empaque. La combinación de las ecuaciones 6.11 y 6.12 proporcionan la solución completa para $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ como una función de las variables independientes del sistema. Los valores que se desprenden de esta correlación no aproximan ni en lo mínimo a nuestros valores, ni siquiera en empaque limpio, por esta razón no presentamos las graficas obtenidas.

Turpin y Huntington (1967) aproximaron los gradientes de presión por medio de la siguiente correlación.

$$\ln f_{LG} = \ln \left[\frac{(\Delta P/\Delta Z)_{LG} d_e g_c}{2\rho_G U_{oG}^2} \right] = 7.96 - 1.34(\ln \bar{Z}) + 0.0021(\ln \bar{Z})^2 + 0.0078(\ln \bar{Z})^3 \quad (6.13)$$

$$\text{donde: } 0.2 \leq \bar{Z} \leq 500 \quad \bar{Z} = \frac{(d_p G_G / \mu_G)^{1.167}}{(d_p G_L / \mu_L)^{0.767}} \quad d_e = (2/3)d_p (\varepsilon/(1-\varepsilon)) \quad (6.14)$$

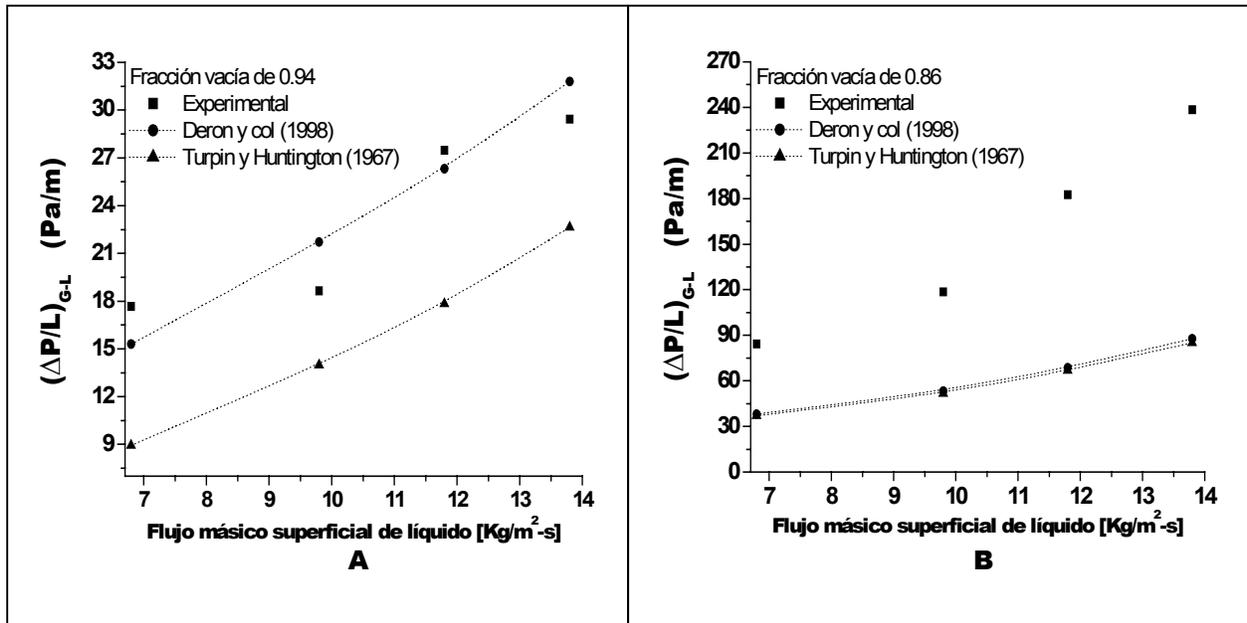
En estas ecuaciones G_G y G_L son los flujos máscicos superficiales del gas y líquido; respectivamente, y d_e es el diámetro equivalente, d_p es el diámetro de partícula, μ_G y μ_L son las viscosidades del gas y del líquido. Las predicciones encontradas al tratar de aproximar nuestros datos con la correlación anterior se muestran en la Figura 6.2.4, junto con las predicciones realizadas con el modelo de Deron y col (1998), quienes con base en la correlación de Turpin y col (1967) propusieron una nueva correlación que toma en cuenta los cambios del espesor de la biopelícula. Este método ha sido usado por Kim y Chang (1986) y Auria y col. (1995) para diferentes sistemas. Ambos grupos estudiaron la caída de presión del fluido monofásico por la

ecuación de Ergun (1952) a través de un lecho fijo. Ellos proponen que la evolución de la caída de presión esta ligada al crecimiento de la biomasa, por que se reduce la fracción vacía del lecho.

En los BLE se encuentran fluyendo gas y líquido simultáneamente, por lo que las expresiones de Ergun no son apropiadas para nuestro caso. La ecuación propuesta por Deron y col (1998) relaciona la caída de presión, los números de Reynolds de la fase gas y de la líquida, y el diámetro equivalente de la partícula:

$$\ln \left[\frac{(\Delta P / \Delta L) d_e}{2V_{SG}^2 \rho_G} \right] = 7.849 - 1.669 \left[\frac{\text{Re}_G^{1.167}}{\text{Re}_L^{0.767}} \right] \quad d_e = \frac{2}{3} d_p \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (6.15)$$

donde utilizan la ecuación (6.9) para estimar el crecimiento del espesor de la biopelícula en función de la fracción vacía del lecho. Los resultados se presentan en la siguiente Figura 6.2.4 (A, B, C, D y E).



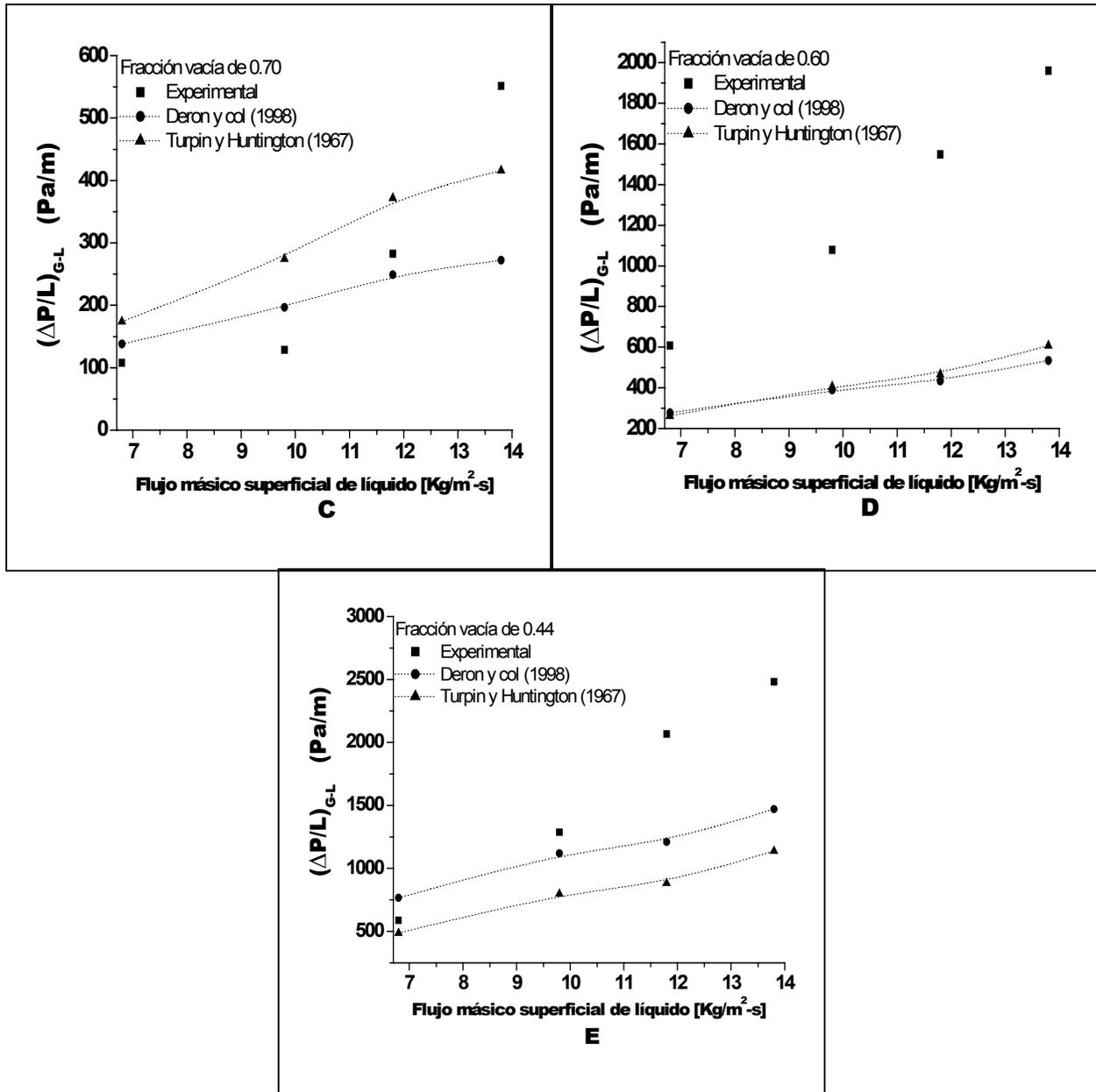


Figura 6.2.4 A, B, C, D y E. Aproximación de los perfiles de la caída de presión por longitud de reactor en base a la ecuación de Turpin y col. (1967).

Como puede observarse en las figuras 6.2.4 las dos correlaciones aproximan parcialmente los datos experimentales a empaque limpio, conforme se va desarrollando la biopelícula ambos modelos dejan de predecir el comportamiento de la caída de presión y es más marcado cuando se trata de predecir la etapa intermedia 2 y taponamiento, en donde el crecimiento de la biopelícula es de forma exponencial.

Recientemente, algunos investigadores han realizado trabajos en reactores de lecho escurrido y han reportado varias correlaciones y modelos que se establecen sobre las bases de datos a presión atmosférica (Hassseni y col., 1987; Ellman y col., 1988, 1990; Wammes y Westerterp, 1991; Wammes y col., 1991; Holum, Dudokovic y Ramachandra., 1992, 1993; Al-Dahhan y Dudukovic, 1994). Los resultados esenciales de estos trabajos se han resumido en el artículo de Al-Dahhan y col. (1998). Estos estudios muestran que los parámetros hidrodinámicos se ven considerablemente afectados por la densidad del gas.

Sobre las bases de análisis dimensional Ellman y col. (1988, 1991) reportaron una correlación empírica para el gradiente de presión y el volumen de retención del líquido involucrando el parámetro modificado de Lockhart y Martinelli, y los números de Reynolds y Weber para la fase líquida. Esta correlación involucra varios parámetros de ajuste para aproximar los datos de flujo de dos fases; las expresiones son las siguientes:

$$\frac{(\Delta P / \Delta L) d_h \rho_G}{2G^2} = 200(X_G \delta)^{-1.2} + 85(X_G \delta)^{-0.5} \quad (6.16)$$

$$\varepsilon_{Ld} = 10^K \quad K = 0.001 - \frac{0.42}{\left(X_L^{0.5} \text{Re}_L^{-0.3} \left(\frac{a_s d_h}{1 - \varepsilon} \right)^{0.3} \right)^{0.48}} \quad (6.17)$$

$$\delta = \frac{\text{Re}_L^2}{0.001 + \text{Re}_L^{1.5}}, \quad X_G = \frac{G_G}{G_L} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}, \quad X_L = \frac{1}{X_G}, \quad \text{Re}_L = \frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L}$$

donde:
$$a_s = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p}, \quad W_{eL} = \frac{G_L^2 d_p}{\rho_L \sigma_L}, \quad We_L = \frac{G_G^2 d_p}{\rho_G \sigma_L}, \quad d_h = \left(\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1 - \varepsilon)^2} \right)^{0.33} d_p$$

Con base en el mismo desarrollo, Larachi y col (1991 a,b) reportaron una correlación mas simple para el gradiente de presión y el volumen de retención del líquido con cinco parámetros de ajuste para aproximar los datos de flujo de dos fases, la cual se puede aplicar al régimen de baja y alta interacción; las expresiones son las siguientes:

$$\frac{(\Delta P / \Delta L) d_h \rho_G}{2G_G^2} = \frac{1}{\left((\text{Re}_L We_L)^{0.25} X_G \right)^{1.5}} \left(31.3 + \frac{17.3}{\left((\text{Re}_L We_L)^{0.25} X_G \right)^{1.5}} \right) \quad (6.18)$$

$$\varepsilon_{LT} = 1 - 10^{-\Gamma} \quad \Gamma = 1.22 \frac{We_L^{0.15}}{X_G^{0.15} Re_L^{0.2}} \quad (6.19)$$

donde: X_G , Re_L , We_L y d_h están definidos de la misma manera que en la correlación de Ellman y col (1988)

Wammes y col. (1991 b, c) reportaron un conjunto de correlaciones para estimar los datos de flujo de dos fases del gradiente de presión y del volumen de retención del líquido dinámico, estas correlaciones involucran un conjunto de seis parámetros.

$$\frac{(\Delta P / \Delta L)d_p}{1/2\rho_G v_G^2} = 155 \left(\frac{\rho_G v_G d_p \varepsilon}{\mu_G (1 - \varepsilon)} \right)^{-0.37} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 - \varepsilon_{LT})} \right) \quad (6.20)$$

$$\varepsilon_{LT} = 3.8 \left(\frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L} \right)^{0.55} \left[\frac{d_p^2 \rho_L^2 g}{\mu_L^2} \left(1 + \frac{(\Delta P / \Delta Z)}{\rho_L g} \right) \right]^{-0.42} \left(\frac{6(1 - \varepsilon)d_p}{\varepsilon} \right)^{0.65} \quad (6.21)$$

Cada una de las correlaciones empíricas involucra varios parámetros de ajuste que son universalmente constantes. Estas correlaciones no tienen bases físicas y no permiten un mejor entendimiento del fenómeno hidrodinámico en reactores de lecho escurrido. Los valores aproximados de estas correlaciones varían considerablemente y su aplicación en el diseño, escalamiento y operación en reactores de lecho escurrido puede ser contradictoria.

