



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

12

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Análisis de un Biorreactor de Lecho Escurreido

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

presenta

M. en C. Ricardo A. Lobo Oehmichen

22 de Enero de 1999

Asesores:

Dr. Tomás Viveros García
Dr. Sergio Revah Moiseev

Jurado Evaluador de la Tesis:

Dr. Enrique Galindo Fentanes (Presidente)
Dr. Roberto Guzmán Zamudio (Vocal)
Dr. Mariano Gutiérrez (Vocal)
Dr. Rafael Chávez Rivera (Vocal)
Dr. Sergio Revah Moiseev (Secretario)

RESUMEN

Se presenta un análisis de los procesos locales que ocurren en un biorreactor de lecho escurrido (BLE) donde ocurre la eliminación de un sustrato presente en un gas. La remoción ocurre en una biopelícula mediante biorreacciones de primer orden y de orden cero. Se demuestra que la identificación del paso controlante de la remoción requiere del conocimiento de la concentración del sustrato en la fase líquida: cuando ésta es cercana a cero, el paso controlante es la transferencia de masa gas-líquido; y cuando es cercana a su valor en equilibrio con la fase gaseosa, el paso controlante son los fenómenos en la biopelícula. Se obtienen datos de la remoción de CS_2 en un BLE con una biopelícula formada por un consorcio de microorganismos *Thiobacilli*, se determina el valor de los parámetros de transferencia de masa y cinéticos y se demuestra que el BLE experimental opera en un régimen controlado principalmente por transferencia de masa gas-líquido.

Se formulan y resuelven modelos de BLE donde ocurren biorreacciones de primer orden y orden cero. Estos modelos constan sólo de dos parámetros cuyos valores se obtienen de experimentos. Los modelos se usan para demostrar cómo el tamaño del biorreactor depende del paso controlante de la remoción, del factor de absorción, de la conversión fraccional del sustrato y del patrón de contacto entre las fases gas y líquido. Los modelos reproducen efectivamente los perfiles de concentración en el gas y en el líquido para procesos de remoción con biorreacción de primer orden controlados por transferencia de masa y por la tasa de biodegradación y con biorreacción de orden cero controlados por tasa de biodegradación.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más grande reconocimiento al Dr. Tomás Viveros García y al Dr. Sergio Revah Moiseev, quienes fungieron como asesores de la investigación que se reporta en esta tesis. Además de brindarme un gran apoyo profesional y moral, los drs. Viveros y Revah me han distinguido con su amistad y mostraron una paciencia ejemplar ante las no pocas ocasiones en que, para perseguir otros intereses académicos y personales, me desvié temporalmente del curso de esta investigación. Por su calidad humana y científica, muchas gracias.

Uriel Aréchiga Viramontes, Felipe López Isunza, Alberto Ochoa Tapia y Jesús Álvarez Calderón han representado para mí valiosos referentes humanos y profesionales a lo largo de muchos años. Su amistad, la vivencia cotidiana y las estimulantes discusiones humanas y técnicas que he tenido con ellos, de algún modo se encuentran presentes en esta tesis.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a quienes con su trabajo la hacen posible les agradezco el estimulante ambiente y los medios que hicieron posible la realización de este trabajo.

La presencia de mis hijos Gabriela, Rodrigo y Adriana siempre ha sido un aliciente en la vida y, en particular, a lo largo del desarrollo de este trabajo.

No tengo palabras suficientes para agradecer el apoyo incondicional que recibí de mi esposa Mirtha durante todo este tiempo. Sin ella, simplemente este trabajo no hubiera sido posible.

Indice

RESUMEN	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
CAPITULO 1. Introducción	1
CAPITULO 2. La fenomenología en los biorreactores de lecho escurrido y su modelado	4
2.1 Hidrodinámica de los flujos	4
Caracterización del mezclado	5
Regímenes de flujo	8
Caída de presión	10
Volumen de líquido de retención	13
Mojado de la biopelícula	17
2.2 Transferencia de masa gas-líquido y líquido-biopelícula	18
2.3 La biopelícula	21
Transporte de masa y biorreacción	21
Crecimiento de la biopelícula	23
2.4 Modelado de biorreactores de lecho escurrido	25
2.5 Remoción biológica de compuestos de azufre reducido	27
CAPITULO 3. Objetivos	32
CAPITULO 4. Métodos experimentales	34
CAPITULO 5. Análisis de los procesos locales y modelado de un biorreactor de lecho escurrido	38
5.1 La aproximación cuasi-estacionaria	38
5.2 Análisis de los procesos locales en un BLE para una biorreacción de primer orden	41
Régimen de control por transferencia de masa gas-líquido	44

Régimen de control por fenómenos en la biopelícula	45
Régimen de control mixto	47
5.2 Un modelo para un biorreactor de lecho escurrido	49
La ecuación de la fase gaseosa	50
La ecuación de la fase líquida	51
La ecuación de la biopelícula	53
Las ecuaciones del modelo para flujo pistón en las fases fluidas	55
Adimensionamiento de las ecuaciones del modelo	55
Solución de las ecuaciones adimensionales del modelo	58
CAPITULO 6. Resultados y discusión	63
6.1 Análisis de datos experimentales	63
6.2 Análisis de los procesos locales	71
6.3 Comportamiento de un BLE de acuerdo al modelo	73
Control por fenómenos en la biopelícula	75
Control mixto	75
Control por transferencia de masa gas-líquido	76
Efecto del factor de absorción Q	77
6.4 Validación del modelo del biorreactor de lecho escurrido	81
6.5 Perspectivas de desarrollo futuro	84
CONCLUSIONES	85
NOMENCLATURA	87
REFERENCIAS	92
APENDICE 1. Derivación de algunas ecuaciones del Capítulo 5	98
APENDICE 2. Solución de las ecuaciones adimensionales del modelo	103
APENDICE 3. Análisis de un biorreactor de lecho escurrido con biorreacción de orden cero	108

CAPITULO 1

Introducción

La tecnología de los biorreactores de lecho escurrido (BLE) ha demostrado su utilidad en diversos procesos de tratamiento de aguas. En los últimos 20 años, su uso en la remoción de diversos compuestos contaminantes del aire ha ido creciendo en importancia y hoy se encuentran en operación múltiples procesos en Europa y en los Estados Unidos. Esta nueva biotecnología comienza a utilizarse en México y ya existen tres procesos instalados en la ciudad de Monterrey que controlan las emisiones de H_2S y CS_2 en plantas de rayón, celofán y esponja de celulosa. En términos generales, las biotecnologías para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas son atractivas por su relativa limpieza, condiciones de operación suaves, bajo costo y, particularmente, cuando el compuesto a remover es razonablemente biodegradable y su concentración en el gas es baja.

No obstante el potencial de aplicación de esta biotecnología, el conocimiento de los múltiples fenómenos que intervienen en el proceso de remoción biológica de una sustancia es aún muy limitado y no permite la predicción de su comportamiento. Por lo general, el conocimiento requerido para la implantación de un nuevo proceso debe ser obtenido por una paciente, sistemática y costosa experimentación. Ello obedece, en primer lugar, a la gran diversidad y complejidad que presentan los sistemas biológicos y al cambio en su comportamiento cuando sus condiciones ambientales varían. Por otra parte, aún persiste una insuficiente difusión del conocimiento y metodologías de disciplinas afines cuya aplicación pudieran ser de utilidad en el diseño de los bioprocesos, particularmente en lo tocante a los procesos físicos que acompañan a aquéllos.

Actualmente, el diseño y escalamiento de los BLE se hace en gran medida de manera empírica. El modelado matemático de los BLE constituye un paso adelante e

importante hacia una aproximación racional de su diseño y escalamiento. Para ello, se requiere contar con una visión lo más precisa posible de los fenómenos más relevantes que ocurren en ellos. En particular, es fundamental evaluar la importancia relativa de dichos fenómenos y, mediante una visión teórica de los mismos, encontrar los parámetros cuantitativos en que se expresan. La presente investigación se orienta en esta dirección y pretende contribuir a la descripción fenomenológica de los BLE.

El modelado matemático actual de los BLE presenta varias limitaciones. Una de las más serias es que se basan en datos experimentales donde el paso controlante de la remoción del sustrato no ha sido identificada con certeza y se infiere mediante el ajuste y estimación de diversos parámetros. Ello hace que las predicciones de los modelos sean inciertas. No se ha realizado un análisis sistemático de los principales procesos locales que ocurren en un BLE, de modo que el análisis de datos experimentales es deficiente y con frecuencia se infiere de él información que en realidad está basada en suposiciones. Tampoco se cuenta con una identificación clara y explícita de los principales parámetros que rigen el comportamiento de un BLE.

La investigación que aquí se reporta aspira a contribuir a superar estas limitantes. En el Capítulo 2 se discuten los fenómenos más importantes que se reconocen presentes en los BLE y el grado de conocimiento cualitativo y cuantitativo que se tiene sobre ellos. Se destaca la importancia de la hidrodinámica de las fases fluidas sobre los procesos de transferencia de masa presentes en un BLE y se argumenta por qué los parámetros que los rigen no pueden estimarse confiablemente. Se justifica la necesidad de utilizar cinéticas simplificadas para la biorreacción y se discuten las dificultades para describir de manera detallada el proceso de difusión-biorreacción en una biopelícula. Finalmente, se evalúa críticamente la manera en que los diferentes modelos de BLE publicados toman en cuenta la fenomenología de los BLE y las limitaciones que a consecuencia de ello tienen las predicciones basadas en dichos modelos. Con base en esta evaluación, en el Capítulo 3 se definen los objetivos de la presente investigación y se establecen las aportaciones que al conocimiento del campo de los BLE ésta representa.

En el Capítulo 4 se describe el BLE y los métodos que se utilizaron para obtener datos experimentales de remoción de CS_2 . Estos datos sirven de base para la comprobación de la teoría objeto de esta investigación. Dicha teoría se presenta en el Capítulo 5. Se desarrolla un análisis de los procesos locales que ocurren en un BLE para remover un sustrato mediante una biorreacción de primer orden y sin limitación por oxígeno. También se formula y resuelve un modelo de un BLE capaz de representar las características principales de su comportamiento.

La teoría desarrollada sobre los procesos locales se aplica en el Capítulo 6 para la obtención de los parámetros principales del proceso de remoción del CS_2 que se estudia experimentalmente y para identificar el paso controlante del mismo. También se presentan y discuten los resultados de diversas simulaciones de un BLE realizadas con base en el modelo desarrollado. Se analiza el efecto que sobre el tamaño de un BLE tienen los parámetros del modelo y el patrón de contacto de las fases gas y líquido. Para validar el modelo se comparan sus predicciones con las mediciones experimentales de la remoción del CS_2 y con otras publicadas en la literatura. Finalmente, en las Conclusiones se resumen las contribuciones de la presente investigación al avance del conocimiento de los biorreactores de lecho escurrido.

CAPITULO 2

La fenomenología en los biorreactores de lecho escurrido y su modelado

La finalidad de este capítulo es examinar el grado de avance del conocimiento actual sobre los fenómenos que suceden en un BLE que permita orientar el desarrollo de un modelo que describa su comportamiento. Los BLE son una nueva tecnología y la información existente sobre ellos es relativamente escasa. Por ello, en este capítulo se acude también a revisar el conocimiento existente sobre sistemas que comparten semejanzas con los BLE, tales como los reactores químicos gas-líquido y de lecho escurrido. En tanto la presente investigación se centra en el modelado matemático de un BLE para describir su comportamiento local y global basado en fenómenos de transporte a nivel del continuo, la revisión de la literatura que sigue se ubicará en este nivel.

2.1 Hidrodinámica de los flujos

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 del 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 informa sobre los tiempos de retención dentro de un equipo de elementos de volumen de fluido, 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 de reactivo, bajo condiciones reales de operación de un reactor industrial, puede suponerse razonablemente que en la mayoría de los casos el micromezclado es total (Kastanek y col., 1993). En lo que sigue, cuando se haga referencia a la palabra mezclado, deberá entenderse que se alude al *macromezclado*.

Caracterización del mezclado

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, mezclado completo) o si es necesario emplear algún modelo de flujo no-ideal. 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 DTR depende del tipo de equipo, su geometría, patrón de contacto de las fases (cocorriente o contracorriente, flujo cruzado), las magnitudes de los flujos y su cociente, las propiedades de las fases, el tipo y tamaño de empaque, etc.

Hasta donde el autor conoce, no existen estudios publicados relativos a la DTR en BLE. Sin embargo, algunos resultados de la considerable cantidad de literatura sobre DTR en 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 empaques empleados, así como en las características del lecho resultante; su diferencia más relevante radica en la presencia de biopelículas y las reacciones biológicas. 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.