Holub, Dudokovic y Ramachandra (1992) desarrollaron un modelo fenomenológico aproximando la geometría lecho escurrido por medio de una superficie de pared plana con cierta inclinación, para estimar la caída de presión y el volumen de retención del líquido (ε_L) en el régimen de lecho escurrido y transición; las ecuaciones de su modelo para el régimen de escurrido son las siguientes:

$$\psi_G = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - \varepsilon_L} \right)^3 \left[\frac{E_1 Re_G}{Ga_G} + \frac{E_2 Re_G^2}{Ga_G} \right] \quad \psi_L = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L} \right)^3 \left[\frac{E_1 Re_L}{Ga_L} + \frac{E_2 Re_L^2}{Ga_L} \right] \quad (6.22 \text{ y } 23)$$

donde las variables adimensionales están definidas como sigue:

$$\psi_\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha g} \left[-\frac{\Delta P}{\Delta L} + \rho_\alpha g \right] \quad G_\alpha = \frac{gd_p^3 \varepsilon_B^3}{v_\alpha^2 (1 - \varepsilon_B)^3} \quad Re_\alpha = \frac{U_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \varepsilon_\alpha)}$$

$$\psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\psi_G - 1) \quad (6.24)$$

Las constantes E_1 y E_2 son las constantes de Ergun individuales para cada fase, las cuales se tienen que determinar de los experimentos de flujo de una sola fase. La dificultad que se enfrenta al tratar de aproximar los datos experimentales de la caída de presión es que no se midió la caída de presión de las fases individuales y no se conoce en realidad cuáles son los valores que tomarían las constantes de Ergun conforme se va reduciendo la fracción vacía del lecho.

Como se ha mostrado, existe una gran dificultad al tratar de aproximar los datos de la caída de presión del BLE con las correlaciones propuestas para los lechos escurridos de los reactores químicos. Es posible que las causas principales de que las correlaciones empíricas y semiempíricas no aproximen el comportamiento de los datos experimentales, es por que ellas se desarrollaron para diferentes geometrías de empaque con superficies limpias, fracciones vacías más pequeñas que las usadas en el presente estudio, además de que se supone una fracción vacía de lecho constante a lo largo del reactor. En el BLE la superficie del empaque no permanece limpia, la fracción vacía del lecho no es constante a lo largo del BLE y, además se hicieron redistribuidores en cada módulo dentro del BLE del tipo placas perforadas, en la Figura 4.1.3, se mostró una foto de uno de los redistribuidor que se colocaron a 25, 50, 75 y 100 % de longitud del BLE.

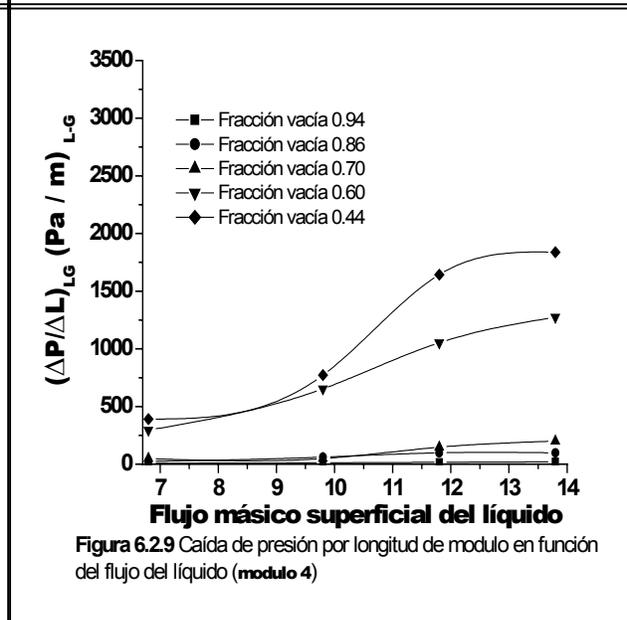
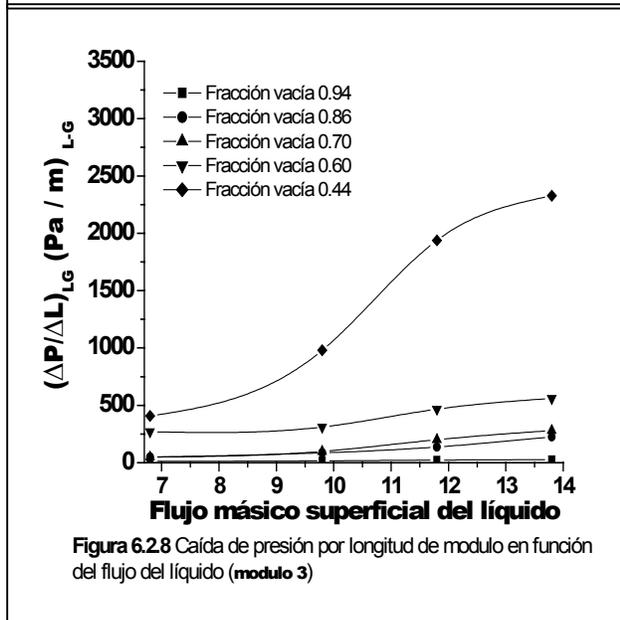
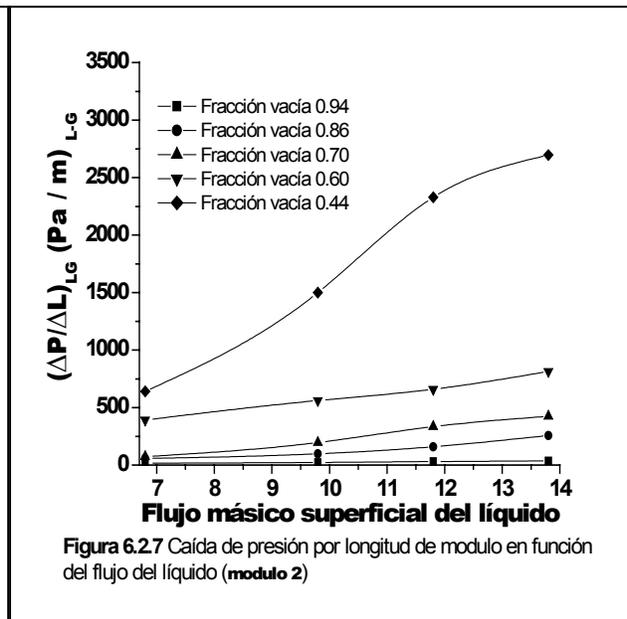
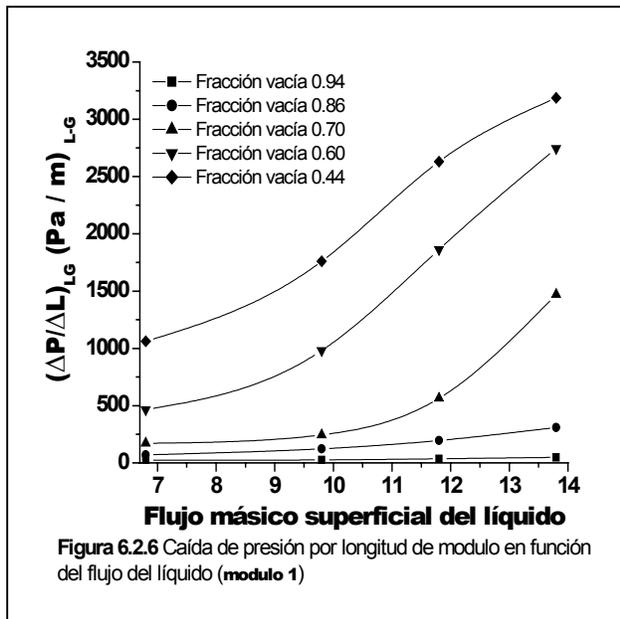
En la Tabla 6.2.1 se muestran los valores de las fracciones vacías para cada modulo, En ella, se observa que para las dos primeras etapas (empaque limpio y arranque) la fracción vacía de módulo a módulo permanece constante; en la etapa intermedia 1 la fracción vacía de módulo a módulo va cambiando de forma aleatoria; y en las etapas intermedia 2 y taponamiento la fracción vacía va disminuyendo gradualmente de modulo a modulo.

Tabla 6.2.1 Valores de las fracciones vacías disponibles en cada modulo para las diferentes etapas

Fracción vacía para cada modulo ↓				
Etapas ↓	Modulo 1	Modulo 2	Modulo 3	Modulo 4
Limpio	0.95	0.94	0.94	0.94
Arranque	0.88	0.89	0.89	0.88
Intermedia 1	0.74	0.62	0.74	0.79
Intermedia 2	0.66	0.60	0.58	0.55
Taponamiento	0.59	0.44	0.44	0.40

Este comportamiento de la fracción vacía de cada módulo influye de manera directa en la caída de presión, dificultando la aproximación de la caída de presión en forma integral.

En las figuras 6.2.6, 7, 8 y 9 se presentan los perfiles de la caída de presión experimental por longitud de módulo (0.4 m), para cada uno de ellos en función del flujo másico superficial del líquido.



Se observa en la figura 6.2.6 que el valor de $(\Delta P/\Delta L)_{GL}$ tiene una tendencia a aumentar de forma proporcional al disminuir la fracción vacía del lecho y al aumentar el flujo del líquido. En cambio, en las figuras 6.2.7 y 8 se observa que la caída de presión aumenta gradualmente y en la etapa de taponamiento se observa un incremento abrupto. Por último en la figura 6.2.9 se observan incrementos de la caída de presión abruptos desde la fracción vacía de 0.6 (correspondiente a la etapa intermedia 2). Como se puede observar, en las figuras anteriores el crecimiento no uniforme de la biopelícula sobre la superficie de los empaques provoca que el comportamiento de la caída de presión sea diferente de módulo a módulo. Posiblemente estos incrementos abruptos de la caída de presión provoquen que las correlaciones empíricas y semiempíricas para los RLE dejen de aproximar el comportamiento de la caída de presión a lo largo de la longitud del BLE. Por tal motivo, se necesita generar mayor conocimiento que considere la variación de la fracción vacía del lecho, así como la rugosidad y aumento del espesor debido al crecimiento de la biopelícula, los tamaños de empaque empleados en los BLE, para poder aproximar de una manera satisfactoria el comportamiento de la caída de presión en los BLE.

6.3 Volúmenes de retención de líquido en función de la velocidad del líquido.

En la sección anterior se mencionó que la caída de presión en el BLE depende fuertemente del volumen de retención del líquido; a su vez, este parámetro influye de manera directa en la eficiencia de mojado de la biopelícula y del espesor de película líquida que rodea a la biopelícula. Por tal motivo la cuantificación y el tratar de predecir el comportamiento del hold up de líquido dinámico es importante para tener un adecuado diseño y operación del BLE, pues este líquido es el que se encarga de suministrar nutrientes a las biopelículas, así como de remover sustancias de desecho de los microorganismos para que no se acumulen en el sistema.

La estimación del VRL en el BLE presenta las mismas dificultades que la caída de presión, en tanto no existan correlaciones probadas y aceptadas para los tipos de empaques utilizados; además, las correlaciones aplican a lechos donde la superficie del empaque está limpia.

En la Tabla 6.3.1 se muestran los valores del VRL (total, dinámico y estático) para los diferentes flujos másicos de líquido empleados en cada etapa.

Tabla 6.3.1 Valores de los diferentes volúmenes de retención de líquido

Parámetro →		VRL _{Total} [m ³ /m ³]				VRL _{dinámico} [m ³ /m ³]				VRL _{estático} [m ³ /m ³]			
Flujo →		L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]				L ₁ [kg/m ² -s]			
Etapas ↓	ε ↓	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8	6.8	9.8	11.8	13.8
1	0.96	0.085	0.112	0.118	0.124	0.061	0.073	0.080	0.086	0.026	0.039	0.038	0.036
2	0.86	0.100	0.125	0.131	0.145	0.077	0.093	0.102	0.112	0.023	0.035	0.032	0.033
3	0.70	0.119	0.154	0.165	0.177	0.092	0.108	0.123	0.133	0.029	0.046	0.042	0.044
4	0.60	0.126	0.160	0.173	0.189	0.101	0.117	0.132	0.144	0.027	0.043	0.041	0.041
5	0.44	0.133	0.165	0.176	0.19	0.108	0.126	0.145	0.160	0.025	0.039	0.031	0.030

Se observa en la tabla anterior que los VRL total y dinámico, se incrementan al aumentar el flujo másico del líquido y al disminuir la fracción vacía del lecho; también se observa que después de la fracción vacía de 0.60 el incremento del VRL total se incrementa suavemente. Esto significa que el espacio vacío disponible inicial está casi completamente ocupado por empaque, biopelícula y líquido y, posiblemente, si se disminuyera más la fracción vacía del lecho por el crecimiento de la biopelícula este valor cambiaría muy poco.

El incremento del VRL dinámico se debe a las interacciones de los elementos de fluido con la biopelícula-empaque, lo que provoca que los elementos de fluido se frenen, acumulándose en el sistema como bolsas de agua en retromezclado, que a la hora de suspender el suministro del líquido también se contabiliza como volumen de retención de líquido dinámico que cae por la fuerza gravitacional.

Con respecto al VRL estático, se observa en la columna correspondiente al flujo de 6.8 Kg/m²-s que el valor permanece constante. Posiblemente ello se deba a que a este flujo el empaque no se moja completamente en forma continua, característico esto de un flujo con trayectorias preferenciales. Por otro lado, se observa en los valores del VRL estático correspondientes a los tres flujos más altos, que este parámetro permanece prácticamente constante para cada etapa, y tiene una tendencia aumentar conforme se reduce la fracción vacía del lecho hasta el valor de 0.70; posteriormente disminuye hasta valores como los encontrados a empaque limpio, lo cual sugiere que el VRL estático pudiera estar en función de la densidad de la biopelícula. De acuerdo

con los estudios realizados por Hoehn y Ray (1973) quienes estudiaron la densidad de biopelícula en función del crecimiento del espesor de biopelícula en condiciones aeróbicas en un cilindro rotatorio horizontal con medio fluyendo por gravedad (Figura 6.3.1) y, por Deront y col. (1998) quienes estudiaron la evolución de la densidad de biopelícula en función del espesor de película en un biofiltro operado en co-corriente, (Figura 6.3.2). Ellos establecen que inicialmente la densidad de biopelícula se incrementa conforme aumenta el espesor de ésta hasta un valor máximo, posteriormente, al ir aumentando el espesor la densidad comienza a decrecer. En los presentes experimentos se observó de manera visual y por medio del tacto, que la biopelícula a partir de la fracción vacía de 0.6 comienza a tornarse oscura y floja y, para la fracción vacía de 0.44 eran totalmente negras y grisáceas con una consistencia gelatinosa. Este fenómeno posiblemente provoca que la biopelícula deje de retener agua en su matriz ocasionando que el VRL estático disminuya a valores como los de las primeras etapas.

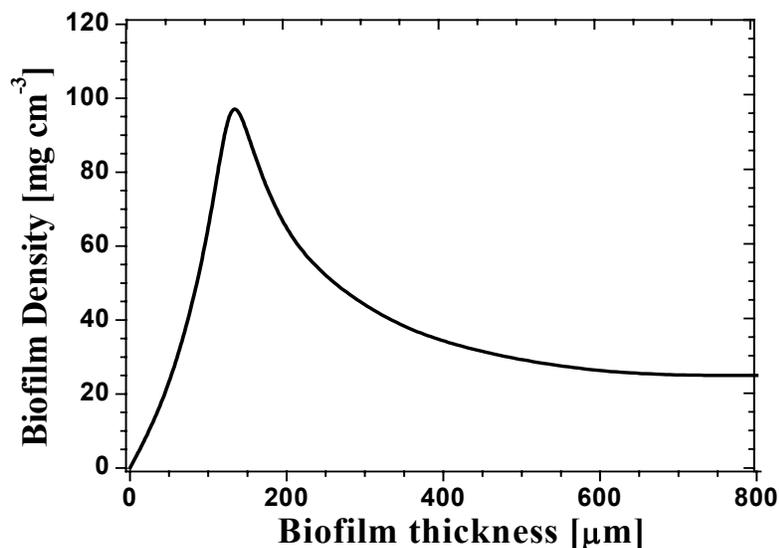


Figura 6.3.1 Evolución de densidad (mg de TSS cm^3) en función del espesor de película de acuerdo con Hoehn y Ray (1973)

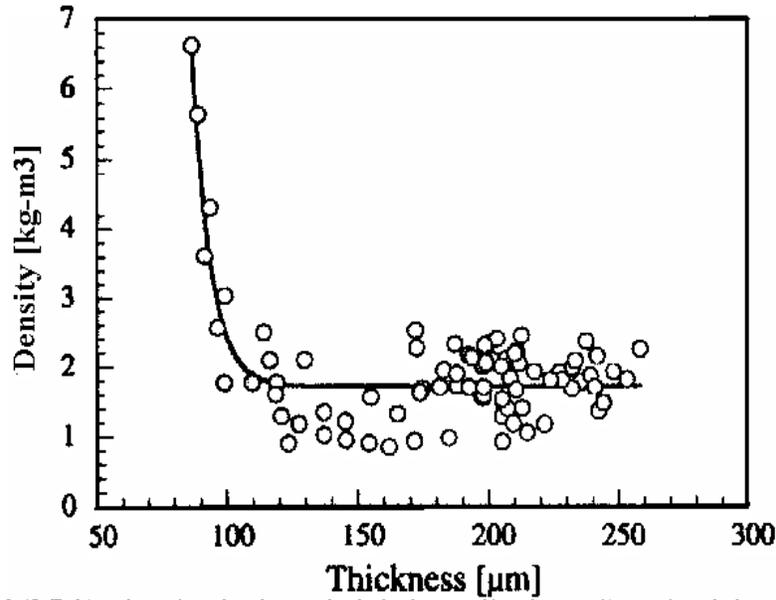


Figura 6.3.2 Evolución de densidad de biopelícula en función del espesor de biopelícula. (Deront y col. 1998)

En las figuras 6.3.3 y 4 se muestran el comportamiento del VRL total y dinámico en función de flujo del líquido; posteriormente, se muestran los valores encontrados al aproximar el comportamiento con algunas correlaciones propuestas para los VRL.

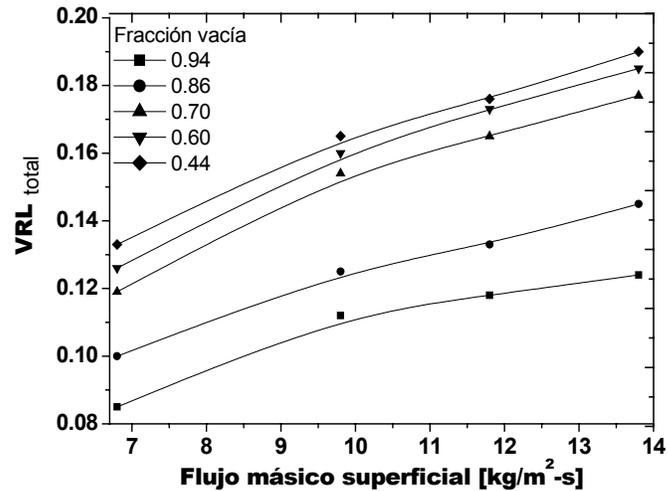


Figura 6.3.3 Volumen de retención de líquido total vs. flujo másico superficial de líquido, para las diferentes fracciones vacías

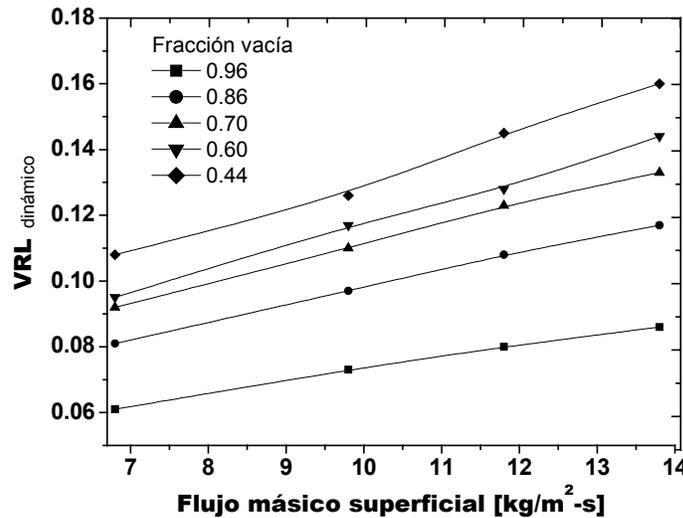


Figura 6.3.4 Volumen de retención de líquido dinámico vs flujo másico de líquido, para las diferentes fracciones vacías

Se observa en la figura anterior que el VRL dinámico está en función lineal con el flujo másico de líquido, mientras que VRL total (Figura 6.3.3) tiene una tendencia tipo exponencial o de potencia.

Algunos investigadores han correlacionado el VRL por medio del parámetro $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ de Lockharts y Martinelli (x) las correlaciones empleadas para aproximar el VRL total, ε_L , son las siguientes:

La correlación de Sato y col. (1973) basada en esferas de vidrio de 2.6 a 24.3 mm:

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B} = 0.185 a_t^{1/3} X^{0.22} \quad (6.25)$$

donde:

$$a_t = \frac{6(1-\varepsilon_B)}{d_p^\bullet} \quad d_p^\bullet = \frac{d_p}{1+[4d_p/6d_T(1-\varepsilon_B)]}$$

La correlación de Midoux y col. (1976) basada para esferas de vidrio y catalizadores de 3 mm y catalizadores cilíndricos de 1.8 x 6 y 1.4 x 5 mm, para sistemas no espumosos:

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B} = \frac{0.66X^{0.81}}{1+0.66X^{0.81}} \quad \text{para} \quad 0.1 < X < 80 \quad (6.26)$$

Turpin y Huntington (1967) aproximan sus datos del VRL total utilizando la siguiente expresión:

$$\varepsilon_L = -0.017 + 0.132(G_L/G_G)^{0.24} \quad 1.0 \leq (G_L/G_G)^{0.24} \leq 6.0 \quad (6.27)$$

Las expresiones anteriores no aproximan los presentes datos, ni siquiera los resultados a empaque limpio.

Otros investigadores como Jesser y Elgin (1943) han correlacionado sus datos del VRL total por medio de la siguiente expresión $\varepsilon_L \propto U_{oL}^{0.52} a^{0.67}$, donde U_{oL} es la velocidad de líquido superficial, ellos emplearon la expresión anterior para esferas de vidrio de 12.7, 19.1 y 25.4 mm; para sillas Berl de 25 mm y, anillos de carbón de 12.7 mm. En nuestro caso emplearemos una expresión similar pero utilizando la velocidad másica superficial del líquido en vez de la velocidad superficial del líquido; la expresión para aproximar los perfiles del VRL total es la siguiente:

$$\varepsilon_L = \alpha \cdot L_L^{0.534} \quad (6.28)$$

donde: ε_L corresponde al VRL total, α es el valor de la constante de proporcionalidad y tiene valores muy cercanos a los obtenidos para el VRL estático en cada fracción vacía, L_L es el valor del flujo másico superficial de líquido entre 6.8 hasta 13.8 kg/m²-s. En la Figura 6.3.5 se muestran los resultados de la expresión 6.28

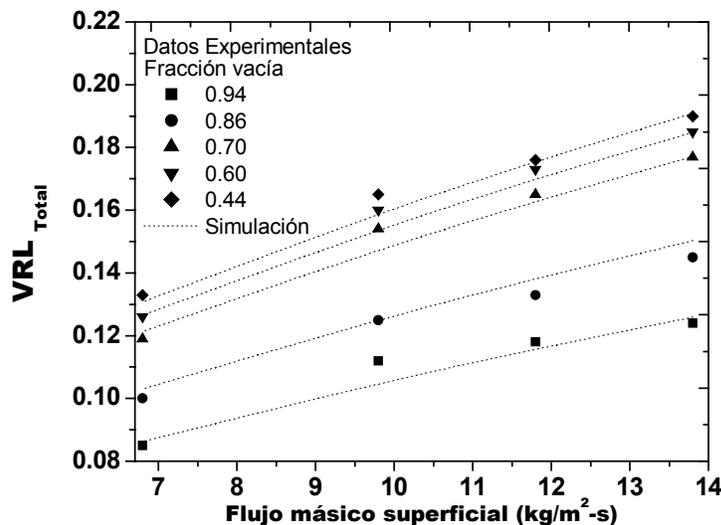


Figura 6.3.5 Predicción de los perfiles del VRL total con el modelo de potencia

Con este modelo empírico encontramos que el error relativo promedio disminuye conforme la fracción vacía del lecho también lo hace, según se muestra en la Tabla 6.3.2.