Las conclusiones más relevantes de la diversidad de estudios sobre la caracterización de los flujos de gas y líquido en reactores de lecho escurrido gas-líquido (Kastanek y col.,

1993, Shah y col., 1978; Shah, 1979) que se evalúan aplicables a los BLE pueden resumirse en:

- Los datos experimentales muestran la existencia de un grado considerable de retromezclado axial en las dos fases fluidas. Éste es más importante en la fase líquida que en la gaseosa y mayor en operación a contracorriente que en cocorriente.
- 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 de gas.
- 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 éstos a partir de datos experimentales y se dificulta el asignarles un significado físico preciso (Tsamatsoulis y Papayannakos, 1995).
- Para el modelo de un solo parámetro, se recomienda utilizar las siguientes correlaciones para estimar el coeficiente de dispersión axial:

Cocorriente hacia abajo (Hochman y Efron, 1969):

$$Pe_G = 1.8Re_G^{-0.7} \times 10^{-0.005Re_L} \text{ gases} \quad (2-1)$$

$$Pe_L = 0.042Re_L^{0.5} \text{ líquidos} \quad (2-2)$$

con $Pe_G = u_G d_p / E_G$; $Pe_L = u_L d_p / E_L$; $Re_G = u_{G\text{sup}} \rho_G d_p / \mu_G (1 - \varepsilon)$;

$$Re_L = u_{L\text{sup}} \rho_L d_p / \mu_L (1 - \varepsilon)$$

Contracorriente (Sater y Levenspiel, 1966):

$$Pe_G = 0.0585(a_s d_p)^{2.6} Re_G^{-0.67} \times 10^{-0.0026 Re_L} \quad \text{gases} \quad (2-3)$$

$$Pe_L = 7.58 \times 10^{-3} Re_L^{0.703} \quad \text{líquidos} \quad (2-4)$$

donde las definiciones del número de Peclet son las mismas arriba expresadas, y los números de Reynolds están dadas por $Re_G = u_{G\text{sup}} \rho_G d_p / \mu_G$; $Re_L = u_{L\text{sup}} \rho_L d_p / \mu_L$.

- 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 de 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 .
- En general, el efecto del mezclado axial en este tipo de reactor es mayor que en lechos empacados de una sola fase, aunque es aun relativamente pequeño; por ello, la DTR de cada fase puede representarse de modo realista por el modelo de dispersión axial. Para reactores de nivel industrial con una relación Z/d_r alta, puede suponerse que el mezclado axial del gas no afecta la conversión y la selectividad de las reacciones y, en consecuencia, el flujo de la fase gaseosa puede ser aproximado con suficiente exactitud por el modelo de flujo pistón; por otra parte, el uso del modelo de dispersión axial para el flujo de líquido es adecuado y generalmente conduce a diseños conservadores.
- 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 el “by-passing” del líquido en el lecho, y asegurar un mojado uniforme del empaque. Debe ponerse especial cuidado en el diseño del distribuidor de líquido y, en reactores largos, puede ser necesaria la redistribución del líquido en puntos intermedios. Gianetto y Specchia (1992) sugieren que un criterio para una distribución de líquido aceptable es

$$Z > 0.25 d_r^2 / \sqrt{d_p} \quad (2-5)$$

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

Regímenes de flujo

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

Existen diversos regímenes de flujo en lechos empacados con flujo cocorriente hacia abajo: flujo escurrido (fase gaseosa continua, baja interacción gas-líquido), flujo pulsante, flujo en rocío y flujo burbujeante. El establecimiento de un régimen particular en un lecho empacado depende de las velocidades de flujo del gas y del líquido, el tipo y tamaño del empaque y de la naturaleza y propiedades del líquido. En operaciones a contracorriente, sólo los regímenes de flujo escurrido y de flujo burbujeante son de interés para reactores gas-líquido-sólido; en este patrón de contacto entre el gas y el líquido puede ocurrir el fenómeno de inundación.

Con base en datos de diversos autores, Gianetto y Specchia (1992) prepararon un mapa (Figura 2-1) en el cual aparecen las regiones donde suceden los distintos regímenes de flujo en función de los flujos máxicos de gas y líquido, de algunas propiedades de éstos y de la fracción hueca del lecho. Este mapa permite identificar el régimen de flujo en un reactor multifásico determinado.

Conviene ahora describir algunas de las características del flujo escurrido. Las velocidades lineales medias que son típicas en las películas de líquido que descienden a lo

largo del empaque en el régimen escurrido son semejantes a las de una película líquida laminar sobre una superficie inclinada plana. Sin embargo, en un lecho con empaque al azar el flujo de la película líquida se ve interrumpido repetidamente conforme pasa de una pieza de empaque hacia otra y estas interrupciones pueden dar lugar a mezclado dentro del líquido (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951; Davidson y col., 1959; Davidson, 1959).

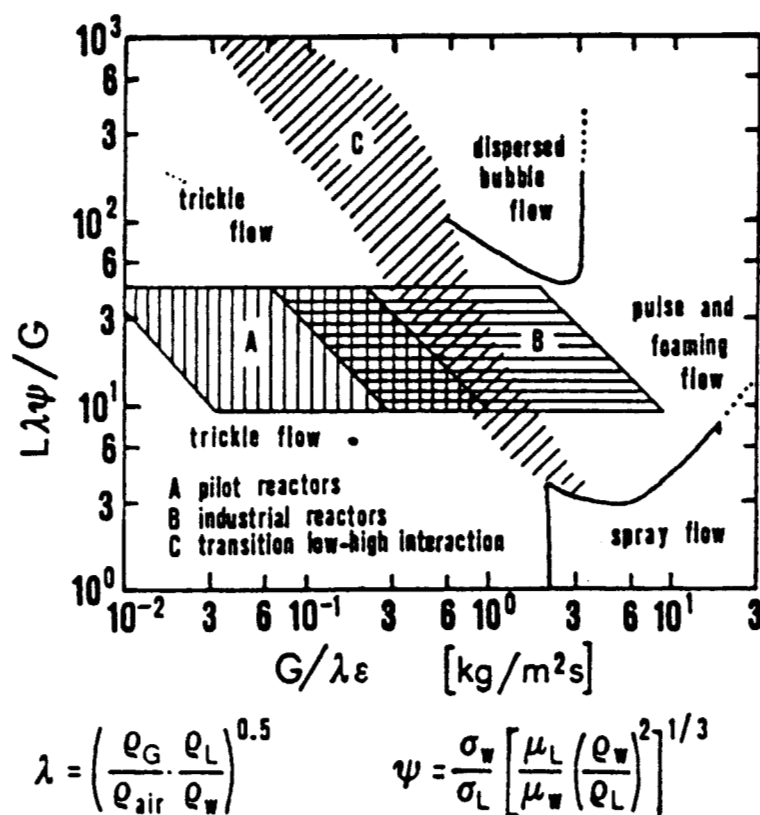


Figura 2-1. Mapa de regímenes de flujos descendentes (Gianetto y Specchia, 1992).

Por otra parte, el flujo del líquido en empaques estructurados como el usado en el BLE objeto del presente trabajo (Figura 4-1) no tiene las mismas características que el que ocurre en empaques al azar. Sin embargo, bajo las condiciones empleadas cae dentro de la zona del régimen escurrido en el mapa de flujo de Gianetto y Specchia (1992). En el empaque estructurado las interrupciones del flujo de la película líquida son menos frecuentes que en los empaques al azar, aunque existen numerosos cambios en la dirección del flujo que también pueden dar lugar a procesos de mezclado de la película líquida. Puede

decirse entonces que es más realista suponer que la película líquida descendente se encuentra bien mezclada que suponerla en flujo laminar.

Si bien el régimen escurrido puede representar adecuadamente el flujo de 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 biopelículas sobre un soporte sólido afecta la hidrodinámica del líquido, la cual a su vez afecta la acumulación de biopelícula. En las secciones que siguen se discutirán algunos aspectos de la estructura de las biopelículas, la naturaleza del flujo de agua en su vecindad y su influencia en la transferencia de masa.

Caída de presión

La caída de presión a través de un BLE tiene implicaciones en los costos de compresión del gas y de bombeo del líquido, además de afectar 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 de un BLE presenta dificultades, en tanto no existen correlaciones probadas y aceptadas para los tipos de empaques utilizados. Puede acudir, sin embargo, a correlaciones para sistemas análogos donde los tamaños y tipos de empaque, así como las características del lecho resultante difieren en mayor o menor grado respecto de las de un BLE. Para flujo cocorriente hacia abajo y como una aproximación puede emplearse la correlación de Larachi y col. (1991) para reactores químicos de lecho escurrido recomendada por Gianetto y Specchia (1992):

$$f_{LG} = \frac{1}{K_0^{1.5}} \left(A + \frac{B}{K_0^{0.5}} \right) \quad (2-6)$$

donde

$$f_{LG} = \frac{(\Delta P/\Delta Z)_{LG} d_h \rho_G}{2G^2}; K_0 = X_G (\text{Re}_L \cdot \text{We})^{0.25}; X_G = \frac{G}{L} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0.5} \quad (2-7)$$

$$A = 31.3 \pm 3.0; B = 17.3 \pm 0.6 \quad (2-8)$$

Para flujo a contracorriente, Shah (1979) recomienda la utilización de la correlación de Morton y col. (1964):

$$(\Delta P/\Delta Z)_{LG} = \frac{8.5 \mu_G a_p G}{\rho_G} + \frac{a_p G^2}{\rho_G} \left(\frac{\mu_G a_p}{G} \right)^{0.1} \frac{1}{\varepsilon^3} \quad (2-9)$$

Existe poca información relativa a empaques estructurados del tipo empleado en este trabajo. El empaque se encuentra descrito en el Capítulo 4 y consiste de láminas corrugadas dispuestas verticalmente, con el eje axial de los canales formando un determinado ángulo β con respecto al eje de la torre; el ángulo de apertura de las corrugaciones es α . Spekuljak y Billet (1989) han publicado una correlación para la caída de presión en este tipo de empaque, aunque los datos en que se basa sólo se refieren a la fase gaseosa. De acuerdo a estos autores

$$(\Delta P/\Delta Z) = \frac{2f^* \rho u_{G,\text{sup}}^2}{d_h \cos^2 \beta} \quad (2-10)$$

donde

$$f^* = \frac{f_{cl} \text{sen}(\alpha/2) + f_w}{1 + \text{sen}(\alpha/2)} \quad (2-11)$$

En estas ecuaciones v es la velocidad intersticial del fluido; f_{cl} es el factor de fricción para la capa límite; y f_w es el factor de fricción en la pared de canal del empaque. Estos últimos factores de fricción están dados por

$$f_{cl} = 1.1721 \sqrt{\frac{\text{sen} \alpha \cdot \text{sen}(2\beta) \cdot \cos \beta}{\text{sen}(\alpha/2)[1 + \text{sen}(\alpha/2)]} \cdot \frac{1 - \cos(2\beta)}{1 + \cos(2\beta)} \cdot \frac{1}{\sqrt{Re}}} \quad (2-12)$$

$$f_w = \frac{12.81 + 0.0175\alpha - 1.5 \times 10^{-4} \alpha^2}{Re} \quad (2-13)$$

En las expresiones anteriores

$$Re = \frac{d_h u_{G,\text{sup}} \rho}{\mu_G}; \quad d_h = \frac{(a-c)\text{sen} \alpha}{1 + \text{sen}(\alpha/2)} \quad (2-14)$$

Usando el mismo tipo de empaques estructurados, Colazo y col. (1991) extendieron el trabajo de Spekuljak y Billet (1989) a sistemas líquidos. Aquéllos usaron una modificación de la definición del factor de fricción tal que:

$$f = \frac{f^*}{\cos^2 \beta} \quad (2-15)$$

y obtuvieron una buena correlación para éste en las regiones de flujo laminar y de transición. Colazo y col. (1991) también obtuvieron varias correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa líquido-empaque.

Al usar cualquiera de las anteriores correlaciones, u otras, debe tenerse en mente que aplican a lechos donde la superficie del empaque está limpia. En los BLE, la acumulación de biopelícula causa un incremento en la fricción contra el flujo de líquido. En el pasado las biopelículas habían sido vistas como superficies “rugosas”, en analogía con los elementos rugosos presentes en la superficie de tubos. Sin embargo, estudios recientes (Lewandowski y Stoodley, 1995; Lewandowski y col., 1992, 1993; Stoodley y col., 1994)

demuestran que el modelo de la biopelícula como superficie rugosa es demasiado simplificado para describir la compleja fenomenología en la vecindad de la interfase biopelícula-líquido.

La acumulación de biopelícula frecuentemente se asocia con un aumento en la rugosidad de su 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 sólo 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 más 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 causa oscilaciones en la biopelícula. Estos autores discuten en detalle el mecanismo de formación de los *streamers* y asocian la interacción de éstos con el flujo de agua a la caída de presión observada. Esquemáticamente, dicha interacción puede ser vista como semejante a la de un flujo de agua a través de cilindros viscoelásticos, la cual conduce a la formación de vórtices, a disipar localmente 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 las biopelículas.