Tabla. 6.3.2. Valores de α y del $\langle Error \rangle$ porcentual

Fracción vacía	Valor de α	$\langle Error \rangle$ %
0.94	0.031	11.26
0.86	0.037	10.7
0.70	0.043	7.5
0.60	0.045	6.15
0.44	0.047	6.0

Specchia y Baldi (1977) propusieron la siguiente correlación para predecir el comportamiento del VRL dinámico

$$\varepsilon_{Ld} = 3.86 \text{Re}_L^{0.545} (\text{Ga}^*)^{-0.42} \left(\frac{a_d d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0.65} \quad (6.29)$$

para $3 < \text{Re}_L < 470$ (6.30)

donde Ga^* es el número de Galileo modificado definido como:

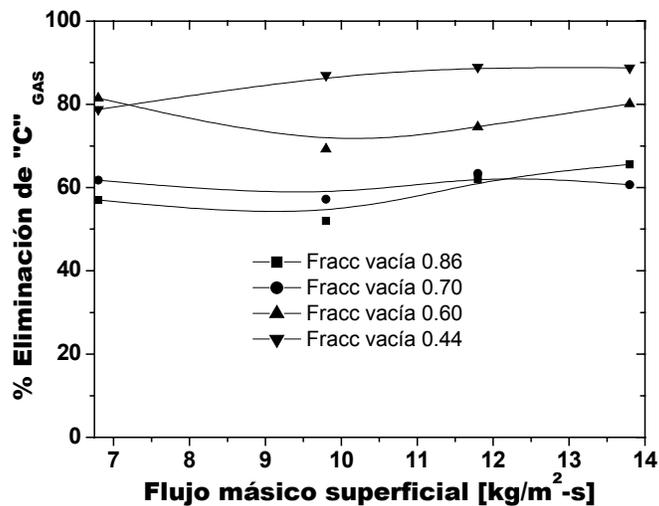
$$\text{Ga}^* = \frac{d_p \rho_L (g \rho_L + \delta_{gl})}{\mu_L^2} \quad (6.31)$$

Las correlaciones anteriores junto con las expresadas en la sección 6.2, correspondiente al gradiente de presión (ecuaciones 6.16 hasta 6.24) son un conjunto de ecuaciones que se utilizan para aproximar el VRL. Estas ecuaciones necesitan resolverse simultáneamente para encontrar el gradiente de presión, además de que utilizan datos de caída de presión para cada fase individual para calcular los valores de las constantes de Ergun (E_1 y E_2). La dificultad para tratar de aproximar los datos experimentales del VRL es la misma que la caída de presión, no se tienen datos de la caída de presión de las fases individuales y no se sabe en realidad cuáles son los valores que tomarían las constantes de Ergun conforme se va reduciendo la fracción vacía del lecho.

6.4 Capacidad de eliminación del BLE en función del flujo másico superficial del líquido

En esta sección presentamos el análisis de la capacidad de degradación de isopropanol, producción de acetona y bióxido de carbono, que se generan a partir de la fuente de carbono en el BLE en función del flujo másico superficial del líquido, buscando una relación con los parámetros hidrodinámicos determinados anteriormente.

Comenzamos con el porcentaje de eliminación del isopropanol. En la Figura 6.4.1 se muestran los perfiles del porcentaje de eliminación de la fuente de carbón (carga promedio de isopropanol $180 \text{ g/m}^3\text{-h}$) en función del flujo másico superficial del líquido para las diferentes fracciones vacías en presencia de biopelícula.

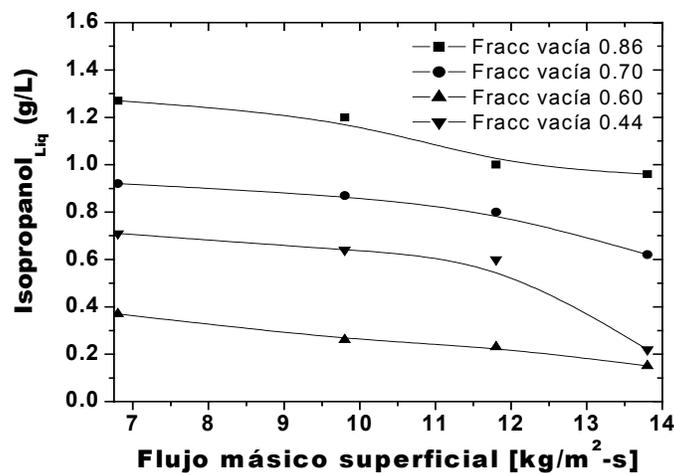


6.4.1 % de eliminación de la fuente de carbón (fase gas) en función del flujo másico del líquido para cada fracción vacía.

En la figura anterior se observa que la capacidad de eliminación no tiene una tendencia clara al incrementar el flujo del líquido y, al parecer, en algunos casos disminuye al aumentar el flujo. Por otro lado, se observa claramente que al ir disminuyendo la fracción vacía del lecho por el crecimiento de la biopelícula el porcentaje de eliminación se incrementa, aún en la etapa de taponamiento (fracción vacía de 0.44), en esta etapa se obtuvo la mayor capacidad de eliminación; 88 % de la fuente de carbono. Sin embargo, como se discutirá más adelante, esta capacidad de eliminación no se debe a la mineralización del sustrato, sino a su transformación en metano por anaerobiosis.

En la parte del la discusión del estudio de DTR observamos que para la fracción vacía de 0.44, las curvas exhibieron considerable recirculación interna, zonas muertas y canalamiento, lo que significa que el patrón de flujo no es el mejor. Por consiguiente, para esta fracción vacía el que se obtenga un mayor % de eliminación no esta vinculado con el patrón de flujo de la fase líquida. Con respecto a la caída de presión para esta fracción vacía, encontramos que existe un considerable incremento de este parámetro y, de acuerdo a lo establecido en la literatura, al aumentar considerablemente la caída de presión la eficiencia del BLE decrece. Por lo tanto, el parámetro que está estrechamente vinculado con el % de eliminación sería el volumen de retención de líquido; observamos que éste se incrementa al ir disminuyendo la fracción vacía del lecho. Esto significa que el volumen de operación del BLE tiende a aumentar y por consiguiente existe mayor capacidad de absorción del isopropanol en la fase líquida, claro esta, que también tiene que ver el crecimiento del espesor de la biopelícula, pero este aspecto lo trataremos en la siguiente figura.

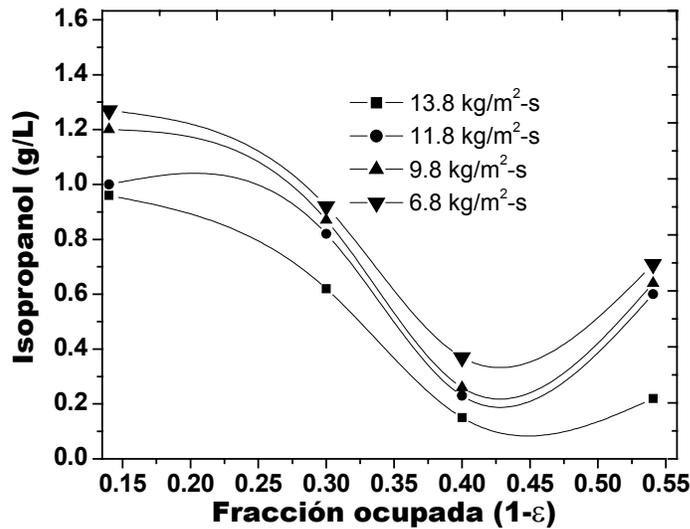
En la figura 6.4.2 se presenta la concentración del isopropanol en la fase líquida en función del flujo másico del líquido. En ella se observa que la concentración del isopropanol disminuye conforme se aumenta el flujo del líquido, y también lo hace al reducirse la fracción vacía del lecho por el crecimiento de la biopelícula, pero después de la fracción vacía de 0.6 la concentración de isopropanol vuelve a incrementarse (fracción vacía de 0.44), y solamente se mantiene a una concentración baja en el flujo de $13.8 \text{ kg/m}^2\text{-s}$. Este comportamiento esta relacionado con la hidrodinámica del sistema y con el crecimiento del espesor de la biopelícula.



6.4.2 Concentración del isopropanol en fase líquida en función del flujo másico del líquido para cada fracción vacía.

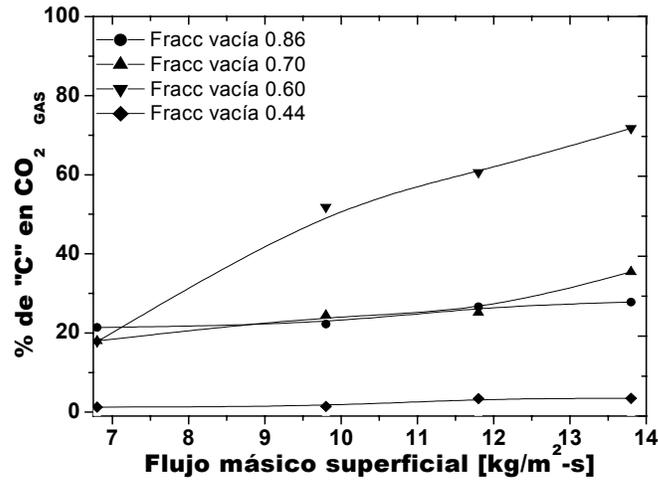
Los resultados encontrados del estudio de la DTR mostraron que el patrón de flujo se fue corrigiendo conforme la fracción vacía del lecho disminuye, pero a la fracción vacía de 0.44 el patrón de flujo se descompone de manera considerable. Posiblemente, esta mala distribución de flujo provocó un mojado parcial de la biopelícula, que ocasionó un aumento en la concentración de isopropanol en el líquido, también a esta fracción vacía la biopelícula cambia de color y existe generación de metano, esto se observó aún más cuando se disminuía el flujo del líquido. Este aumento de la concentración del isopropanol en la fase líquida para los flujos 6.8, 9.8 y 11.8 kg/m²-s después de la fracción vacía de 0.6, también ésta vinculado con el incremento de la caída de presión, ya que al irse reduciendo los espacios intersticiales del lecho, también se reduce el área efectiva de contacto para la transferencia de masa hacia la biopelícula, provocando una disminución de la actividad microbiana sobre el sustrato. Con respecto a la concentración de isopropanol y el VRL, posiblemente a la fracción vacía de 0.44, el espesor de película líquida que rodea a la biopelícula y la acumulación de líquido en forma de bolsas estancadas aumentaron de forma tal que dificulta el suministro de O₂ hacia la biopelícula más profunda.

Un último factor que afecta el aumento de la concentración de isopropanol en la fase líquida, después de la fracción vacía de 0.6, es el espesor de película, porque después de esta fracción se produce metano, la biopelícula se torna negra, grisácea y, se generan vapores de putrefacción; esto fue más marcado cuando se disminuyó el flujo del líquido. En la siguiente Figura 6.4.3 se gráfica la concentración del isopropanol en el líquido en función de la fracción ocupada por empaque mas biopelícula. En ella se puede confirmar que después de la fracción ocupada de 0.4, el espesor de película se incrementó considerablemente, que provoca que la biopelícula más profunda dejen de ser activas por la falta de suministro de oxígeno, y en algunas zonas también se observo que la biopelícula externa deja de ser activa por la falta de mojado.