Volumen de retención de líquido (*liquid hold-up*)

Desde hace 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 (por ejemplo, Larkins, 1961; Charpentier y Favier,

1975; Specchia y Baldi, 1977, Shah, 1979). Éste se define como la cantidad total de líquido ε_{Lt} presente en un lecho empacado bajo condiciones de operación y puede dividirse en dos partes: (i) el volumen de retención estático, ε_{Ls} , definido como el volumen de líquido que no se drena del empaque cuando el suministro de líquido a la columna se suspende; y (ii) el volumen de retención de operación o dinámico ε_{Lo} se define como la diferencia entre el total y el estático, y puede entenderse como la cantidad de líquido que fluye por el empaque:

$$\varepsilon_{Lt} = \varepsilon_{Ls} + \varepsilon_{Lo} \quad (2-16)$$

En caso de que el empaque sea un sólido poroso, existe además un volumen de retención interno, que es la cantidad de líquido dentro del sólido. Los volúmenes de retención de líquido se definen en unidades de volumen de líquido por unidad de volumen de lecho empacado. Existe un concepto semejante denominado saturación de líquido (dividido también en total, estático y de operación) que se expresa en unidades de volumen de líquido por unidad de volumen *vacío* del lecho empacado y se representa con la letra β y los mismos subíndices; evidentemente, la relación entre ambas mediciones del volumen de líquido está dada por

$$\beta_{Li} = \varepsilon_{Li} / \varepsilon \quad (2-17)$$

El volumen de retención de líquido es importante porque 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 de líquido, lo cual implica que el de operación ε_{Lo} es la cantidad de líquido que realmente toma parte en la transferencia de masa gas-líquido. La magnitud de ε_{Lo} 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, ε_{Lo} es independiente de la velocidad del gas. Cuando el valor de ε_{Lo} aumenta, el espesor de la película de líquido sobre el empaque y sobre el volumen de retención estático aumentan, lo cual eventualmente reduce el volumen de huecos disponible para el flujo de gas y se reduce el área específica de contacto a_V para la transferencia de masa gas-líquido. Entonces, el volumen de retención de operación es un parámetro altamente significativo en la transferencia de masa. Por otra parte, el líquido presenta resistencias al transporte de sustratos y nutrientes hacia la biopelícula, por lo que es posible una disminución en la tasa de reacción con un aumento en el volumen de retención del líquido (Shah, 1979).

Los BLE, particularmente los utilizados en escalas de laboratorio y piloto, se caracterizan por un volumen de retención de líquido pequeño. Ello puede dar lugar a que el líquido descienda 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; es conocido que en reactores de lecho escurrido las DTR presentan un considerable “coleo”, lo cual implica desviaciones del flujo pistón. 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.

Existe un número amplio de correlaciones para estimar los volúmenes de retención de líquido, aunque los resultados que proporcionan pueden diferir significativamente. Gianetto y Specchia (1992) recomiendan las siguientes:

- Volumen de retención de líquido estático (Saez y col., 1991):

$$\varepsilon_{Ls} = \frac{0.11}{1 + E\ddot{o}}; \quad E\ddot{o} = \frac{\rho_L g l_c^2}{\sigma_{GL}} \quad (2-18)$$

donde $E\ddot{o}$ es el número de Eötvös, y l_c es una distancia característica definida por

$$l_c = \frac{d_{eP}\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (2-19)$$

En esta ecuación, d_{eP} es el diámetro equivalente de la partícula de empaque definido como el diámetro de una esfera que tiene la misma relación de volumen a superficie que la partícula.

- Saturación de líquido de operación, régimen de baja interacción gas-líquido o flujo escurrido (Specchia y Baldi, 1977):

$$\beta_{Lo} = 3.86 Re_L^{0.545} (Ga^*)^{-0.42} \left(\frac{a_p d_p}{\varepsilon} \right)^{0.65} \quad (2-20)$$

En esta ecuación el número de Reynolds del líquido se define en términos de la velocidad superficial de éste y el número de Galileo modificado está dado por

$$Ga^* = \frac{d_p^3 \rho_L [\rho_L g + (\Delta P / \Delta Z)_{LG}]}{\mu_L^2} \quad (2-21)$$

Mojado de la biopelícula

En un BLE, el mojado de la biopelícula es importante por tres razones: (a) la biopelícula requiere recibir sustrato desde el líquido para biodegradarlo; si una fracción de la superficie externa de la biopelícula no se moja, no participará en el proceso de transferencia líquido-biopelícula del sustrato, y por tanto, la tasa de remoción disminuirá (aunque el sustrato pudiera transferirse directamente desde la fase gaseosa si la biopelícula tiene la suficiente humedad y no está seca); (b) para mantenerse activa, la biopelícula debe tener un cierto contenido de humedad; y (c) el flujo de líquido sobre la biopelícula remueve de ésta productos de la biodegradación cuya acumulación pudiera ser nociva para la vida de los microorganismos.

Para un BLE, la eficiencia del 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 del 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, da lugar a diferentes valores locales del coeficiente de transferencia de masa líquido-biopelícula y provoca que la concentración del sustrato pueda tener muy diferentes valores sobre la superficie de la biopelícula. 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 subestimando 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 cambiará con el grado de mojado efectivo de la misma (Colombo y col., 1976; Lemcoff y col., 1988).

Los conceptos anteriores y prácticamente la totalidad de los datos experimentales sobre eficiencia de mojado se han obtenido para sistemas gas-líquido-catalizador sólido. En los estudios experimentales se han empleado los métodos de la constante cinética aparente (Satterfield, 1975; Llano y col., 1997) y el de adsorción de trazadores (Mills y Duducovic, 1981). Se han propuesto también algunas correlaciones para estimar f_w (Onda, 1967, Mills y Duducovic, 1981; Burghardt y col., 1990). No obstante, Gianetto y Specchia (1992) han analizado los datos disponibles y han encontrado que existe una considerable dispersión de los mismos; estos autores concluyen que el conocimiento sobre la eficiencia del mojado está aún lejos de ser satisfactoria. Por otra parte, y hasta donde el autor conoce, sólo existe un trabajo publicado sobre la eficiencia del mojado en BLE (Crine y col., 1991) cuyos resultados no posibilitan aun predecirla. Es entonces claro que, no obstante la importancia de la eficiencia del mojado, existe una considerable laguna de conocimiento que no permite incluirlo con certidumbre en los modelos de los BLE y que, por lo mismo, la suposición de mojado completo de la biopelícula seguirá utilizándose por varios años más.

2.2 Transferencia de masa gas-líquido y líquido-biopelícula

Si se considera que en un BLE el o los sustratos y el oxígeno presentes en la fase gaseosa deben ser transferidos a través de un líquido hasta la biopelícula para poder reaccionar, será evidente la importancia que tienen los procesos de transferencia de masa y los parámetros que la rigen. De manera general, puede decirse que estos procesos dependen de la hidrodinámica de los flujos y en especial de la del líquido. Quizá debido a la gran cantidad de información existente sobre procesos de transferencia de masa, en la literatura de los BLE con frecuencia se les trata con superficialidad y en no pocas ocasiones erróneamente. Sin embargo, es necesaria una comprensión conceptual profunda de estos procesos para un adecuado modelamiento y diseño de los BLE.

Si bien se reconoce que la transferencia de masa directa del gas a la biopelícula está presente en los BLE, su cuantificación es difícil debido a la poca y poco confiable información que existe sobre el grado de mojado de las biopelículas. En consecuencia, este rubro de los procesos de transferencia de masa no será considerado en lo que sigue.

En la transferencia de masa gas-líquido, el transporte de las especies de interés del seno del gas a la interfase gas-líquido no presenta mayores complicaciones, debido a que el gas generalmente se encuentra en flujo pistón y la transferencia de masa es convectiva. Sin embargo, el mecanismo de transporte de masa en el líquido aún presenta algunos puntos de debate. Como ya se señaló anteriormente, el flujo de líquido puede visualizarse de manera más realista como una película líquida bien mezclada que como una película laminar. Esta diferencia tiene implicaciones importantes en el cálculo de la tasa de transferencia de masa y en la estimación del coeficiente de transferencia de masa.

Si se supone flujo laminar, el mecanismo de transporte de masa transversal a la dirección del flujo del líquido es difusivo. Las tasas de transferencia de masa bajo este supuesto generalmente resultan más pequeñas que las observadas experimentalmente en BLE. Para poder conciliar la observación experimental con la tasa de transferencia de masa estimada suponiendo flujo laminar, algunos autores (Logan, 1993; Sotoudeh, 1994) acuden a ajustar el área de transferencia de masa a valores que resultan fuera de la realidad. Por otra parte, Chapman y col. (1996) han demostrado que un mecanismo difusivo no es capaz de suministrar las tasas de transferencia de masa observadas en BLE y que es necesario que exista una convección transversal a la dirección del flujo del líquido. Estos autores también demuestran teóricamente que las perturbaciones al flujo causadas por las irregularidades de la superficie de la biopelícula son suficientes para provocar un mezclado considerable en la película líquida. Este mezclado aumenta las tasas de transferencia de masa de la interfase gas-líquido al seno del líquido y de éste a la interfase líquido-biopelícula en al menos un orden de magnitud con respecto a las que resultarían de suponer flujo laminar.

Por otra parte, aunque se ha establecido que la transferencia de masa a través del líquido ocurre mediante un mecanismo convectivo, debe aplicarse un buen juicio al usar las correlaciones existentes para la transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido (Shah, 1979; Satterfield, 1975; Danckwerts, 1970, por ejemplo). Es dudoso que dichas correlaciones sean adecuadas para hacer estimaciones realistas de los coeficientes de transferencia de masa y las áreas de transferencia en BLE. Las correlaciones existentes aplican para empaques limpios o para catalizadores sólidos porosos, en situaciones y condiciones muchas veces distintas a las presentes en los BLE, donde la presencia de las biopelículas puede alterar fuertemente las características del flujo de líquido y las superficies de contacto gas-líquido y líquido biopelícula. Por otra parte, algunos autores (Heckmat y Vortmeyer, 1994) han determinado experimentalmente el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido sobre el empaque sin biopelícula y han supuesto que el valor así obtenido aplica al empaque con biopelícula, lo cual parece dudoso.

La falta de conocimiento de la eficiencia del mojado líquido-biopelícula añade incertidumbre a las estimaciones que pudieran hacerse del coeficiente de transferencia de masa correspondiente. Las consecuencias de una inadecuada estimación de los coeficientes de transferencia de masa pueden ser graves, ya que pudiera enmascarse el verdadero paso controlante del proceso de remoción del sustrato.

En vista de lo anterior, debe preferirse la determinación experimental de los coeficientes de transferencia de masa bajo condiciones reales de operación de un BLE. De este modo, el valor experimental del coeficiente tendría agregado el efecto de la eficiencia del mojado, aunque no se podría obtener un valor de la misma. En el presente trabajo se propone un método para la determinación experimental del coeficiente.

2.3 La biopelícula

Transporte de masa y biorreacción

Al parecer, el uso del modelo no estructurado representado por la ecuación de Monod sigue dominando el tratamiento de los datos de cinética microbiana. El uso de modelos estructurados sigue estando aún lejano. Aún así, con frecuencia se acude a simplificaciones de la ecuación de Monod. Estas simplificaciones se basan en la necesidad de usar la ecuación de Monod para un modelo de difusión-biorreacción en la biopelícula, modelo que no tiene solución analítica salvo para reacciones de orden cero y uno. Particularmente, el uso de los casos límites de cinéticas orden uno y cero posibilita que la solución de los modelos de los biorreactores se simplifique considerablemente (Skowlund y Kirmse, 1989). Para Heckmat y Vortmeyer (1994) el uso de las cinéticas simplificadas en el modelado de los BLE se justifica por la falta de reproducibilidad en la determinación experimental de las dos constantes presentes en la ecuación de Monod. Por su parte, Karel y col. (1985) señalan que el valor de las cinéticas simplificadas radica en que pueden ser aplicadas como los límites alto y bajo del problema general sin requerir el conocimiento de la expresión cinética detallada. No puede además dejar de señalarse que en la práctica existen numerosos sistemas que, en efecto, operan cinéticamente en alguno de estos límites.

Las expresiones cinéticas se basan en datos experimentales que generalmente se obtienen en sistemas con los microorganismos en suspensión, ya sea en recipientes por lotes o continuos (Pirt, 1975; Blanch, 1981). Sin embargo, la obtención de la constante cinética "intrínseca" de la biorreacción resulta compleja porque no es posible asegurar que la cinética observada en un sistema con los microorganismos en suspensión esté exenta de efectos de transferencia de masa externa del sustrato y/o del oxígeno (Karel y col., 1985). Por otra parte, y aunque muchos autores suponen que las cinéticas así determinadas pueden usarse para el caso en que los microorganismos están soportados en forma de biopelícula, Diks y Ottengraf (1991b) han encontrado evidencia que pone en tela de juicio esta suposición para una biopelícula que remueve diclorometano. Estos autores encontraron que

la remoción específica de los microorganismos suspendidos era alrededor de ocho veces mayor que en la biopelícula, lo cual explican con la observación de la presencia en la biopelícula de gran cantidad de biomasa inerte y otros microorganismos distintos de los que remueven el diclorometano.

En BLE aeróbios, la introducción de aire del medio ambiente al sistema también introduce otros microorganismos que modifican la ecología de la biopelícula. Así, el valor de la constante cinética de la biorreacción a utilizar en el modelado de un BLE deseablemente debe ser obtenida en el sistema concreto, bajo condiciones cercanas a las que operará el BLE. Por otra parte, la determinación de la cinética de la biorreacción en un sistema gas-líquido-biopelícula es compleja porque existen al menos dos procesos de transferencia de masa externos a la biopelícula y un proceso de difusión-biorreacción dentro de ella.

Aún suponiendo que no existan limitaciones de transferencia de masa externa, la determinación de la constante cinética de la biorreacción en un BLE supone el conocimiento del factor de efectividad de la biopelícula. El cálculo de éste (Aris, 1975) requiere del conocimiento, para una reacción de orden uno, del espesor activo de la biopelícula y de la difusividad efectiva del sustrato en ella y, para una reacción de orden cero, se requiere además de la concentración del sustrato, ya que el módulo de Thiele depende de ella. La determinación empírica de estos parámetros requiere de un considerable y sofisticado esfuerzo experimental; su estimación, por otro lado, está sujeta a un alto grado de incertidumbre, como reconocen Heckmat y Vortmeyer (1994).

La presencia de varios parámetros desconocidos en una expresión cinética de una biorreacción puede enmascarar el significado de los datos cinéticos. Es común ajustar o estimar el valor de dichos parámetros para que el modelo cinético logre reproducir los datos experimentales. Sin embargo, estos ajustes pueden tener poco significado, ya que con frecuencia distintos valores de los parámetros pueden resultar en un ajuste adecuado. Se requiere entonces de un método capaz de proporcionar una descripción cinética adecuada

para el modelado del BLE que reduzca las incertidumbre discutidas arriba. En el presente trabajo se propone un método para lograrlo.

La discusión del proceso de difusión-biorreacción expuesta arriba descansa en la suposición de que la biopelícula puede ser tratada como un continuo, a semejanza de los procesos de difusión-reacción que ocurre en un catalizador sólido. Sin embargo, ha comenzado a aparecer evidencia experimental (De Beer y col., 1994a, 1994b; de Beer y Stoodley, 1995) que pone en duda dicha suposición debido a que: (a) la estructura de las biopelículas heterogéneas está compuesta de una red de canales llenos de líquido, donde agregados de células se encuentran dispersos; y (b) en los canales llenos de líquido existen considerables campos de velocidad, de modo que en ellos el sustrato y el oxígeno se transportan convectivamente, en tanto dentro de los agregados de células el transporte de masa puede considerarse difusivo. Lo anterior arroja dudas sobre la validez de que el transporte de masa dentro las biopelículas puede representarse por una expresión tipo ley de Fick. Sólo recientemente (Wood y Whitaker, 1998) se comienzan a desarrollar modelos más rigurosos para los procesos de difusión-biorreacción que superan la suposición del continuo para tratar a la biopelícula como el medio heterogéneo que es.

Crecimiento de la biopelícula

Para el análisis del fenómeno de crecimiento-decrecimiento de la biopelícula, la hipótesis más utilizada es que un reactor de biopelícula operando bajo condiciones constantes eventualmente alcanzará un estado estacionario en el cual la tasa de consumo del sustrato en la biopelícula será constante con respecto al tiempo. Esto ha sido confirmado por observaciones experimentales (ver, por ejemplo, Rittman y McCarty 1980b).

El concepto de la biopelícula en estado estacionario con respecto al consumo de sustrato parece razonable aunque la biopelícula siga creciendo en grosor. Este grosor se determina ajustándolo a un valor constante compatible con un flux de sustrato también constante. Sin embargo, Skowlund y Kirmse (1989), a partir de los datos de Rittman y

McCarty (1980b) derivan un modelo de biopelícula en estado estacionario en el cual demuestran que la magnitud de la fracción *activa* de la biopelícula está limitada por una concentración mínima determinable de sustrato a la cual la tasa de crecimiento de los microorganismos en la biopelícula es cero, hipótesis que ya había sido adelantada por Rittman y McCarty (1980a)

Lo anterior entra en contradicción con los modelos de biopelícula reportados por Wanner y Gujer (1984, 1986), quienes establecen que la biopelícula continuará creciendo indefinidamente, a menos que el esfuerzo de corte en la interfase fluido/biopelícula limite el crecimiento. Posteriormente, Skowlund (1990) demuestra, a partir de los modelos de Wanner y Gujer, que en el caso de crecimiento ilimitado de la biopelícula, el volumen *activo* de la misma y la tasa de consumo del sustrato siempre alcanzará un valor constante para una concentración constante del sustrato en el seno de la fase fluida. Para el caso de una biopelícula con crecimiento limitado por el esfuerzo de corte, demuestra que existirán valores semejantes de volumen activo y de tasa de consumo de sustrato. Pero quizá más relevante aún es la demostración de Skowlund (1990) de que una vez que se alcanza el máximo volumen activo de la biopelícula, el perfil de los microorganismos activos dentro de ella permanecerá constante sin importar que tanto aumente su grosor.

Al parecer, estos resultados justifican el uso de modelos de biopelícula en estado estacionario para aproximar su comportamiento dinámico. Ello también justifica el considerar que el espesor activo de la biopelícula se mantiene constante. No obstante, cuando el incremento en el grosor de la biopelícula afecta el desempeño del reactor disminuyendo sustancialmente la fracción de huecos disponible al flujo del gas y/o del líquido, pueden usarse modelos como los propuestos por Wanner y Gujer (1984, 1986), aunque ello complicaría sustancialmente el modelo del biorreactor.

2.4 Modelado de biorreactores de lecho escurrido

De todo lo anteriormente expuesto, puede concluirse que existe un considerable conocimiento cualitativo de los fenómenos reconocidos como presentes en un BLE. Ahí donde no se conoce específicamente, este conocimiento puede inferirse de la amplia información existente sobre reactores químicos de lecho escurrido, reactores gas-líquido y absorbedores. No obstante, la cuantificación y modelado de dichos fenómenos presenta problemas de gran magnitud y, por lo mismo, los modelos cuantitativos de BLE no los toma en cuenta o lo hace de manera simplificada.

La mayoría de los reportes en la literatura sobre BLE se refiere a estudios experimentales que buscan caracterizar su comportamiento en la remoción de determinados sustratos. Los trabajos publicados sobre modelado son muy escasos. El estado del arte está representado por Diks y Ottengraf (1991a) y por Heckmat y Vortmeyer (1994), de modo que se considerarán aquí con algún detalle. Estos autores modelan BLE para biorreacciones de orden cero y uno, usando factores de efectividad para una geometría plana para describir el proceso de difusión-biorreacción dentro de la película. Los modelos son heterogéneos en tanto proponen ecuaciones para las fases gas, líquido y biopelícula.

Diks y Ottengraf (1991a) desarrollan su modelo para una biorreacción de orden cero de diclorometano, usando las siguientes suposiciones principales:

- existe estado estacionario en el BLE, lo cual implica una biopelícula de espesor, área de contacto y actividad constantes
- la constante cinética de orden cero determinada con organismos suspendidos en un recipiente por lotes puede utilizarse para la biopelícula.
- la biorreacción que ocurre en los microorganismos suspendidos en la fase líquida puede despreciarse
- la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula puede despreciarse

- la transferencia de masa gas-líquido puede representarse por un coeficiente global de transferencia de masa volumétrico basado en una fuerza motriz en el gas
- las fases gas y líquida fluyen en flujo pistón
- la biorreacción no está limitada por oxígeno

Aunque no lo hacen explícitamente, también suponen mojado completo de la biopelícula y que no existe transferencia de masa del gas a la biopelícula. El conjunto de suposiciones anterior es indicativo de las restricciones que, por falta de conocimiento, deben aceptarse para obtener un modelo de un BLE. Heckmat y Vortmeyer (1994) utilizan las mismas suposiciones en su modelo para la biorreacción de primer orden de bencenos polialquilados y para una de orden cero en la remoción de etanol. También discuten el escalamiento de un BLE con base en su modelo. Los modelos anteriores se resuelven estimando varios parámetros y ajustando otros para hacer que las predicciones del modelo describan adecuadamente datos experimentales de concentración en la fase gaseosa a lo largo del biorreactor. Heckmat y Vortmeyer (1994) reconocen que la estimación de parámetros tales como el espesor de la biopelícula y la difusividad efectiva del sustrato es altamente incierta. Entonces, no es posible establecer sin ambigüedad que el hecho de que el modelo reproduzca adecuadamente los datos experimentales de la fase gaseosa se deba a la calidad del modelo o al ajuste de parámetros.

Ockeloen y col., (1996) desarrollaron una extensión del modelo de Diks y Ottengraf (1991a) que incluye una cinética de Monod en la biopelícula. Este modelo tiene un número grande de parámetros, que son estimados y supuestos como representativos de BLE. El análisis se limita a presentar resultados de simulaciones variando diversos parámetros, pero no comparan los resultados con datos experimentales.

Hartmans and Tamper (1991) siguieron otro enfoque y modelaron un BLE como una serie de reactores continuos de tanque agitado ideales y calcularon su número y tamaño para dar una determinada conversión. Nuevamente, su modelo requiere de la estimación de varios parámetros e incluso uno de ellos se estima con una correlación inadecuada para el

propósito. Estos autores también demuestran que su modelo es capaz de reproducir adecuadamente los datos experimentales de concentración de diclorometano en la fase gaseosa.

Finalmente, Lobo y col., (1996) modelaron la remoción de orden uno de CS_2 en un BLE mediante un modelo pseudo-homogéneo basado en el gas y uno heterogéneo. En sus modelos, estos autores utilizan las mismas suposiciones de Diks y Ottengraff (1991a), excepto que obtienen sus datos cinéticos directamente en el BLE y la transferencia de masa gas-líquido se basa en una fuerza motriz en el líquido. Su modelo heterogéneo usa como parámetros los tiempos de residencia del gas y del líquido. Estos autores estimaron los coeficientes de transferencia de masa y las áreas específicas gas-líquido y líquido biopelícula y encontraron que ambos modelos reproducen adecuadamente los perfiles de concentración experimentales del sustrato en la fase gaseosa.

Excepto por el trabajo de Diks y Ottengraff (1991b), en ninguno de los artículos sobre modelado anteriores se determina experimentalmente el paso controlante del proceso de remoción. Este es un aspecto crítico, ya que el tamaño de un BLE depende fuertemente de si el proceso de remoción está controlado por transferencia de masa o por la biorreacción. Tampoco se identifican claramente los parámetros del modelo que determinan el comportamiento del biorreactor. Más aún, los autores de los modelos reseñados tratan de darles un alcance que no tienen, y tratan de inferir comportamientos que no son posibles de verificar con los datos experimentales que pueden obtenerse en un BLE típico. La inclusión de parámetros de ajuste cuyos valores reales no se conocen introduce serias dudas sobre la bondad de las características predictivas de los modelos y de su uso para escalar un BLE con base en datos obtenidos en planta piloto.

2.5 Remoción biológica de compuestos de azufre reducido

La desulfuración de corrientes gaseosas es importante para prevenir la contaminación, reducir riesgos de salud y de seguridad, así como para evitar la corrosión. Jensen y Webb

(1995) recientemente han realizado una revisión de los procesos promisorios para la remoción de compuestos de azufre de corrientes de aire. La mayoría de la información existente se refiere a la remoción del H_2S y sólo unos cuantos a la del CS_2 (Morales y col., 1992; Revah y col., 1995; Patente EUA 5,236,677, 1993; Patente Mexicana 178497, 1995). Las reacciones que se han propuesto para la oxidación biológica del CS_2 son las siguientes (Smith and Kelly, 1988):



En los procesos biológicos de remoción de compuestos de azufre reducido como el H_2S y el CS_2 , intervienen principalmente microorganismos capaces de obtener energía de la oxidación del compuesto. Esta facultad de los microorganismos les permite procesar una mayor cantidad de azufre que la que requieren para formar parte de su propia célula. La energía obtenida les permite la formación de moléculas energéticas como el ATP, trifosfato de adenosina, mismo que a su vez participa en la síntesis del material celular. La energía que puede ser obtenida de los compuestos de azufre reducido depende del producto final de la oxidación, según el esquema planteado en la Figura 2-2.

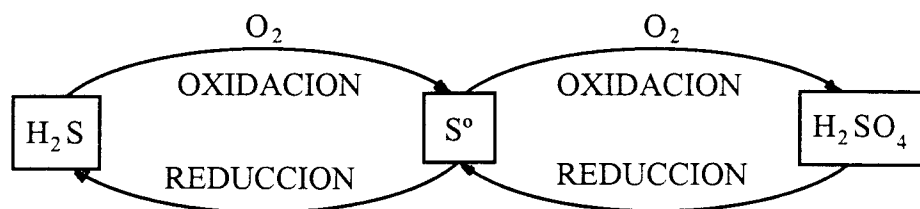


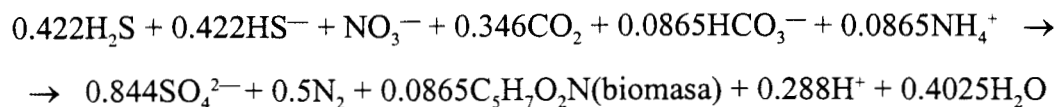
Figura 2-2. Esquema de oxidación-reducción microbiana del azufre.

En la Figura 2-2 puede observarse que el azufre es el producto intermedio de la oxidación de los compuestos de azufre reducido y el ácido sulfúrico es el producto final. La presencia de sólidos y del ácido obliga a pensar en una operación donde estos compuestos

sean removidos constantemente con el objeto de mantener la viabilidad de los microorganismos. Por ello, la tecnología de lechos escurridos con biopelícula soportada es una alternativa atractiva, ya que permiten remover los sólidos y controlar la acidez generada por la formación del ácido.