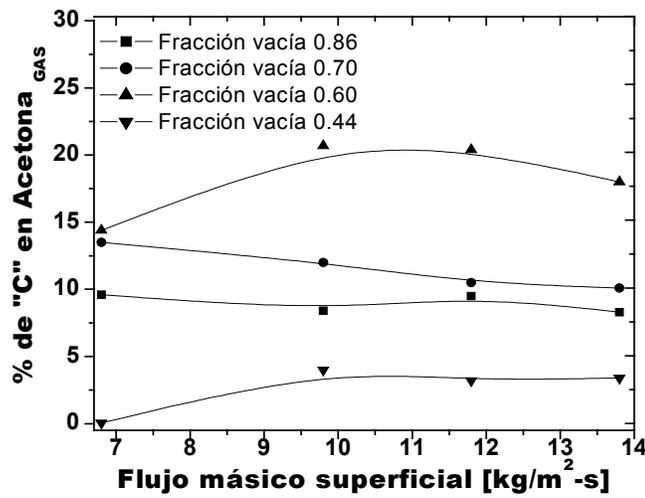
6.4.3 Concentración del isopropanol en fase líquida en función de la fracción ocupada por biopelícula, VRL y empaque.

En la Figura 6.4.4 se presenta el porcentaje de mineralización de la fuente de carbono (producción de CO₂) en función del flujo másico superficial del líquido. En ella se observa que conforme la fracción vacía del lecho se reduce y se aumenta el flujo del líquido, se incrementa el % de mineralización hasta una fracción vacía de 0.6, posteriormente decrece considerablemente. Este comportamiento del BLE está en función directa con el comportamiento del patrón de flujo. Se observó que la mala distribución del patrón de flujo para 6.8 kg/m²-s se originaba a una fracción vacía de 0.7, y en el caso del % de mineralización decrece a la misma fracción vacía, para la fracción vacía de 0.44 el % de mineralización es muy bajo. En tanto que para los flujos de 9.8, 11.8 y 13.8 kg/m²-s el % de mineralización disminuye, después de la fracción vacía de 0.6, correspondiente con la mala distribución del patrón de flujo que se observó a la fracción vacía de 0.44.

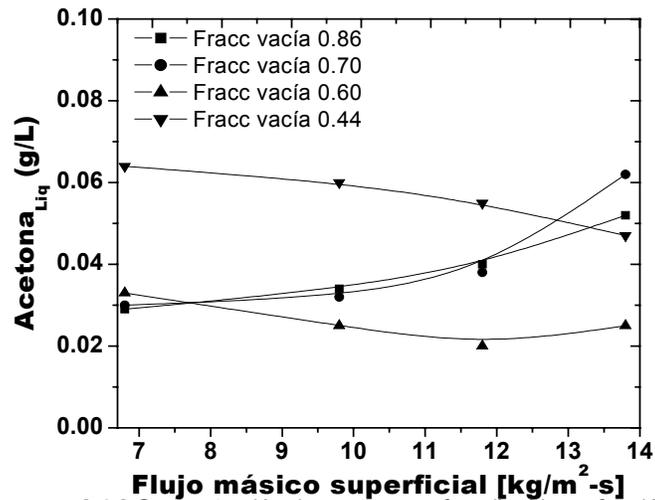


6.4.4 % de mineralización de la fuente de carbón (fase gas) en función del flujo másico del líquido para cada fracción vacía.

Por último en las figura 6.4.5 y 6 se presenta el % de carbono que se transforma en acetona gaseosa, y la concentración de acetona en la fase líquida en función del flujo másico del líquido, respectivamente.



6.4.5 % de producción de acetona en fase gas en función del flujo másico superficial del líquido para cada fracción vacía.



6.4.6 Concentración de acetona en fase líquida en función del flujo másico del líquido para cada fracción vacía.

En ellas se observa que en un principio cuando se va reduciendo la fracción vacía del lecho, existe un incremento de producción de acetona en la fase gas y en la líquida, hasta una fracción vacía de 0.6. Posteriormente para la fracción vacía de 0.44 (etapa taponamiento), la concentración de acetona en el gas disminuye y en la fase líquida aumenta. Según los coeficientes de partición, se esperaría que existiera mayor concentración de la acetona en la fase gas que en la líquida, ya que ésta es muy volátil, para la etapa de taponamiento se rompe el comportamiento esperado, y al parecer el sistema es ya de otra naturaleza, y no podemos comparar los resultados de esta fracción vacía con las de las anteriores etapas, en donde el sistema era de naturaleza aeróbica.

CONCLUSIONES

Una de las aportaciones de esta investigación es una metodología apropiada para realizar estudios hidrodinámicos en los biorreactores de lecho escurrido, así como un adecuado diseño del sistema de experimentación que permite obtener datos confiables. La forma de inocular el BLE usando un flujo másico de líquido alto y posteriormente flujos más pequeños, evitó el desprendimiento de biopelícula cuando se disminuía éste. Por otro lado, el control del crecimiento de la biopelícula cambiando la fuente de nitrógeno de N-NH₄ por N-NO₃, y disminuyendo la concentración de 1 a 0.1 g fue adecuada, porque primero el microorganismo gasta energía en reducir el N-NO₃ a N-NH₄, que es en la forma que lo consume para síntesis celular, al disminuir la concentración de nitrógeno la poca cantidad que existe en la fase líquida, la utiliza para su respiración y mantenimiento, evitando la síntesis celular.

Del estudio de la DTR se desprende que la aproximación de flujo pistón no es adecuada para modelar el patrón de flujo de la fase líquida dentro del BLE. Los modelos de N tanques en serie y el de dispersión axial aproximan de manera parcial el comportamiento del patrón de flujo, aunque para las fracciones vacías entre 0.7 y 0.6 estos modelos si parecen ser adecuados. Se encontraron zonas muertas, canalamiento y recirculación, mismas que son función del flujo másico superficial; su presencia se hace más marcada a flujos bajos, donde aparecen zonas no mojadas, que a su vez provoca que la capacidad de mineralización sea menor. Los resultados mostraron que para todos los casos las curvas experimentales de la DTR son asimétricas, lo cual es característico de los reactores de lecho empacado. La asimetría es más pronunciada a bajas velocidades del líquido y a altos crecimientos de biomasa, en donde además la aparición de zonas muertas es más pronunciada. La presencia de colas largas en las DTR sugiere que existen zonas del BLE donde se acumula temporalmente el trazador. Esto puede interpretarse en términos de la existencia de un intercambio de masa entre las zonas de líquido en el flujo con bolsas de líquido estancado.

La caída de presión por longitud de biorreactor, $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$, esta íntimamente vinculada con el régimen del flujo (flujos másicos superficiales de gas y líquido) y a la cantidad de biomasa presente en el BLE (fracción vacía). El modelo de Deront y col. (1998) aproxima parcialmente el

comportamiento de $(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$ hasta la fracción vacía de lecho de 0.7; después de esta fracción vacía de lecho, la aproximación es pobre. Posiblemente, las causas principales de que las correlaciones empíricas y semiempíricas utilizadas no aproximen el comportamiento de los datos, es porque ellas se desarrollaron para superficies limpias, y para fracciones vacías de lecho constantes a lo largo del BLE. Además, los parámetros de ajuste no son universalmente constantes por que la presencia de biomasa modifica sus valores.

El VRL es una función directa del flujo másico superficial de líquido y de la fracción vacía del lecho. El VRL total se aproximó de manera adecuada por medio de una función de tipo potencia, de acuerdo con la siguiente expresión

$$\varepsilon_L = \alpha \cdot L_L^{0.534}.$$

Se encontró que El VRL dinámico se comporta de manera lineal en el rango de flujo másico de líquido estudiado. El VRL estático depende del tipo de biopelícula formada sobre el empaque, del espesor y la densidad de biopelícula, del flujo másico de líquido de operación. Por otro lado, se observó que el volumen de retención del líquido, influye de manera directa con la eficiencia de mojado de la biopelícula y en la degradación del isopropanol, porque al ir disminuyendo el flujo del líquido la biopelícula se tornaban negras y en algunas zonas se seca, resultado de la disminución del VRL por la disminución del flujo del líquido.

La capacidad máxima de eliminación obtenida en el BLE fue del 88 % del isopropanol a una carga promedio de 180 g/m³-h, el porcentaje de mineralización fue de 67.31 % de la fuente de carbón. Los resultados mostraron que el aumento de la velocidad másica superficial del líquido tiene un efecto insignificante sobre la capacidad de eliminación de isopropanol, pero un efecto positivo en la mineralización de la fuente de carbón.

Por último, se concluye que para fracciones vacías menores a 0.6 el espesor de biopelícula ha crecido considerablemente, ocasionando que las capas más profundas dejen de ser activas, transformándose en anaerobias y disminuyendo la tasa de mineralización de la fuente de carbono. La evolución del metano como producto de degradación anaerobia y el aumento de la caída de presión, mostraron una estrecha relación con la acumulación de biomasa. La aparición de zonas

estancadas debido al taponamiento del biorreactor favorece la degradación anaerobia del isopropanol.

Respecto al isopropanol como sustrato modelo, se observó que no existió reacción entre la fase gas y la biopelícula y prácticamente el isopropanol se absorbe en la fase líquida al inicio del biorreactor. Por otro lado, en las primeras etapas de operación del biorreactor quien controla el proceso es la cinética de reacción y en las últimas etapas cuando la concentración del sustrato en la fase líquida es muy baja el proceso esta controlado por los fenómenos de transporte.

REFERENCIAS

1. Al-Dahhan M. H. and Dudukovic M. P.(1994) Pressure drop and liquid holdup in high-pressure trickle bed reactors., *Chem. Eng. Sci.*, **49**: 5681.
2. Al-Dahhan M. H. and Dudukovic M. P.(1995) Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure. *Chem. Eng. Sci.*, **50** (15): 2377.
3. Al-Dahhan M. H., Larachi F., Dudukovic M. P., Laurent A. (1998) High-pressure trickle-bed reactors: are view. *Ind. Eng. Res.* **36**: 3292-3314.
4. Alonso C., Suidan M. T., Sorial G. A., Smith F. L., (1997) Gas treatmente in trickle-bed biofilters: biomass, how much is enough?. *Biotechnol. Bioeng.* **54**: 91-97
5. Auria R., Morales M., Villegas E., Revah S. (1993) Influence of mold grown on the pressure drop in aerated solid state fermentation. *Biotech. and Bioeng.* **44**: 1007-1013
6. Baldi G. A., Gianetteo A. (1979) catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high presurre., *Chem. Eng. Sci.*, **49**(24B): 5681
7. Bitzi U., Egli T., Hamer G. (1991) the biodegradation of mixture of organic solvents by mixed and monocultures of bacteria. *Biotechnol. Bioeng.* **37**: 1037-1042.
8. Buchanan, J, E. (1967). *I&EC fund.*, **6.**, p. 400
9. Burghart A., Kolodziej A., Jaroszynski M. (1990) Experimental study of liquid-solid wetting efficiency in trickle-bed cocurrent reactors., *Chimical Eng Process.*,**28**: 35.

10. Burghart A., Bartelmus G., Jaroszynski M., Kolodziej A. (1995) hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *The Chemical Engineering Journal*. **58**: 83-99.
11. Bustard M. T., Meeyoo V., Wright P. C. (2002) kinetic analysis of high-Concentration isopropanol biodegradation by a solvent-tolerant mixed microbialculture. *Biotechnol. Bioeng.* **78**: 708-713.
12. Colombo A. J., Baldi g., and Sicardi S. (1976) Solid-liquid contacting effectiveness in trickled-bed-reactors. *Chem. Eng. Sci.* **31**., 1101
13. Cox H. Deshusses M. (1999) Chemical removal of biomass waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest. *Wat. Research.*, **33**: 2383-2391
14. Crine M., Schlitz M., Vandevenne L. (1991) A partial wetting model for aerobic trickle filters. *The Chem. Eng. J.* **46**: 59-68.
15. Dans H. A., and L. Lapidus. (1960) *AIChE J.*, parts I y II., **6**., p. 412
16. De Heyder B., Overmeire A., van langenhove H., Verstraete W. (1994) Ethen removal from a synthetic waste gas using a dry biobed., *Bitech and Bioeng.* **44**: 642-648
17. de Nardi I. R., Zait M. Foresti E. (1999) Influence of the tracer characteristic on hydrodynamic models of packed bed bioreactors. *Bioprocess Eng.* **21**: 469-475
18. Deron M., Samb F., Adler N., Peringer P., (1998) Biomass growth monitoring using pressure drop in a cocurrent biofilter. *Biotech. and Bioeng.* **60**: 98-105.