Los microorganismos del género *Thiobacillus* son los más adaptados para la eliminación de los compuestos de azufre reducido. De acuerdo a Kelly y Harrison (1984) tienen las siguientes características: Generalmente son células pequeñas gram-negativas en forma de bacilos (0.5 x 1.0 a 4.0 μm). Algunas especies presentan un flagelo polar que les da movilidad. No se conocen etapas de latencia. La energía necesaria para llevar a cabo sus funciones la derivan de la oxidación de uno o más compuestos de azufre reducido, incluyendo sulfuros, azufre elemental, tiosulfato, politionatos y tiocianatos. El sulfato es el principal producto final de la oxidación, aunque el azufre elemental, sulfito y politionatos pueden acumularse transitoriamente en la mayoría de las especies. Algunas especies pueden derivar energía de la oxidación de hierro ferroso al hierro férrico. Todas las especies son capaces de fijar el dióxido de carbono, permitiendo el crecimiento autótrofo. Algunas especies son quimiolitótrofas obligadas, mientras que otras son capaces de crecer quimioorganotróficamente. El género incluye microorganismos aerobios obligados y facultativos desnitrificantes, y sus especies presentan pH óptimos de crecimiento en el rango 2-8, con temperaturas óptimas en el rango de 20-43°C. Se encuentran en ambientes marinos, en agua dulce y en suelos, especialmente en lugares donde abundan los compuestos de azufre reducido como manantiales de aguas sulfurosas, depósitos de sulfuros minerales, depósitos de azufre, etc.

Sublette (1987) ha reportado la oxidación aerobia del H_2S a sulfatos usando el microorganismo *Thiobacillus denitrificans*. Este autor utiliza reactores de fase líquida convencionales operados por lotes y de modo continuo. La biodegradación muestra una estequiometría similar a la obtenida bajo condiciones anaerobias (Sublette y Sylvester, 1987):



Por su parte, Cadenhead y Sublette (1990) estudiaron el comportamiento de otras especies pertenecientes a este género (tales como *Thiobacillus tioparus*, *T. thiooxidans*, *T. versatus* y *T. neapolitanus*) y no encontraron ventajas significativas entre estas especies y *T. denitrificans*. Los autores señalan que pueden existir ventajas al usar cultivos mixtos para ampliar el espectro de utilización.

La aplicación de poblaciones mixtas fue planteada por Buisman y col. (1989) utilizando un sistema continuo de mezcla completa para la eliminación de H_2S de efluentes líquidos. Estos autores contribuyen a integrar el conocimiento del mecanismo de reacción, estequiometría, cinética y fenómenos de transporte involucrados en el sistema. Sus estudios iniciales se centran en el efecto de la temperatura, el pH y las concentraciones en el líquido de O_2 y de H_2S , la relación $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{O}_2]$, la carga de entrada de H_2S , la biomasa total, el tiempo de retención hidráulico, el tipo de empaque y la agitación. Asimismo, los autores comparan las velocidades de oxidación química con la catalizada por los microorganismos y determinan que la ventaja comparativa de la estrategia biológica frente a la química sólo sucede a bajas concentraciones de H_2S . Por ejemplo a concentraciones de H_2S en el líquido de 10 g/m^3 , la tasa de oxidación biológica es 25 veces mayor que la oxidación química. Cuando la concentración de H_2S es de 100 g/m^3 esta diferencia es de sólo 7 veces.

Para el caso específico del tratamiento de corrientes de aire contaminadas con H_2S y CS_2 en una planta de rayón, Berzaczy y col. (1988) estudiaron la remoción en un biorreactor de lecho escurrido empacado con soporte plástico. Los microorganismos utilizados fueron un consorcio de *Thiobacilli* que se inmovilizaron en el soporte. El producto final es ácido sulfúrico, mismo que es precipitado como sulfato de calcio tras la adición de cal. Los aspectos limitantes de este proceso son la baja solubilidad del CS_2 y la necesidad de contar con una población bacteriana activa.

González (1992) y Morales y col. (1992) también han estudiado la eliminación biológica simultánea del H_2S y el CS_2 de emisiones de plantas de rayón y celofán. Estos autores utilizaron un consorcio de bacterias *Thiobacilli* en un biorreactor de lecho escurrido, donde los microorganismos se encuentran soportados en un empaque estructurado laminar de plástico. A nivel de planta piloto reportan remociones de H_2S y CS_2 que son 4 y 3 veces mayores, respectivamente, a las reportadas por Berzaczy y col. (1988). Asimismo reportan que a las condiciones de máxima actividad microbiana para la remoción encontradas ($T=30^{\circ}C$, pH entre 6 y 8, una concentración de oxígeno disuelto de 3 mg/L), las máximas cargas de H_2S y CS_2 removidas son de $2.8 \text{ g/m}^3\cdot\text{min}$ y $3.8 \text{ g/m}^3\cdot\text{min}$, respectivamente.

Si bien los trabajos revisados reportan algunos datos cinéticos de consumo de O_2 , H_2S y CS_2 , no existe ninguna propuesta de expresión cinética que pueda ser utilizada con fines de modelamiento. Asimismo, se observan considerables discrepancias entre los diversos autores sobre posibles efectos inhibitorios de los diferentes sustratos e incluso de productos. Tampoco se mencionan en los trabajos los criterios, modelos o información alguna que conduzca a clarificar los métodos utilizados para escalar los procesos. Por ello, es de considerarse que los diseños de los reactores de planta piloto e incluso de nivel industrial se llevaron a cabo por procedimientos empíricos basados en información obtenida principalmente en laboratorio. En la literatura revisada no se encontró reporte alguno sobre el modelado de este tipo de sistemas.

CAPITULO 3

Objetivos

En el capítulo anterior se procuró describir los fenómenos más importantes que se reconocen como presentes en un BLE. La hidrodinámica específica de los BLE es en gran medida desconocida, aunque existe información de otros sistemas que puede ayudar a comprenderla. Por otra parte, no existen correlaciones confiables para determinar los parámetros gobernantes de los procesos de transferencia de masa presentes en un BLE y por ello es recomendable su determinación experimental en condiciones reales.

Hasta el momento, no es posible desagregar varios de los fenómenos que acompañan al proceso de remoción biológica del sustrato en la biopelícula. Para poder obtener la constante cinética “intrínseca” de la biorreacción es necesario estimar, con alta incertidumbre, varios parámetros.

Las limitaciones actuales en el modelado de los BLE proceden de la falta de conocimiento de los fenómenos que el modelo pretende representar. Adicionalmente, la incertidumbre sobre cuál es el paso controlante del proceso de remoción, limita la utilidad de los modelos. Los modelos desarrollados, aún siendo “sencillos”, adolecen de la falta de conocimiento de varios de los parámetros que intervienen en ellos.

Más importante aún es la carencia de una visión integral de las relaciones entre los fenómenos que se suceden en un BLE, la información que es posible obtener acerca de ellos en experimentos y los modelos que tratan de representar dichos fenómenos.

En vista de lo anterior, los objetivos de la presente investigación son: Para un BLE que remueve un sustrato mediante una biorreacción de primer orden o de orden cero sin limitación por oxígeno,

1. Analizar los principales procesos locales que intervienen en la remoción de un sustrato en un BLE, para identificar sin ambigüedades el paso controlante de ésta.
2. Desarrollar una metodología para el análisis de datos experimentales, con la finalidad de obtener los valores de los parámetros que gobiernan el proceso de remoción de un sustrato en un BLE.
3. Derivar, resolver y validar un modelo de BLE con dos parámetros obtenidos de experimentos, que sea capaz de describir el comportamiento de aquél y apoye su escalamiento y dimensionamiento.

En esta investigación, el proceso de remoción de primer orden sin limitación por oxígeno se ilustrará con datos propios de la remoción de CS_2 y se reporta en el cuerpo principal de la tesis. Por otra parte, en tanto en esta investigación no se realizó experimentación sobre un proceso de remoción de orden cero, el análisis y los resultados relativos a este caso se reportan en el Apéndice 3.

Se pretende que el logro de los tres objetivos anteriores proporcione una visión integral de los fenómenos más importantes presentes en un BLE, así como de su operación y comportamiento.

CAPÍTULO 4

Métodos experimentales

El biorreactor de lecho escurrido (Figura 4-1) que se utilizó para la obtención de los datos de la remoción de CS_2 reportados en el presente trabajo ha sido probado por un período de más de cinco años. El BLE consiste de un tubo de acrílico de 0.29 m de diámetro interno y 2.5 m de longitud, empacado con 0.08 m^3 (1.13 m de longitud empacada) con un empaque estructurado. El empaque está hecho de PVC y se denomina comercialmente como Plasdek 12060 (Munters Corporation, Fort Myers, FL EUA). El empaque consiste de láminas con corrugaciones triangulares de 0.028 m de ancho; dos láminas adyacentes se encuentran unidas como imágenes espejo una de la otra; las corrugaciones hacen un ángulo de 60° con respecto al plano horizontal (Figura 4-2). El área específica del empaque es de $223 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y su fracción de huecos es de 0.95. Sobre la superficie del empaque se encuentra soportada una biopelícula formada por un consorcio de microorganismos *Thiobacilli*, que es la responsable de la remoción del CS_2 .

El BLE se opera a contracorriente. Una corriente de aire con cantidades prescritas de CS_2 se alimenta por la parte baja de la columna y una corriente de agua con nutrientes por la parte superior de la misma. El fondo de la columna opera como un tanque de retención de líquido y desde ahí éste se recircula a la parte superior. El pH del líquido de recirculación se controla a través de adiciones de NaOH, la cantidad de nutrientes mediante la adición periódica de medio de cultivo fresco y el contenido de sulfatos se mantiene dentro de ciertos límites purgando regularmente determinadas cantidades del líquido del tanque de retención. El BLE tiene puertos de muestreo para el gas y el líquido localizados en el 0, 25, 50, 75 y 100 % de la longitud empacada (medida desde la parte superior) y otro a la salida del tanque de retención.

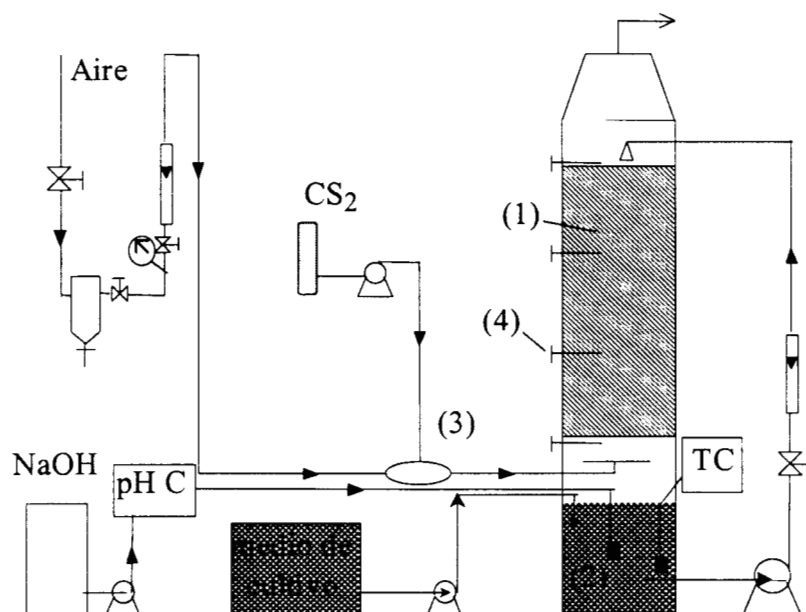


Figura 4-1. Biorreactor de lecho escurrido utilizado para la remoción de CS₂. (1) empaque con biopelícula soportada; (2) tanque de retención del líquido; (3) cámara de mezclado de CS₂ y aire; (4) puertos de muestreo.

Todos los experimentos se realizaron a 78 kPa, a temperatura ambiente (alrededor de 298 K) y bajo condiciones óptimas de pH y flujo volumétrico de líquido determinados en estudios previos (Trinidad, 1996). El volumen de retención de líquido fue medido por el método de drenado, permitiendo al líquido presente en el lecho drenar por un período de 15 min después de suspender la recirculación del líquido.

El BLE se inoculó con un licor proveniente de un BLE localizado en las instalaciones de CyDSA en la ciudad de Monterrey, NL, que remueve H₂S y CS₂ y con lodos de una planta de tratamiento de agua localizada en la UAM-Iztapalapa. El crecimiento inicial de los microorganismos sobre el empaque se realizó empleando flujos bajos de líquido y gas, a un pH de 7.0 y a temperatura ambiente. El medio de cultivo de

sales minerales empleado tiene la composición señalada en las Tablas 4-1 y 4-2 (Sublette y Sylvester, 1987).

Tabla 4-1. Composición del medio de sales minerales.

Componente	Cantidad/L
Na ₂ HPO ₂	1.2 g
KH ₂ PO ₄	1.8 g
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.4 g
NH ₄ Cl	0.5 g
CaCl ₂	0.03 g
MnSO ₄	0.02 g
FeCl ₃	0.02 g
NaHCO ₃	1.0 g
Soln. de metales pesados	15.0 ml
Solución de metales pesados	
EDTA	1.5 g
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.1 g
Soln. de elementos traza	6.0 ml

Tabla 4-2. Solución de elementos traza.

Componente	g/L
AlCl ₃ .6H ₂ O	0.51
KI	0.14
LiCl	0.14
H ₃ BO ₃	3.06
ZnCl ₂	0.28
CuCl ₂ .2H ₂ O	0.33
NiCl ₂ .6H ₂ O	0.51
CoCl ₂ . 6H ₂ O	0.51
SnCl ₂ . 2H ₂ O	0.14
BaCl ₂ . 2H ₂ O	0.16
Na ₂ MoO ₄ . H ₂ O	0.16
CuSeO ₄ .5H ₂ O	0.14
NaVO ₄	0.024

Cuando se realizaron los experimentos en que se basa esta investigación, el BLE tenía ya más de 5 años de operación continua y su comportamiento era completamente estable. Los experimentos se iniciaban alimentando flujos determinados de aire, CS₂ y líquido al biorreactor. Durante un período mínimo de 24 h se medía a intervalos de 4 h la concentración de CS₂ en el gas y en el líquido hasta que no mostraban variación significativa en el tiempo. Entonces, se tomaban las muestras de gas y líquido para analizar su contenido de CS₂. Una vez concluido el análisis, se variaban de nuevo los condiciones y se repetía el procedimiento descrito.

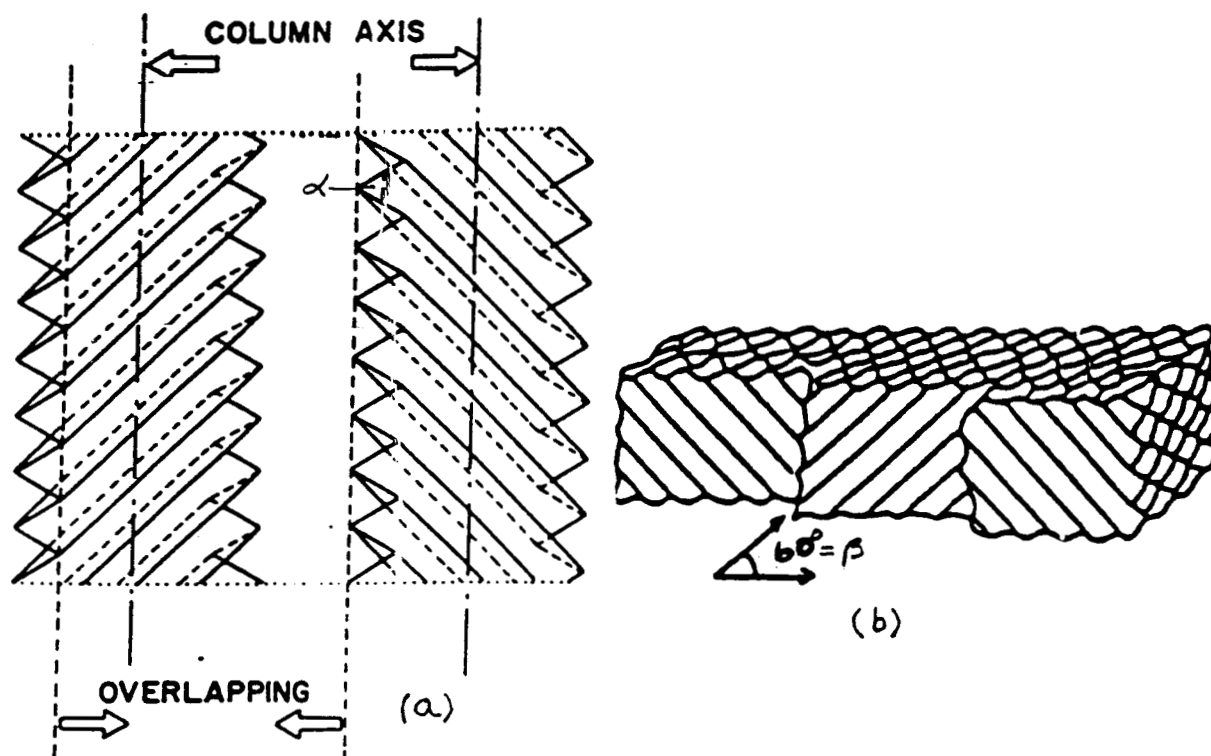


Figura 4-2. (a) Esquema de las láminas corrugadas del empaque. (b) Estructura del empaque

La concentración de CS_2 en el gas se determinó por cromatografía de gases empleando un detector de fotoionización de flama, empleando una columna de 1 m de longitud con empaque super Q. La concentración de CS_2 en el líquido se determinó por espectrofotometría (Karchmer, 1972; Schedel y Truper, 1980), al igual que la concentración de sulfatos en el líquido recirculante (Thomas y Cotton, 1954).

Otros detalles de la construcción del BLE, los procedimientos de su operación, las sustancias empleadas y los métodos analíticos pueden consultarse en Trinidad (1996) y Revah y col., (1995).

CAPITULO 5

Análisis de los procesos locales y modelado de un biorreactor de lecho escurrido

Los propósitos del presente capítulo son desarrollar la teoría necesaria para analizar los procesos locales de transferencia de masa gas-líquido, transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión-biorreacción que suceden en un BLE. Este análisis será la base para elaborar un criterio cuya aplicación permitirá definir sin ambigüedades el paso controlante del proceso de remoción. Este criterio también será fundamental para analizar los datos experimentales que se obtienen en un BLE para determinar el valor de los parámetros que gobiernan los procesos arriba citados. Adicionalmente, se elaborará y resolverá un modelo matemático de un BLE que permita conocer teóricamente los efectos que sobre su tamaño tienen el paso controlante de la remoción, el proceso de absorción del sustrato y las direcciones de los flujos del gas y del líquido.

5.1 La aproximación cuasi-estacionaria

Considérese un elemento diferencial de volumen del líquido dV_L (Figura 5-1) que se mueve con referencia a su propia velocidad. Esto es, para un observador que se mueve con una velocidad u_L , el elemento diferencial dV_L aparecería fijo y $N_{Lz} = 0$. Un balance de masa instantáneo del sustrato en este elemento sería entonces:

$$k_L(C_{Li} - C_L)dA_{GL,i} - k_s(C_L - C_s)dA_{Ls,i} = \left(\frac{dC_L}{dt}\right)dV_L \quad (5-1)$$

de donde

$$k_s(C_L - C_s)dA_{Ls,i} = k_L(C_{Li} - C_L)dA_{GL,i} - \left(\frac{dC_L}{dt}\right)dV_L \quad (5-2)$$

Por otra parte, si se hace un balance de masa instantáneo del sustrato en el elemento diferencial de biopelícula dV_B

$$k_s(C_L - C_s)dA_{Ls,i} = R_B dV_B + \left(\frac{dC_B}{dt}\right)dV_B \quad (5-3)$$

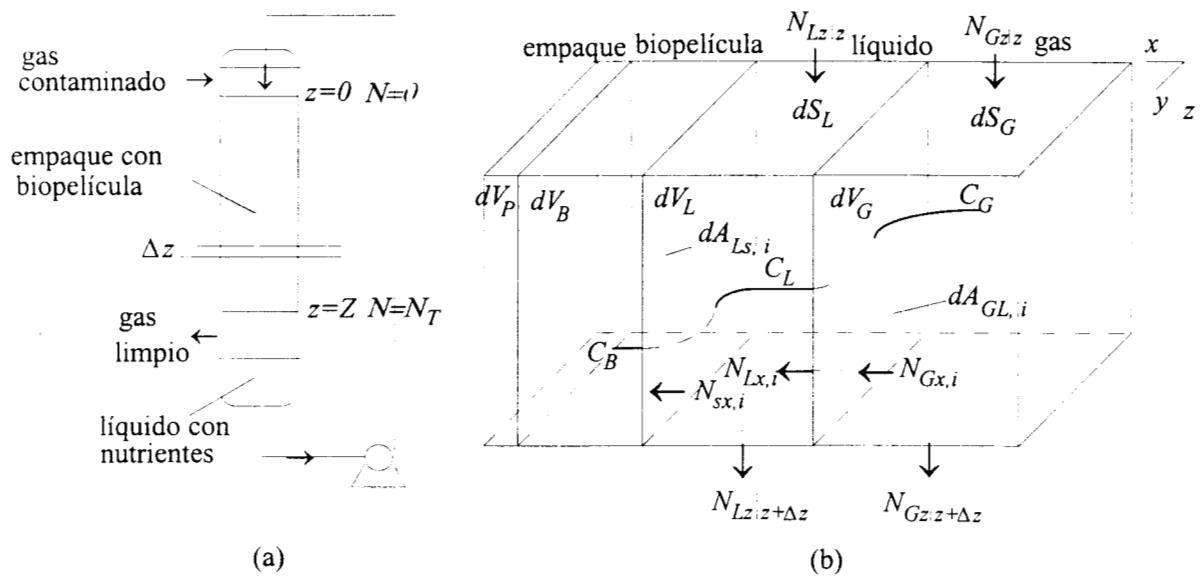


Figura 5-1. (a) Esquema del biorreactor de lecho escurrido para operación cocorriente. (b) Elemento diferencial de volumen del biorreactor y componentes de los balances de masa

Esta ecuación indica que el sustrato transferido en la interfase líquido-biopelícula es usado en los procesos de acumulación y en el de biorreacción dentro de la biopelícula. Sustituyendo la Ec. (5-2) en la (5-3):

$$k_L(C_{Li} - C_L)dA_{GL,i} - \left(\frac{dC_L}{dt}\right)dV_L = R_B dV_B + \left(\frac{dC_B}{dt}\right)dV_B \quad (5-4)$$

Al principio del proceso de absorción, presumiblemente $C_L = 0$. En esta situación, es claro que es necesario que exista un proceso de acumulación del sustrato en el líquido para que pueda ocurrir el proceso de transferencia de masa hacia la interfase líquido biopelícula. La acumulación del sustrato en el líquido es un fenómeno rápido (Astarita, 1967), de modo que se llega a una situación en la cual su valor es cero. Por otra parte, también en un inicio, presumiblemente en la biopelícula $C_B = 0$ y, por lo tanto, $R_B = 0$, ya que es necesaria una determinada concentración del sustrato para que ocurra la biorreacción. Una vez que la acumulación de sustrato es suficiente para que ocurra la biorreacción, aquélla tenderá a disminuir y llegará a un valor igual a cero. Entonces, las concentraciones del sustrato en el líquido, en la interfase líquido-biopelícula y dentro de la biopelícula alcanzarán valores constantes tales que la rapidez de los procesos de absorción, de transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión-biorreacción se igualarán y entonces,

$$k_L(C_{Li} - C_L)dA_{GL,i} = k_s(C_L - C_s)dA_{Ls,i} = R_B dV_B \quad (5-5)$$

Evidentemente, la Ec. (5-5) no es rigurosa y no toma en cuenta el proceso de saturación de sustrato que puede ocurrir en el líquido. Conforme la absorción continúa, C_L , C_s y C_B cambian con el tiempo, y la invalidan. Para manejar este tipo de situaciones puede acudir al uso de la *aproximación cuasi-estacionaria* (Astarita, 1967). Ésta consiste en suponer que el valor de las concentraciones puede calcularse mediante la Ec. (5-5), aunque esto sólo sea aplicable rigurosamente cuando los procesos se encuentran en estado estacionario. Más adelante, cuando se aborde el modelo del BLE se discutirá la validez de esta aproximación.

5.2 Análisis de los procesos locales en un BLE para una biorreacción de primer orden: uso de la aproximación cuasi-estacionaria

Se postula que el proceso local de remoción del sustrato en un BLE está compuesto de las siguientes etapas o pasos (ver Figura 5-1):

- (i) transferencia de masa desde el seno del gas hasta la interfase gas-líquido.
- (ii) disolución del sustrato en el líquido.
- (iii) transferencia de masa desde la interfase gas-líquido al seno del líquido.
- (iv) transferencia de masa desde el seno del líquido a la interfase líquido-biopelícula.
- (v) difusión y biorreacción simultáneas dentro de la biopelícula.

El análisis que sigue usa los conceptos desarrollados por Astarita (1967). Si se supone que la concentración del sustrato es cero en algún plano dentro de la biopelícula, la fuerza motriz total del proceso de remoción será $(C_G - 0)$. Si los procesos de transferencia de masa que suceden en la interfase gas-líquido se agregan, su fuerza motriz será $[(C_G/m) - C_L]$, donde m es el coeficiente de partición gas-líquido del sustrato. La fuerza motriz para la transferencia líquido-biopelícula del sustrato es $(C_L - C_s)$. Los procesos simultáneos de difusión y biorreacción dentro de la biopelícula pueden agregarse mediante el uso de un factor de efectividad η y su fuerza motriz es $(C_s - 0)$. Si además se agregan los procesos de transferencia de masa líquido-biopelícula (iv), con los procesos de difusión-biorreacción dentro de la biopelícula (v), la fuerza motriz de estos procesos agregados es $(C_L - 0)$. De aquí en adelante, los procesos agregados (iv) y (v) se denominarán fenómenos en la biopelícula.

En el siguiente desarrollo, se supone que la aproximación cuasi-estacionaria es válida. Con referencia a la Figura 5-1, el flux de absorción del sustrato puede expresarse como:

$$N_{abs} = N_{Gx,i} = k_G(C_G - C_{Gi}) = N_{Lx,i} = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (5-6)$$

Si se supone que el equilibrio prevalece en la interfase gas-líquido, entonces:

$$C_{Gi} = mC_{Li} \quad (5-7)$$

Sustituyendo la Ec. (5-7) en la (5-6), eliminando las concentraciones interfaciales y reorganizando*

$$N_{abs} = k_L \eta_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (5-8)$$

donde

$$\eta_L = \frac{1}{1 + k_L/mk_G} = \frac{1/k_L}{1/k_L + 1/mk_G} \quad (5-9)$$

es un factor de efectividad gas-líquido. Este parámetro tiene el significado de la fracción de la resistencia total a la transferencia de masa en las fases gas y líquido que corresponde al líquido.