-
20. Deshusses M., Cox H. (1999) A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for pollution control. *Environmental Progress*. **18**:188-196
 21. Deshusses M., Cox H. (2000) Biotrickling filters for air pollution control.
 22. Huub H. J. Cox. *Department of chemical and enviromental engeneering*. University of California, (www.engr.ucr.edu/mdeshuss/index/html)
 23. De Waal K. J., Van Mameren A. C. (1965) Pressure drop, liquid hold up, and distribution residence time distribution, and interfacial area between gas and liquid in one packed column. *AlChE-I. Chem. Eng. Symposium serie. N. 6*: 60-66.
 24. Diks R. M. M., Ottengraf S. P. P. ((1991) Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. *Bioprocess Eng.* **6**: 93-99.
 25. Dolfing J., Janssen D. B. (1994) Estimation of Gibbs free energies of formation of Chlorinated aliphatic compounds., *Biodegradation.*, **5**: 21-28.
 26. Dudukovic M. P., (1977) Catalyst effectiveness factor and contacting efficiency in trickle-bed reactors., *AlChE J.*, **23**: 940.
 27. Dudukovic M. P., Mills P. L. (1981) Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods. *AlChE journal.* **27**: 893-904.
 28. Ellman M. J., Midoux N. Laurent A., Cherpentier J. C. (1988) A new improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors., *Chem. Eng. Sci.*, **43**: 2201.

29. Ellman M. J., Midoux N. Wild G., Laurent A., Cherpentier J. C. (1990) A new improved liquid holdup correlation for trickle-bed reactors., *Chem. Eng. Sci.*, **45**: 1677.
30. Ergun, S. (1952) Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.* **48.**, p. 89
31. Fernandez-Lahore R., Kleef R., Kula M., Thömmes J. (1999) The influence of complex Biological feedstock on the fluidization and stability in expanded bed adsorption., *Biotech. and Bioeng.*, **64**: 484-497
32. Fox P., Ketha S. (1996) Anaerobic treatment of high-sulphate waste-water and substrate interaction with isopropanol. *J. Environ. Eng.*, **122**: 989-994
33. Fujita M., Ike M., Kayima T. (1992) Accelerated phenol removal by amplifying the metabolic pathway with a recombinant plasmid encoding catechol 2,3 oxygenase., *Water Sci. Technol.*, **26**: 2191-2194.
34. Gianetto A., Baldi G., Specchia V., Sicardi s. (1978) Hydrodynamic and solid-liquid Contacting effectiveness in trickle-bed reactors. *AlchE J.* **24**: 1087-1104.
35. Gianetto A., Specchia V. (1992) Trickle bed reactors: State of art and perspectives. *Chem. Eng. Sci.*, **47**: 3197-4345
36. González-Mendizabalk D., Aguilera M. E., Pironti F. (1998) Solid-liquid mass transfer and wetting factors in trickle bed reactors: Effect of the type of solid phase and the presence of chemical reaction., *Chem. Eng. Commun.*, **37**: 169
37. Guha S., Peters C. A., jaffe P. R. (1999) Multisubstrate biodegradation kinetics of naphthalene, phenanthrene and pyrene mixtures., *Biotechnol. Bioeng.*, **5**: 491-499.

38. Hasseni W., Laurent A., Midoux N., Charpentier J. C. (1987) Hydrodynamics of trickle bed reactor operating under pressure (0-10 Mpa): flow regimen and pressure drop., *CHISA 8, session 17: Gas- Liquid packed bed, Prague.*
39. Herskowitz M., Mosseri S. (1983) Global rates of reaction in trickle bed reactors: Effects of gas and liquid flow rates., *Ind. Chem. Fund.*, **22**: 4
40. Holum R. A. Dudukovic M. P., Ramachandran P. A. (1992) A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regimen transition in gas-liquid trickle flow. *AlChE Journal*. **47**: 2343
41. Holum R. A. Dudukovic M. P., Ramachandran P. A. (1993) Pressure Drop, liquid holdup, and flow regimen transition in trickle flow. *AlChE Journal*. **39**: 302-321
42. Hutton B. E. T. and Leugn L. S. (1974) Cocurrent gas-liquid flow in packed columns., *Chem. Eng. Sci.*, **29**: 1681.
43. Hutton, B.E.T., L.S. Leung, P.c. Brooks, and D.J. Nicklin, (1974) *Chem. Eng. Sci.*, **29**, p. 493
44. Iliuta Ion. (1997) Performance of fixed bed reactors with two-phase upflow and Downflow. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **68**: 47-56.
45. Iliuta I., Thyron F. C., Giot M. (1996) Residence time distribution of liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* **51**: 4579-4593
46. Jesser B. W. and Elgin J. C. (1943) *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, **39**: 277

47. Jiménez B. Noyola A. Capdeville B. Roustan M., Faud G. (1988 a) Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters. *Wat. Res.* **22**: 1253-1257

48. Jiménez B., Noyola A., Capdeville B. (1988 b) Select dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors. *Bitech. Tech.* **2**: 77-82.

49. Kapitza P. L. (1965) Wave flow of thin layers of a viscous fluid. *Collected works of Kapitza P. L., Haar D. T., ed., Pergamon Press, Oxford.*

50. Kastanek F., Zahradnik J., Kratochvil J., Cermak J. (1993) Chemical reactors for gas-liquid system. *Ellis Horwood, New York.*

51. Kenemitsu H., Fukada M., Yano K. (1980) Plasmide-borne biodegradation of toluene and ethylbenzene in a *Pseudomonas.*, *J. Ferment Technol.*, **57**: 175-181

52. Kennes C., Thalasso F., (1998) *Review: Waste gas biotreatment technology. Chem. Tech and Biotech.* **72**: 303-319.

53. Kim K. H., Chang H. N. (1986) pressure drop in a packed bed with a liquid of variable viscosity: the case of dextrin hydrolysis by immobilized glucoamylase., *Biotechnol. Bioeng.*, **28**: 452-455

54. Kirchner K., Schlachter U., rehm H. J. (1989) biological purification of exhaust air using fixed bacterial monocultures. *Appl. Microb. and biotech.* **31**: 629-632.

55. Lakota A., Levec J. (1990) Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow., *AlchE J.*, **36**: 1444.

-
56. Larachi F., Laurent A., Midoux N. and Wild G. (1991a) Experimental liquid saturation of a trickle bed reactor operating in at high pressure: two phase pressuredrop and liquid saturation., *Chem. Eng. Sci.*, **46**: 1233.
57. Larachi F., Laurent A., Midoux N. and Wild G. (1991b) Some experimental liquid saturation results in fixed-bed reactors operated under elevated pressure in cocurrentupflow and downflow of the gas and the liquid ., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**: 2404.
58. Larkins R. P., White R. R., Jeffrey D. W., (1961) Two-phase concurrent flow in packed bed., *AlchE J.*, **7**: 231
59. Laurenzis A., heits H., Wübker S. M., Friedrich C. (1998) Continuous biological waste gas treatment in trickle-bed reactor with discontinuous removed of biomass. *Biotech. and Bioeng.* **57**: 497-503.
60. Lemcoff N. O., Cukierman A. L., Martinez O. M. (1988) Effectiveness factor of partially wetted catalyst particles: evaluation and application to the modeling of trickle bed reactors., *Catal. Rev. Sci.*, **30**: 393-456
61. Levenspiel O., Turner J. C. The interpretation of residence time experiments. *Chem.Eng. Sci.* **54**: 1605-1609.
62. Llano J. J., Rosal R., Sastre H., Díez F. V. (1997). Determination of wetting efficiency in trickle-bed reactors by a reaction method. *Ind. Eng. Res.* **36**: 2616-2625.
63. Leson G. y Winer A; 1991, *Biofiltration: An innovation air pollution control technology for VOC emissions.* *J. air & waste Manage. As-soc.* **41**; 1045-1054
64. Lewandoski Z., Altobelli S. A., Stoodley P., (1995) Experimental and conceptual studies on mass transport in biofilms. *Wat. Sci. Tech.*, **9**: 40-45

-
65. Lewandoski Z., Stoodley P., (1995) Flow induce vibration, drag force bioreactor for the simultaneous removal of hydrogen sulfide and carbon disulfide., *The 5th word congress of Chemical Engeneering*. **1**: 173-178. American Institute of Chemical Engineers, San Diego.
66. Lobos J. H., Leib T. K., Su T-M. (1992) Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium., *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**: 1823-1831
67. Lobo R., Revah S., Viveros-García T. (1999) An análisis of a trickle-bed bioreactor: Carbon Disulfide removal. *Biotechnol. Bioeng.* **63**. 98-109.
68. Lobo R., (1999) Análisis de un biorreactor de lecho escurrido. *Tesis de doctorado*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I).
69. Lockhart R. W. and Martinelli R. C. (1949) Correlation of data for two-phase flow, *Chem. Eng. Prog.* **45.**, p.39
70. Magaña R. M. (2001) degradación de metil ter-butil eter (MTBE): aspectos cinéticos y condiciones de co-metabolismo. *Tesis de maestria (UAM-I)*.
71. Mark T.B., Vissanu M., Phillip C. W.(2002) Kinetic analysis of high-concentration isopropanol biodegradation by a solvent-tolerant mixed microbial culture., *Biotechnol. And Bioeng.*, **78**: 708-713.
72. Michell. R. W. and I. A. Furzer. (1972) *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **50.**, p. 334
73. Midoux N., Favier M., charpentier J. C. (1976) Flow pattern pressure loss, and liquid holdup data in gas-liquid donwflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons., *J. of Chem. Eng. of Japan.*, **9**: 305.

-
74. Morita S., Smith J. M. (1978) mass transfer and contacting efficiency in a trickle bed reactor. *Ind. Eng. Chem.. Fund.*, **17**: 113.
75. Murrays J., Roberta A., Hall A. A., Griffini M. (1980) Microbial metabolism by a pure strain of *Pseudomonas sp.*, *J. Gen. Microbiol.*, **120**: 89-94.
76. Niemi G. J., (1987) structural features associated with degradable and persistent compounds., *Environ. Toxicol. Chem.*, **6**: 157-171
77. Okkerse W., Ottengraf S., Osinga-Kuipers B., Okkerse M. (1999) Biomass accumulation and clogging in biotrickling filters for waste gas treatment evaluation of a dynamic model using dichlometane as a model pollutant. *Biotch and Bioeng.* **63.**, 418-430.
78. Ollis F. D. and Bayle E. J. (1986) Bichemical Engineering fundamentals. Second edition., *McGraw- Hill, International Editions, Singapure.*
79. Onda K., Takeuchi H., Koyama Y. (1967) Effects of the packing material on the wetted surface area., *Kogaku Kogaku.*, **31**: 126 Citado en Gianetto y Specchia (1992)
80. Ostergaard, K., and M. L. Michelsen. (1970) *Chem. Eng. J.*, **2** p. 37
81. Ottengraf s., Diks R. (1992) Review paper: Process technology of biotechniques. In biotechniques for air pollution abatement and odor control policies. *Eds. A. J. Dragt & J. van Ham. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.* 1-32
82. Pabst G. S., Brown L. R., (1968) *Develo. Ind. Microbiol.* **9.**, p. 394
83. Pironti F., Mizrahi D., Acosta A., Gonzáles-Mendizábal D. (1999) liquid-solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a phisical method. *Chem. Eng. Sci.* **54**: 3793-3800.

-
84. Puranik S. S., Vogelpohl A. (1974) Effective interfacial area in irrigated packed columns., *Chem. Eng. Sci.*, **29**: 501
85. Reimer M., Kristensen G. H., Harremoës P. (1980) Residence time distribution on submerged filters. *Wat. Res.* **14**: 949-958
86. Satterfield C. (1975) trickle-bed reactors (journal review). *Alche journal.* **21**: 209-227.
87. Seader J.D., Henley J. E. (1998) Separation Process Principles. *John Wiley & Sons, Inc.*
88. Schawartz T. G., Wegwe E., Dudocovic M. P. (1976) A new tracer method for determination of liquid-solid contacting effectiveness in trickle bed reactors., *AlchE J.*, **22**: 894.
89. Shat Y., Stiegel G., Shearma M.M. (1978) Backmixing in gas-liquid reactors. *AlchE J.* **24**: 369.
90. Shah Y. T. (1979) Gas-liquid solid reactor design. *Mcgraw Hill. New York*
91. Shulman H. L., Ullrich C. F., wells N. (1955) performance of packed beds, I Total, static and operating holdup., *AlchE J.*, **1**: 247-253.
92. Sicardi S., Baldi G., Gianetto A. (1980) Ctatalyst area wetted by flowing and semi-stagnant liquid in trickle bed reactors., *Chem. Eng. Sci.*, **35**: 67.
93. Singlenton I. (1994) Microbial metabolism of xenobiotics: fundamental and applied research., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **59**: 9-23.

-
94. Smith F. L., Sorial G. A., Siudan M. T., Breen A. W., Biswas P. (1996). Delopment of two biomass control strategies of highly efficient biofilters with high toluene loadings. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1744-1751.
95. Song J., Kinney K. (2000) effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution and activity: linking biofilm proprieties to bioreactor performance. *Biotech and Bioeng.* **68**: 508-516.
96. Soto Y. T., Hirose F., Takahashi M. T. (1973) Pressure drop and liquid holdup in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow., *J. of Chem. Eng. Japan.*, **6**: 315.
97. Specchia V., Baldi G. (1977) Pressure drop and liquid hold-up for two phase cocurrent flow in packed beds., *Chem. Eng. Sci.*, **32**: 515
98. Stegeman D., van Rooijen F. E., Kamperman A. A., weijer S., Westerterp K. R. (1996) residence time distribution in the liquid phase in a cocurrent gas-liquid trickle bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**: 378-385.
99. Swaine D. E., Daugulis A. J. (1989) Liquid residence time distributions in immobilized cell Bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.* **33**: 604-612
100. Torres M. (1998) estudio del efecto de algunos factores de operación en la oxidación biológica de CS₂ en un bio-lavador de lecho escurrido. *Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)*
100. Trejo A. (2001) caracterización de un biorreactor de lecho escurrido para la degradación de metanol durante un periodo largo de operación. *Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I).*

-
101. Tsamatsoulis D., Papayannakos N. (1995) Simulation of non-ideal flow in trickle bed hydrotreater by the cross-flow model. *Chem. Eng. Sci.*, **50**: 3685-3691.
 102. Turpin J. L., Huntington R. L., (1967) Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed bed., *AlchE J.*, **13**: 1196-1202.
 103. Ueyama H., Yamauti Y., Tuki N., Fukimbara T. (1971) Studies on the fermentation of petrochemicals. I. Taxonomic studies on *Arthrobacter* sp. Isolated from soil. *ferment. Technol.*, **49**: 581-586
 104. Urrutia G., Bonelli P., Cassanello M. C., Cukiernan A. L. (1996) On dynamic liquid hold up determination by the drainage method. *Chem. Eng. Sci.* **51**: 3721-3726.
 105. van der Laan E. T. (1958) *Chem. Eng. Sci.*, **7**: 187
 106. van Hasselt B. W., Calis H. P. A., Sie T. S., van den bleek. (1999) Gas-and liquid-phase residence time distribution in the tree-levels-of porosity reactor. *Chem. Eng. Sci.* **54**: 5047-5053.
 107. Villiermaux J., Van Swaaij W. P. M. (1969) A representative model for the residence time distribution in a semi-infinite reactor with axially dispersed piston flow and stagnant zones. Application for trickle flow in column with Rasching rings. *Chem. Eng. Sci.* **24**: 1097.
 108. Wammes W. J. A. and Westerterp K. R. (1991b) Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gas-liquid trickle bed reactor., *Chem. Eng. Technol.*, **14**: 406
 109. Wammes W. J. A., Mechielsen S. J., Westerterp K. R. (1991c) The influence of pressure on the liquid holdup in a cocurrent gas-liquid trickle bed reactor operating at low gas

- velocities., *Chem. Eng. Technol.*, **46**: 409
110. Weber J. F., Hartmans S. (1996) Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air. *Biotechnol. Bioeng.* **50**: 91-97.
111. Webster T., Cox H., Deshusses M. (1999) Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-state biotrickling filter reactor. *Environmental progress.* **18.**, 162-172
112. Wen, C. Y. and L. T. Fan. Models for Flow system and chemical reactors, *Chemical Processing and Engineering Monograph series.* Marcel Dekker. Inc., New York, 1975.

APENDICE A

Apéndice A.1

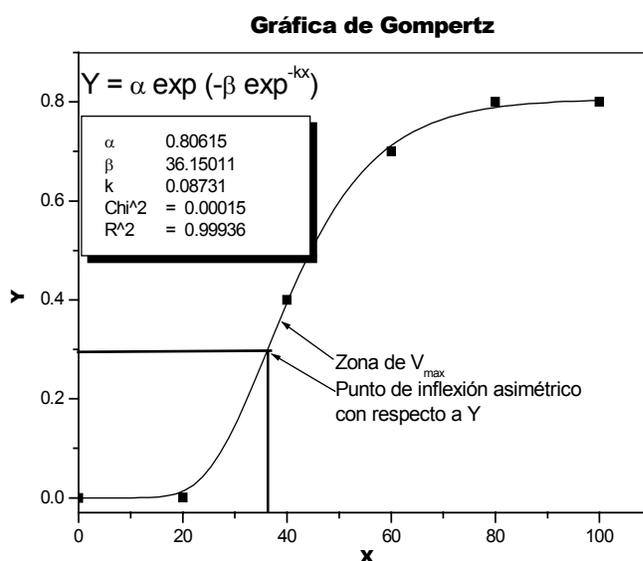
Modelo de Gompertz

Como se menciona en el capítulo de materiales y métodos los datos experimentales de la tasa intrínseca de consumo de oxígeno e Isopropanol (respirometría y microcosmos, respectivamente); se modelaron mediante regresión usando el modelo de Gompertz, una función asintótica propuesta por Benjamín Gompertz en 1825 la cual ha sido utilizada para modelar el crecimiento tanto de plantas (Hunt, 1982), como de bacterias (Zwietering et.al. 1990). Esta función tiene tres parámetros arreglados como una doble exponencial:

$$Y = \alpha \exp(-\beta \exp^{-kx}) \quad (\text{A.1})$$

Donde Y es la variable aleatoria a estimar; α es la máxima cantidad de Y (tiene las mismas unidades de Y) y k es la razón de cambio específico de la variable dependiente con respecto a la variable independiente (en unidades de x^{-1}); x es la variable independiente.

La forma de esta función se muestra en la grafica A-1.



Gráfica A-1 Modelo de Gompertz

Puede verse en esta gráfica que la función permite modelar fenómenos con una forma sigmoideal como es el caso de muchos fenómenos biológicos.

El punto de inflexión en el modelo de Gompertz ocurre en $X = (\ln \beta) / k$ al igual que el modelo logístico: $Y = \alpha / (1 + \beta \exp^{-kx})$, sin embargo a diferencia de este último que es simétrico con respecto al punto de inflexión en la variable Y en $\alpha / 2$, el modelo de Gompertz es asimétrico en la dimensión Y con un punto de inflexión en $\alpha / 2$ (gráfica A-1). Esta característica le da mayor flexibilidad al modelo de Gompertz sobre el logístico (Hunt, 1982)

En el caso del consumo de la fuente de carbono y del oxígeno, el modelo de Gompertz quedara de la siguiente forma.

$$Sc = \alpha \exp(-\beta \exp^{-kt}) \quad (A-2)$$

Donde $Sc = (So - S)$, es la cantidad de Isopropanol y oxígeno consumido (en g o mg) en el tiempo t (en horas y segundos, respectivamente); α (mg o g de sustrato/ unidad experimental) es la máxima cantidad de Isopropanol u oxígeno consumida y k (h^{-1} o seg^{-1}) es la velocidad específica de consumo de Isopropanol u oxígeno.

Para calcular la velocidad de consumo de sustrato V_{max} a partir de la ecuación de Gompertz se deriva Sc con respecto a t:

$$Vc = \frac{dSc}{dt} = \alpha \circ \beta \circ k \circ \exp(-\beta \exp(-kt)) \exp(-kt) \quad (A-3)$$

La ecuación (a-3) representa la velocidad de consumo Vc como función del tiempo.

Para obtener la velocidad máxima, se deriva la ecuación (A-3) y se iguala a 0, ya que cuando $f'(c) = 0$, la gráfica tiene una recta tangente horizontal en el punto donde $t = c$; y la ecuación (A-

3) tiene un valor máximo o mínimo en dicho punto. Para saber si el punto es máximo o mínimo se aplica la prueba de la segunda derivada: si $f''(c) < 0$ entonces f tiene un máximo en c (Leithold, 1982)

Derivando la ecuación (a-3), obtenemos:

$$\frac{dV_c}{dt} = \exp(-\beta \circ \exp(-kt)) \circ [\alpha \circ \beta \circ k \exp(-kt) \circ (\beta \circ k \exp(-kt) - k)] \quad (\text{A-4})$$

Igualando a cero la función (A-5): $f'(c) = 0$ y despejando c :

$$c = \frac{\ln\left(\frac{1}{\beta}\right)}{-k} \quad (\text{A-5})$$

En consecuencia se obtiene un mínimo o un máximo cuando la ecuación (A-3) se evalúa en el punto c :

$$\frac{V_c(C)}{dt} = \alpha \circ k \exp(-1) \quad (\text{A-6})$$

Se puede demostrar que el valor de V_c/dt valuado en el punto c es un máximo ya que $f''(c) < 0$ (datos no mostrados), por lo que la ecuación (A-7) expresa el valor máximo de consumo.

$$V_{\max} = 0.368 \circ \alpha \circ k \quad (\text{A-7})$$

La máxima velocidad de consumo de sustrato en cada unidad experimental, V_{\max} , se expresa en mg de sustrato/unidad experimental-h. Si se conoce el contenido de proteína en cada unidad experimental, se puede expresar la velocidad máxima en términos de mg de sustrato/mg de proteína-h.

Apéndice A.2

Normalización de la curva de DTR

Los experimentos para determinar la curva de distribución de tiempos de residencia de la fase líquida, se realizó por medio de la técnica estímulo respuesta, introduciendo una cantidad conocida de trazador M (kg o moles) en la forma de pulso, se tomaron lecturas a la salida del BLE y se registraron las concentraciones en función del tiempo.

El primer paso fue realizar un balance de trazador, para esto se utilizó la técnica de integración numérica (área bajo la curva). El objetivo es comprobar que el trazador sigue la misma ruta del patrón de flujo, si la cantidad inyectada se recupera a la salida, significa que la curva obtenida representa adecuadamente el patrón de flujo de la fase fluida.

$$A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad \left[\frac{\text{Kg} \cdot \text{s}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{A-2.1})$$

Posteriormente se calculó el tiempo promedio, con la siguiente expresión:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{V}{v} \quad [\text{s}] \quad (\text{A-2.2})$$

Para encontrar la curva normalizada, simplemente se divide las concentraciones registradas por M/v , como se representan en la siguiente expresión:

$$E = \frac{C_{\text{Pulse}}}{M/v} \quad (\text{A-2.3})$$

Por ultimo se encuentra la curva E_θ en función del tiempo adimensional ($\theta = t/\bar{t}$):

$$E_\theta = \bar{t} E = \frac{V}{v} \cdot \frac{C_i}{M/v} = \frac{V}{M} C_i \quad (\text{A-2.4})$$

Que es la curva que se utiliza para ajustar la curva experimental a ciertos modelos matemáticos que describen el patrón de flujo dentro del BLE , como se muestra en la siguiente gráfica hipotética (A-2)

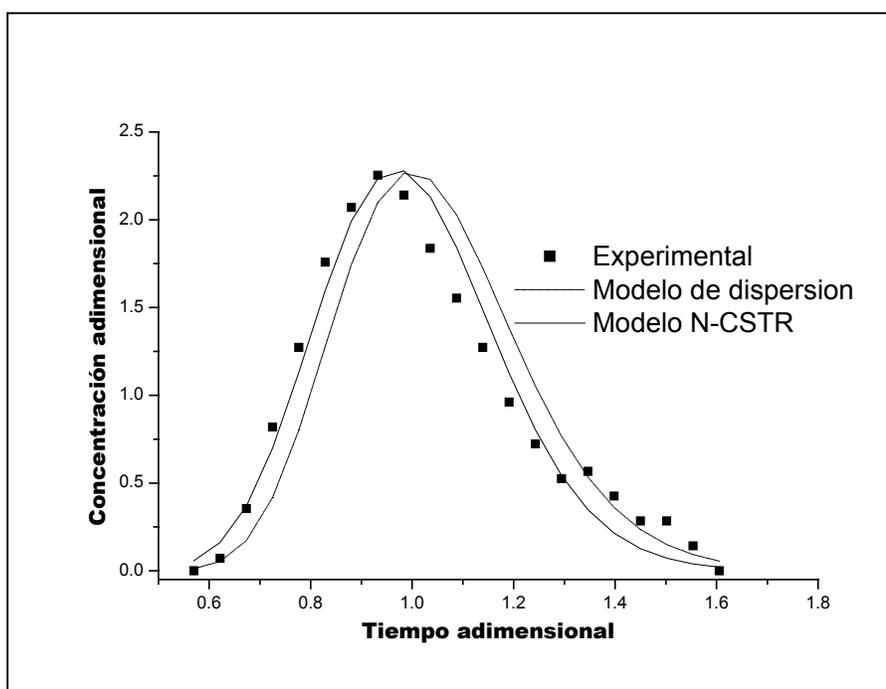


Figura A-3 Curva adimensional normalizada. E_θ vs θ

En las siguientes secciones se describen los modelos utilizados para las curvas de DTR.