Considerando que el sustrato transferido desde el seno del líquido hasta la interfase líquido-biopelícula se consume por una biorreacción de primer orden dentro de la biopelícula

$$N_{sx,i} = k_s(C_L - C_s) = \frac{k_B \eta}{a_B} C_s = k C_s \quad (5-10)$$

En esta ecuación, k_B es la constante cinética volumétrica de la biorreacción, η es el factor de efectividad de la biopelícula y $a_B = dA_{Ls,i}/dV_B$ es el área interfacial líquido-biopelícula

* La derivación de la Ec. (5-8) puede consultarse en el Apéndice 1.

por unidad de volumen de biopelícula. Para una geometría rectangular, a_B representa el grosor, generalmente desconocido, de la biopelícula activa, mismo que en este trabajo se considerará constante. En la Ec. (5-10) se ha introducido el símbolo k para agrupar estos tres últimos parámetros. Entonces, si se elimina C_s de la Ec. (5-10)*,

$$N_{sx,i} = k\eta_s C_L \quad (5-11)$$

donde

$$\eta_s = \frac{1}{1 + k_B\eta/k_s a_B} = \frac{1}{1 + k/k_s} = \frac{1/k}{1/k + 1/k_s} \quad (5-12)$$

es un factor de efectividad que agrega los procesos de transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión-biorreacción dentro de la biopelícula. Este parámetro tiene el significado de la fracción de la resistencia total a la transferencia de masa líquido-biopelícula y a la difusión-biorreacción dentro de la biopelícula que corresponde a estos últimos procesos.

Si se considera que la tasa de absorción del sustrato es igual a la que se transfiere a la biopelícula, el balance de masa del sustrato en el líquido por unidad de volumen de *líquido* es:

$$N_{abs} \frac{dA_{GL,i}}{dV_L} = k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) = k\eta_s a_s C_L = N_{sx,i} \frac{dA_{Ls,i}}{dV_L} \quad (5-12a)$$

En esta ecuación, $a_L = dA_{GL,i}/dV_L$ y $a_s = dA_{Ls,i}/dV_L$ representan las áreas interfaciales gas-líquido y líquido-biopelícula por unidad de volumen de líquido, respectivamente. De la Ec. (5-12a) es posible obtener**

* La derivación de la Ec. (5-11) puede consultarse en el Apéndice 1.

** La derivación de la Ec. (5-13) puede consultarse en el Apéndice 1.

$$C_L = \eta_0 \left(\frac{C_G}{m} \right) = \frac{1}{P} \left(\frac{C_G}{m} \right) \quad (5-13)$$

donde

$$\eta_0 = \frac{1}{P} = \frac{1}{1 + (k\eta_s a_s / k_L \eta_L a_L)} = \frac{1/k\eta_s a_s}{1/k\eta_s a_s + 1/k_L \eta_L a_L} \quad (5-14)$$

es un factor de efectividad *global* para todos los procesos locales que ocurren en el elemento diferencial del BLE. El factor de efectividad global η_0 tiene el significado de la fracción de la resistencia total del proceso de remoción del sustrato que corresponde a los fenómenos en la biopelícula. Nótese la relación entre η_0 y P , ya que más adelante el parámetro P será utilizado en el modelo del BLE. Sustituyendo las Ecs. (5-13) y (5-14) en la Ec. (5-8) y reorganizando se llega a:

$$\frac{N_{abs}}{k_L \eta_L (C_G/m)} = 1 - \eta_0 = \frac{1}{1 + (k_L \eta_L a_L / k\eta_s a_s)} \quad (5-15)$$

El lado izquierdo de la Ec. (5-15) es la razón entre la tasa local de absorción del sustrato [fuerza motriz $= (C_G/m) - C_L$] y la tasa de absorción máxima posible [fuerza motriz máxima $= (C_G/m) - 0$]. En el lado derecho, $k_L \eta_L a_L$ representa la constante específica de la rapidez del proceso de absorción en la interfase gas-líquido y $k\eta_s a_s$ es la constante específica de la rapidez de los fenómenos en la biopelícula.

Régimen de control por transferencia de masa gas-líquido

La Ec. (5-15) presenta dos asíntotas, siendo la primera:

$$\frac{k_L \eta_L a_L}{k\eta_s a_s} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{N_{abs}}{k_L \eta_L C_G/m} \rightarrow 1; \quad \eta_0 \rightarrow 0 \quad (5-16)$$

En estas condiciones, la rapidez de los fenómenos en la biopelícula es mucho más grande que la de los que ocurren en la interfase gas-líquido. En consecuencia, la rapidez del proceso de remoción del sustrato será controlada por la rapidez de la transferencia de masa de éste en la interfase gas-líquido. Ello también significa que prácticamente la totalidad de la fuerza motriz será utilizada en el proceso de absorción y que por ello

$$C_L \approx 0 \quad (5-17)$$

Entonces, cuando el paso controlante del proceso de remoción es la transferencia de masa gas-líquido, el flux de absorción del sustrato estará dado por

$$N_{abs} = k_L \eta_L C_G / m \quad (5-18)$$

Este comportamiento asintótico se denominará el régimen de transferencia de masa gas-líquido. En este caso, la tasa de remoción *observable* del sustrato por unidad de *volumen de biorreactor* será:

$$(-r)_{obs} = N_{abs} a_V = k_L \eta_L a_V C_G / m \quad (5-19)$$

Debe notarse que $(-r)_{obs}$ es la cantidad que normalmente se calcula a partir de los datos experimentales que se obtienen en un BLE típico. Por otra parte, la Ec. (5-17) proporciona un criterio experimental sencillo para determinar si la remoción de un sustrato que se estudia en un BLE experimental está controlada por transferencia de masa gas-líquido. De este modo, puede conocerse con precisión el significado de los datos experimentales que se obtienen.

Régimen de control por los fenómenos en la biopelícula

La segunda asíntota de la Ec. (5-15) ocurre cuando

$$\frac{k_L \eta_L a_L}{k \eta_s a_s} \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{N_{abs}}{k_L \eta_L C_G / m} \rightarrow 0; \eta_0 \rightarrow 1 \quad (5-20)$$

En estas condiciones, la rapidez de la transferencia de masa gas-líquido es mucho mayor que la de los fenómenos en la biopelícula. Entonces, el proceso de remoción del sustrato es controlado por la rapidez de los fenómenos en la biopelícula, y la totalidad de la fuerza motriz se utiliza para transferir el sustrato del seno del líquido a la interfase líquido-biopelícula y para el proceso de difusión-biorreacción. En consecuencia, la concentración del sustrato en el líquido tendrá un valor cercano al de su equilibrio con el sustrato en la fase gaseosa

$$C_L \approx C_G / m \quad (5-21)$$

Por consiguiente, cuando el paso controlante de la remoción lo constituye la rapidez de los fenómenos en la biopelícula, el flux de absorción del sustrato es:

$$N_{abs} = k \eta_s (a_s / a_L) (C_G / m) \quad (5-22)$$

Este comportamiento asintótico se denominará el régimen de control por fenómenos en la biopelícula. En este régimen, la tasa de remoción observable por unidad de volumen de BLE se expresa por:

$$(-r)_{obs} = N_{abs} a_V = k \eta_s (a_V a_s / a_L) (C_G / m) = k \eta_s a_s \varepsilon_L C_G / m \quad (5-23)$$

En esta ecuación se ha usado la relación $a_V = \varepsilon_L a_L$, donde ε_L es el volumen de retención de líquido. En este caso, $(-r)_{obs}$ es proporcional al área específica de la biopelícula por unidad de volumen de biorreactor $a_s \varepsilon_L$.

Es importante notar también que para una biorreacción de primer orden, la tasa de remoción observable $(-r)_{\text{obs}}$ es proporcional a la concentración del sustrato en la fase gaseosa, tal como acontece en el régimen de transferencia de masa gas-líquido [Ec. (5-19)]. Entonces, un comportamiento lineal de $(-r)_{\text{obs}}$ con respecto a la concentración del sustrato en la fase gaseosa en un estudio experimental con un BLE no necesariamente significa que la observación experimental está ocurriendo en el régimen de control por los fenómenos en la biopelícula. La Ec. (5-21) proporciona un criterio experimental para determinar si el BLE se encuentra operando en este régimen de control.

Por otra parte, si se conoce el volumen de retención de líquido es posible calcular la tasa de remoción por unidad de volumen de líquido sin el conocimiento del área interfacial:

$$(-r)_{\text{obs}}/\varepsilon_L = N_{\text{abs}}a_L \quad (5-24)$$

Debe notarse además que la Ec. (5-23) indica que sólo bajo la suposición de $a_L = a_s$ la tasa de remoción observable $(-r)_{\text{obs}}$ sería independiente del volumen de retención del líquido ε_L y entonces,

$$(-r)_{\text{obs}} = N_{\text{abs}}a_V = k\eta_s a_V C_G/m \quad (5-25)$$

Régimen de control mixto

Si la rapidez de la transferencia de masa gas-líquido y la de los fenómenos en la biopelícula son del mismo orden de magnitud, ninguna de ellas controla el proceso de remoción. Se tiene entonces el régimen de control mixto. Éste abarca la transición entre los dos regímenes asintóticos previamente discutidos y está descrito por la Ec. (5-15). En el régimen mixto, la fuerza motriz total no se consume por uno sólo de los dos procesos de transferencia de masa gas-líquido o de fenómenos en la biopelícula, sino que se distribuye en determinadas proporciones entre cada uno de ellos. El valor de la concentración del sustrato en el líquido en el régimen de control mixto está dado entonces por

$$0 < C_L < C_G/m \quad (5-26)$$

Cuando un BLE experimental opera en el régimen de control mixto, para obtener datos cinéticos significativos es necesario separar las fracciones de la resistencia global observada del proceso de remoción que corresponden a la transferencia de masa gas-líquido y a los fenómenos en la biopelícula. Esto se mostrará en la Sección 6.1. Desafortunadamente, la mayor parte de los datos experimentales publicados sobre la remoción de diversos sustratos en BLEs han sido obtenidos sin una identificación previa del régimen controlante. Por ello, no es posible atribuir a estos datos un significado cinético cierto.

Debe mencionarse que si bien el análisis que antecede fue realizado para una biorreacción de primer orden, cuando un BLE opera en cualquiera de los regímenes asintóticos, el valor correspondiente de la concentración del sustrato en el líquido dados por las Ecs. (5-17) y (5-21) son independientes de cualquier cinética particular de la biorreacción.

La agregación del proceso de transferencia de masa líquido-biopelícula con el de difusión-biorreacción dentro de ella merece comentarse. Todos los autores reseñados en la Sección 2.4, excepto Lobo y col., (1996), consideran que la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula es insignificante. Sin embargo, Petersen (1965) ha demostrado que la resistencia a la transferencia de masa fluido-sólido es significativa cuando dentro del catalizador sólido existen fuertes limitaciones difusionales, esto es, cuando el factor de efectividad de la reacción es pequeño (módulo de Thiele grande). Dado que con los datos típicos que se obtienen en un BLE no es posible conocer el grado de estas limitaciones difusionales, la agregación de los procesos arriba citados considera dos posibilidades: (i) si la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula es significativa, aunque no se pueda cuantificar específicamente, se la toma en cuenta en la magnitud de $k\eta_s a_s$; (ii) si esta resistencia no es significativa, simplemente $\eta_s = 1$, $k\eta_s a_s = k_B \eta a_s / a_B$, y el grupo de parámetros se refiere únicamente al proceso de difusión-biorreacción dentro de la

biopelícula. En este último caso, $a_s/a_B = \varepsilon_B/\varepsilon_L$ tiene el significado de volumen de biopelícula por unidad de volumen de líquido y es un parámetro adimensional que nunca aparece explícito en las constantes cinéticas que reportan los diversos autores.

5.3 Un modelo para un biorreactor de lecho escurrido

Como se señaló en el Capítulo 2, los fenómenos físicos que ocurren en un BLE son diversos y difíciles de evaluar. Ello añade más dificultades a los ya complejos fenómenos bioquímicos que ocurren en la biopelícula. La dificultad para realizar una caracterización de los fenómenos físicos en un BLE es grande y por ello lo más común es que no se haga. Por consiguiente, es de esperar que los datos experimentales representen la agregación de varias variables. Esta realidad debe mantenerse en mente en el desarrollo de cualquier modelo que trate de representar el comportamiento de un BLE.

Un modelo aceptable debe considerar los fenómenos más importantes que ocurren en la realidad que pretende representar y debe hacer explícitas las suposiciones en que se basa, de modo que los alcances de sus predicciones sean claros. El desarrollo de modelos no debe hacerse necesariamente en la dirección de una mayor complejidad o de un número mayor de parámetros. Las mejoras pueden hacerse hacia la simplificación y la reducción del número de parámetros o constantes ajustables (Aris, 1994).

El modelo que se desarrollará aquí busca caracterizar el comportamiento de un BLE mediante parámetros que se obtienen a partir de experimentos, esto es, no contiene constantes ajustables. El modelo supone estado estacionario, es unidimensional y heterogéneo, con ecuaciones que describen el comportamiento del sustrato en las fases gas, líquido y biopelícula. La justificación de un modelo unidimensional descansa en que generalmente un BLE es isotérmico y en la suposición de una distribución radial uniforme de líquido, esto es, no existen gradientes radiales de concentración que darían lugar a tasas de biorreacción radialmente distintas.