Apéndice A.3

Modelo de dispersión

Si introducimos un pulso ideal de trazador en la corriente de entrada del fluido, el pulso se dispersa al pasar por el reactor y para caracterizar esta dispersión asumimos un proceso como el de la difusión impuesto sobre el flujo pistón. Llamamos a esto dispersión o dispersión longitudinal a la difusión molecular. Esta difusión está caracterizado por el coeficiente de dispersión D (m^2/s)

- Un valor grande de D significa rápida dispersión de la curva del trazador.
- Pequeño valor de D significa poca dispersión
- $D = 0$ significa sin dispersión, por lo tanto flujo pistón.

También $\left(\frac{D}{uL}\right)$ es el grupo adimensional que caracteriza la dispersión del fluido.

Si en flujo pistón de un fluido, a la entrada se sobreimpone algún grado de remezclado, la magnitud del cual es independiente de la posición dentro del reactor. Esta condición implica que no existen puntos de estancamiento, no hay flujo preferencial o corto circuito del fluido en el reactor. Este es llamado el modelo de flujo pistón disperso, o simplemente modelo de dispersión.

La figura A-3 representa lo descrito arriba.

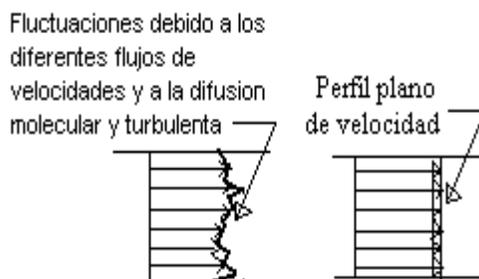


Figura A-3 Representación de la dispersión (modelo de flujo pistón disperso)

Debido a que el proceso de mezclado involucra redistribución de material del flujo del fluido a través del reactor nosotros podemos considerar estas perturbaciones de naturaleza estática, parecidas a la difusión molecular. Para la difusión molecular en la dirección-x la ecuación diferencial que gobierna esta dada por la ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \quad (\text{A-3.1})$$

Donde D , el coeficiente de difusión molecular, es un parámetro el cual caracteriza únicamente el proceso. De una manera análoga podemos describir todas las contribuciones del intermezclado del flujo del fluido en la dirección-x, por medio de una expresión similar:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \quad (\text{A-3.2})$$

Donde el parámetro D , el cual llamamos dispersión axial o longitudinal, únicamente caracteriza el grado de retromezclado durante el flujo.

En forma adimensional donde $z = (ut + x) / L$ y $\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{tu}{L}$, la ecuación

diferencial básica que representa el modelo de dispersión se convierte:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{A-3.3})$$

Donde el grupo adimensional $\left(\frac{D}{uL} \right)$, llamado número de dispersión, es el parámetro que mide las

magnitudes de la dispersión axial, esto es:

$\left(\frac{D}{uL} \right) \rightarrow 0$ Dispersión despreciable, por lo tanto flujo pistón.

$\left(\frac{D}{uL} \right) \rightarrow \infty$ Dispersión grande, por lo tanto flujo mezclado.

Este modelo usualmente representa muy satisfactoriamente el flujo que se desvía no mucho del flujo pistón, como en reactores empacados y tubos.

Para pequeños valores de dispersión (si $\left(\frac{D}{uL}\right)$ es muy pequeño) la dispersión de la curva no sufre cambios significativos en su forma al pasar por el punto de medición. Bajo estas condiciones la solución de la ecuación A-3.3 no es difícil y da una curva simétrica (ecuación A-3.4).

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)}\right] \quad (\text{A-3.4})$$

Se ha encontrado que un error máximo en la estimación de (D/uL) está dado por:

$$\text{error} < 5\% \text{ cuando } \frac{D}{uL} < 0.01 \quad (\text{A-3.5})$$

Para desviaciones grandes del flujo pistón, $(D/uL) > 0.01$, la curva sufre cambios y es por que en el punto de medición, la muestra pasa lentamente provocando que la curva sea asimétrica. Debemos considerar dos tipos de condiciones de frontera: ya sea que el flujo pase por las fronteras sin ser perturbado (nosotros llamamos a este fenómeno condición de frontera abierta), o si tienes flujo pistón fuera de la entrada del reactor (Nosotros llamamos a esto condición de frontera cerrada). En todos los casos se puede evaluar $\left(\frac{D}{uL}\right)$ de los parámetros de la curva del trazador; sin embargo, cada curva tiene su propia matemática. Debemos observar la curva del trazador para la condición de frontera cerrado y abierto.

Reactor cerrado. No existe una expresión analítica para la curva E. Sin embargo podemos construir la curva por métodos numéricos o evaluar su promedio y su varianza exactamente como lo hizo por primera vez van der Laan (1958). Esto es:

$$\bar{t}_E = \bar{t} = \frac{V}{v} \quad \text{o} \quad \bar{\theta}_E = \frac{\bar{t}_E}{\bar{t}} = \frac{\bar{t}_E v}{V} = 1$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \left[1 - e^{-\frac{uL}{D}}\right] \quad (\text{A-3.6})$$

Reactor abierto. La expresión analítica para la curva **E** no es muy compleja. Las siguientes expresiones fueron desarrolladas por Levenspiel y Smith (1957)

$$E_{\theta,00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \quad (\text{A-3.7})$$

Apéndice A.4

Modelo de tanques en serie

Este modelo se puede usar para desviaciones no muy grandes del flujo pistón, el modelo de tanques en serie es simple, puede ser usado con cualquier cinética, y puede extenderse sin dificultad a cualquier arreglo con compartimientos, con o sin recirculación. El parámetro de este modelo es N (numero de tanques en serie).

El tiempo de residencia promedio y la varianza de la curva de DTR, ambas en tiempo y tiempo adimensional, fueron por primera vez derivados por Macmullin and Weber (1935) y son resumidos a continuación:

$$E_{\theta} = \left(N \bar{t}_i \right) E = N \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \dots \sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (\text{A-4.1})$$

Esta expresión representa el número de tanques que se necesitan para modelar el reactor real como N tanques ideales en serie.

Apéndice A.5

Cálculos de la fuente de carbón

Para convertir los valores de concentración calculados, por medio de las curvas de calibración a % de remoción o producción o gramos de carbono, se utilizaron las siguientes expresiones:



$$1 \text{ mol de isopropanol -----} 3 \text{ mol de } CO_2$$

$$60 \text{ g de isopropanol -----} 132. \text{ g de } CO_2$$

$$\text{g de C a partir del isopropanol} = \left(\text{g de isopropanol} \left(\frac{36 \text{ g de C}}{60 \text{ g de isopropanol}} \right) \right) \quad (A.5.1)$$

$$\text{g de C a partir de acetona} = \left(\text{g de acetona} \left(\frac{36 \text{ g de C}}{58 \text{ g de acetona}} \right) \right) \quad (A.5.2)$$

$$\text{g de C a partir de } CO_2 = \left(\text{g de acetona} \left(\frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de } CO_2} \right) \right) \quad (A.5.3)$$

$$\% \text{ CE de isopropanol} = \left(\frac{\text{g de isopropanol de entrada} - \text{g de isopropanol de salida}}{\text{g de isopropanol de entrada}} \right) * 100 \quad (A.5.4)$$

$$\% \text{ de mineralización} = \left(\frac{\text{g de C producidos en forma de } CO_2}{\text{g C alimentados a partir del isopropanol}} \right) * 100 \quad (A.5.5)$$

$$\text{Rendimiento de acetona } (Y_{AC/AIP}) = \left(\frac{\text{g de C a partir de acetona}}{\text{g de C degradados a partir del isopropanol}} \right) \quad (A.5.6)$$

$$\text{Rendimiento de } CO_2 (Y_{CO_2/AIP}) = \left(\frac{\text{g de C a partir de } CO_2}{\text{g de C degradados a partir del isopropanol}} \right) \quad (A.5.7)$$

NOMENCLATURA

A_C, A_T	área transversal al flujo del fluido, m^2
a_p	área específica del empaque por unidad de volumen de lecho, m^2/m^3
a_s	área interfacial por unidad de volumen, m^2/m^3
a_V	área específica de contacto, m^2/m^3
a_W	
a_{L-S}	área efectiva de contacto líquido-sólido, m^2
c	fracción ocupada por sólido.
C	concentración
C_d	concentración del trazador del fluido dinámico
C_s	concentración del trazador del fluido estático
C_T	concentración del trazador
d_p	diámetro de partícula, m^2
d_r	diámetro del reactor, m^2
D_a	difusión molecular, m^2/s
D, E_d	coeficiente de dispersión longitudinal o axial, m^2/s
d_{emp}	diámetro de empaque, m^2
d_{co}	diámetro de columna, m^2
D/uL	número adimensional de dispersión
D_{eff}	difusividad efectiva
d'	longitud característica de empaque, m^2
d_e	diámetro equivalente, $2/3 d_p \varepsilon / (1 - \varepsilon)$, m^2
d_h	
f	fracción de líquido estancado
f_w	eficiencia de mojado
f_{LG}	factor de fricción líquido-gas
g	aceleración de la gravedad, m/s^2
g_c	factor gravitacional
G_G	flujo másico superficial del gas. kg/m^2-s

G_L	flujo másico superficial del líquido, kg/m ² -s
G_a	número de Galileo, $gd_p^3 \varepsilon_p / \nu^2 (1 - \varepsilon_B)^3$
G_a^*	número de Galileo modificado, $d_p \rho_L (g \rho_L + \delta_{GL}) / \mu_L^2$
h_{oL}, h_L	volumen de retención de líquido total
k	volumen efectivo por unidad de volumen de reactor
k_m, K, K_S	coeficiente de transferencia de masa entre el líquido que fluye y el estancado, m/s
K_a	número de Kapitza, $Ka = (\sigma_L / \rho_L)^3 / g \nu_L^4$
$(K_A)_{aparente}$	Constante de adsorción aparente
$(K_A)_{lleno\ de\ liq.}$	Constante de adsorción a empaque completamente inundado
L_L	Flujo másico superficial del líquido, kg/m ² -s
m	coeficiente de partición
N	número de tanques en serie
$(\Delta P/L)_{LG}$	caída de presión por longitud de reactor, Pa/m
Pe	número de Peclet
Pe_{O-O}	número de Peclet en condición de frontera abierto-abierto
Pe_{C-C}	número de Peclet en condición de frontera cerrado-cerrado
Q	flujo volumetrico, m ³ /s
Q_{min}	velocidad superficial promedio mínimo, m/s
Q_S	velocidad superficial promedio del fluido, m/s
Re_G	número de Reynolds del gas
Re_L	número de Reynolds del líquido
Re_G	número de Reynolds en función de la velocidad intersticial, $Re = u d_p / \nu (1 - \varepsilon)$
S'	<i>factor de forma</i>
S_L	
S_T	tensión superficial, N/m
$S_{T,C}$	tensión superficial crítica, N/m
U	velocidad del fluido, m/s
u	velocidad intersticial, $u = Q / A_T \varepsilon_B$
u_L, u_{oL}	velocidad del líquido, m/s
u_G, u_{oG}	velocidad del gas, m/s

u_{lm} velocidad del fluido mínimo, m/s

V_{SG} velocidad superficial del gas

Z longitud del reactor, m

Símbolos griegos

δ_G gradiente de presión de la fase gas

δ_L gradiente de presión de la fase líquida

ε , ε_B porosidad del lecho

ε_{LT} volumen de retención de líquido total

ε_{LS} volumen de retención de líquido estático

ε_{din} volumen de retención de líquido dinámico

ε_{fd} volumen de retención de líquido de drenado libre

ε_{res} volumen de retención de líquido residual

$\psi_L = 1 + \rho_G / \rho_L (\psi_G - 1)$ parámetro para la determinación del VRL

μ_L viscosidad del líquido, kg/m²-s

μ_G viscosidad del gas, kg/m²-s

ρ_L densidad del líquido kg/m³

ρ_G densidad del gas kg/m³

σ varianza, s²

σ_θ^2 varianza adimensional

σ_L tensión superficial del líquido, N/m

σ_G tensión superficial del gas, N/m

χ parámetro de Lockhart y Martinelli, $\chi = (\delta_L / \delta_G)^{0.5}$