La ecuación de la fase gaseosa

Con referencia a la Figura 5-1, el balance de masa sobre el sustrato en dV_G es

$$\left(N_{Gz}\Big|_z - N_{Gz}\Big|_{z+\Delta z}\right)dS_G - N_{Gx,i}dA_{GL,i} = 0 \quad (5-27)$$

Nótese que ahora el marco de referencia se encuentra fijo en el espacio y que $z=0$ se localiza en la parte superior del BLE, esto es, a la *entrada del líquido*. Entonces, dividiendo por $dV_G = dS_G\Delta z$:

$$\frac{N_{Gz}\Big|_z - N_{Gz}\Big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} - N_{Gx,i}a_G = 0 \quad (5-28)$$

En esta ecuación $a_G = dA_{GL,i}/dV_G$ es el área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de *gas*. La relación entre el volumen de gas y el volumen del reactor es $dV_G/dV_r = \varepsilon_G$, por lo que $a_V = a_G\varepsilon_G$. En estas relaciones, ε_G es el volumen de retención de gas y a_V es el área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de reactor, que es el área específica comúnmente usada en determinaciones de coeficientes de transferencia de masa volumétricos. Los parámetros a_G , ε_G y a_V varían con la magnitud y dirección *locales* de los flujos de gas y de líquido, y también con la cantidad de biomasa *localmente* presente. Una limitación del presente modelo será considerar estos parámetros como constantes en todo el BLE.

Los fluxes de la especie de interés en las direcciones z y transversal a ésta son:

$$N_{Gz} = \pm E_G \frac{dC_G}{dz} \mp u_G C_G \quad (5-29)$$

$$N_{Gx,i} = k_G(C_G - C_{G,i}) \quad (5-30)$$

En todo el desarrollo que sigue, cuando aparezcan los signos \pm y \mp deberá entenderse que el signo superior se refiere a la operación a contracorriente y el signo inferior cuando es cocorriente. En la Ec.(5-29) se está considerado un transporte convectivo promedio y dispersión axial; u_G es la velocidad *intersticial* promedio del gas a través del área seccional disponible al flujo del gas y C_G es la concentración promedio de la especie de interés en el seno del gas. Dado que: (a) ε_G se considera constante; (b) la concentración del sustrato en el gas generalmente es pequeña; y (c) la cantidad de oxígeno transferida al líquido desde el gas (aire) también es pequeña, es razonable suponer que u_G es constante. Sustituyendo las Ecs. (5-29) y (5-30) en la (5-28) y tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$ y reorganizando:

$$\mp E_G \frac{d^2 C_G}{dz^2} \pm u_G \frac{dC_G}{dz} - k_G a_G (C_G - C_{G,i}) = 0 \quad (5-31)$$

En los BLE generalmente la velocidad del gas es alta y tiene buen mezclado radial, por lo que es razonable considerar que el gas fluye en flujo pistón. Entonces, la Ec.(5-31) se reduce a:

$$\pm u_G \frac{dC_G}{dz} - k_G a_G (C_G - C_{G,i}) = 0 \quad (5-32)$$

La ecuación de la fase líquida

En un BLE, la fase líquida contiene microorganismos en suspensión que contribuyen a la biodegradación del sustrato. Sin embargo, la concentración de los microorganismos en suspensión es generalmente pequeña y por ello la cantidad de sustrato biodegradada en la fase líquida no es significativa (Diks and Ottengraf, 1991a). Cuando la biodegradación en la fase líquida es sustancial, se puede contabilizar atribuyéndosela a la biopelícula. Esto implicaría sobreestimar un tanto la actividad de la biopelícula, pero mantiene el modelo más sencillo sin que éste pierda sus atributos esenciales. Por otro lado, el sustrato y el oxígeno disueltos en el líquido también pueden sufrir una reacción homogénea, aunque en

muchos BLE donde el pH es prácticamente neutro la oxidación homogénea del sustrato no se lleva a cabo. Por consiguiente, en el presente desarrollo se supondrá que en la fase líquida no existe remoción de sustrato. Con la suposición anterior, el balance de masa del sustrato en la fase líquida es (ver Figura 5-1):

$$\left(N_{Lz}|_z - N_{Lz}|_{z+\Delta z}\right)dS_L + N_{Lx,i} dA_{GL,i} - N_{sx,i} dA_{Ls,i} = 0 \quad (5-33)$$

Dividiendo por $dV_L = dS_L \cdot z$:

$$\frac{N_{Lz}|_z - N_{Lz}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + N_{Lx,i} a_L - N_{sx,i} a_s = 0 \quad (5-34)$$

En esta ecuación, $a_L = dA_{GL,i}/dV_L$ y $a_s = dA_{Ls,i}/dV_L$ representan las áreas interfaciales gas-líquido y líquido-biopelícula por unidad de volumen de *liquido*, respectivamente. La relación entre el volumen de líquido y el volumen del reactor es $dV_L/dV_r = \varepsilon_L$, por lo que $a_V = a_L \varepsilon_L$. Los parámetros a_L , a_s y ε_L también varían localmente con los flujos de gas y líquido, y con la distribución de biomasa local en el BLE, aunque aquí se supondrán como constantes. Los fluxes en las direcciones z y la perpendicular a ella son, respectivamente

$$N_{Lz} = -E_L \frac{dC_L}{dz} + u_L C_L \quad (5-35)$$

$$N_{Lx,i} = k_L (C_{Li} - C_L) \quad (5-36)$$

$$N_{sx,i} = k_s (C_L - C_s) \quad (5-37)$$

La Ec.(5-35) considera un transporte convectivo promedio y dispersión axial; u_L es la velocidad *intersticial* promedio del líquido a través del área seccional disponible al flujo del líquido y C_L es la concentración promedio del sustrato en el líquido. Dado que: (a) ε_L se

considera constante; (b) las cantidades transferidas desde el gas son pequeñas; y (c) si se supone que no se existe evaporación del líquido, puede suponerse que u_L es constante. Substituyendo entonces las Ecs. (5-35) a (5-37) en (5-34), tomando $\lim_{z \rightarrow 0}$ y reorganizando se llega a:

$$E_L \frac{d^2 C_L}{dz^2} - u_L \frac{dC_L}{dz} + k_L a_L (C_{Li} - C_L) - k_s a_s (C_L - C_s) = 0 \quad (5-38)$$

La dispersión axial en la fase líquida en los reactores de lecho escurrido puede llegar a ser considerable a conversiones mayores a 95 % (Satterfield, 1975) o cuando $Z/d_p < 7.6$ (Goto y col., 1976). Por otra parte, Goto y Smith (1975) han demostrado que en un reactor de lecho escurrido un error del 10 % en $k_L a_L$ tiene un efecto mucho mayor que la inclusión de la dispersión axial en el modelo. Si se considera lo anterior y la incertidumbre que existe en la determinación de los parámetros en un BLE, es razonable aceptar como modelo de flujo del líquido el flujo pistón. Si se adopta esta suposición, la Ec.(5-38) se simplifica a:

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} + k_L a_L (C_{Li} - C_L) - k_s a_s (C_L - C_s) = 0 \quad (5-39)$$

La ecuación de la biopelícula

La ecuación del balance de masa del sustrato en la biopelícula puede escribirse en términos de una tasa de biorreacción volumétrica de la siguiente manera:

$$N_{sx,i} dA_{L,i} - \eta R_{Bs} dV_B = 0 \quad (5-40)$$

donde η es el factor de efectividad de la biorreacción y R_{Bs} es la tasa volumétrica de biorreacción en la biopelícula evaluada a las condiciones de la interfase líquido-biopelícula. Sin embargo, la estimación o medición de los parámetros necesarios para calcular el factor de efectividad está sujeta a una alta incertidumbre (Heckmat y Vortmeyer, 1994). Por ejemplo, la difusividad efectiva del compuesto de interés es ciertamente distinta de la que tendría en agua.

El espesor activo de la biopelícula se calcula con base en la estequiometría de una reacción química que es distinta de la reacción biológica real. De hecho, en muchos trabajos publicados estos parámetros erróneamente se ajustan a datos experimentales que se obtienen en otro nivel de descripción, esto es, el comportamiento del proceso de difusión-biorreacción se infiere de datos tomados en la fase gaseosa.

Por otra parte, de Beer y col., (1994) han encontrado que existe una velocidad considerable del líquido dentro de la biopelícula, de modo que suponer un sólo mecanismo de transporte de masa dentro de la biopelícula tipo ley de Fick al parecer es dudoso. Es posible hacer un número de suposiciones sobre los procesos que ocurren en la biopelícula, pero los datos disponibles al momento no permiten siquiera diferenciar fenómenos que se modelan de manera simplificada. Además, en vista de las incertidumbres introducidas por la falta de caracterización física de los BLE, el modelado detallado del proceso de difusión-biorreacción en la película no se puede validar y, como se discutirá más adelante, dicho modelado no es siquiera necesario.

Entonces, tomando en cuenta las limitaciones discutidas arriba, la ecuación (5-40) puede reescribirse como:

$$N_{sx,i} = \frac{\eta R_{Bs}}{a_B} \quad (5-41)$$

Considerando una biorreacción de primer orden sin limitación por oxígeno, la ecuación de la biopelícula toma la forma

$$k_s(C_L - C_s) = \frac{\eta k_B C_s}{a_B} = k C_s \quad (5-42)$$

donde los términos tienen el mismo significado que en la Ec. (5-10).

Las ecuaciones del modelo para flujo pistón en las fases fluidas

Si se sustituye la ecuación de la biopelícula (5-42) en la ecuación del líquido (5-39), se eliminan las concentraciones interfaciales de las Ecs. (5-32) y (5-39) mediante el uso de las Ecs. (5-9), (5-12) y (5-14), y se reorganiza, se llega al siguiente conjunto de ecuaciones que constituyen el modelo del BLE:

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = \pm k_L \eta_L a_G \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (5-43)$$

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} \right) - k_L \eta_L a_L \left(1 + \frac{k \eta_s a_s}{k_L \eta_L a_L} \right) C_L \quad (5-44)$$

La derivación detallada de las Ecs. (5-43) y (5-44) se presenta en el Apéndice 1. Las condiciones a las que están sujetas las Ecs. (5-43) y (5-44) son las siguientes:

operación contracorriente: $C_G(z = Z) = C_{GZ}$ (5-45)

operación cocorriente: $C_G(z = 0) = C_{G0}$ (5-46)

recirculación de líquido: $C_L(z = 0) = C_L(z = Z)$ (5-47)

Adimensionamiento de las ecuaciones del modelo

Es conveniente adimensionar el modelo en términos de unidades de transferencia de masa del líquido. La altura de una unidad de transferencia se define por:

$$h = \frac{u_{L, \text{sup}}}{k_L \eta_L a_V} \quad (5-48)$$

donde la velocidad superficial del líquido $u_{L, \text{sup}} = \varepsilon_L u_L$. Si además se usa $a_V = \varepsilon_G a_G$,

$$h = \frac{\varepsilon_L u_L}{k_L \eta_L \varepsilon_G a_G} \quad (5-49)$$

Entonces, multiplicando y dividiendo la ecuación del gas (5-43) por u_L y reorganizando

$$\frac{dC_G}{d(z/h)} = \frac{dC_G}{dN} = \pm \left(\frac{\varepsilon_L u_L}{\varepsilon_G u_G} \right) \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (5-50)$$

donde $N = z/h$ representa el número de unidades de transferencia. Puede reconocerse que:

$$\frac{\varepsilon_L u_L}{\varepsilon_G u_G} = \frac{u_{L,\text{sup}}}{u_{G,\text{sup}}} = \frac{Q_L/S_r}{Q_G/S_r} = \frac{Q_L}{Q_G} \quad (5-51)$$

donde Q_L y Q_G son los flujos volumétricos de líquido y gas, respectivamente, y S_r es el área seccional del biorreactor. Los flujos volumétricos Q_L y Q_G se pueden considerar constantes debido a los supuestos de velocidades y volúmenes de retención de gas y líquido constantes ya realizados con anterioridad. Las concentraciones adimensionales se definen por:

$$g = \frac{C_G}{C_{G\text{max}}}; \quad l = \frac{mC_L}{C_{G\text{max}}} \quad (5-52)$$

donde $C_{G\text{max}} = C_{GZ}$ para operación a contracorriente y $C_{G\text{max}} = C_{G0}$ para operación cocorriente. La ecuación adimensional del gas se obtiene sustituyendo las Ecs. (5-51) y (5-52) en la (5-50):

$$\frac{dg}{dN} = \pm \left(\frac{Q_L}{mQ_G} \right) (g-l) = \pm Q(g-l) \quad (5-53)$$

donde $Q = Q_L/mQ_G$ es el factor de absorción.

Un procedimiento similar conduce a la ecuación adimensional del líquido. Si se divide la Ec. (5-44) por $k_L \eta_L a_L$,

$$\frac{u_L}{k_L \eta_L a_L} \frac{dC_L}{dz} = \frac{C_G}{m} - \left(1 + \frac{k \eta_s a_s}{k_L \eta_L a_L} \right) C_L \quad (5-54)$$

Sustituyendo $u_L = u_{L, \text{sup}} / \varepsilon_L$ y $a_L = a_V / \varepsilon_L$, en el primer término del lado izquierdo de la Ec. (5-54),

$$\frac{u_L}{k_L \eta_L a_L} = \frac{u_{L, \text{sup}} / \varepsilon_L}{k_L \eta_L a_V / \varepsilon_L} = \frac{u_{L, \text{sup}}}{k_L \eta_L a_V} = h \quad (5-55)$$

Por otra parte, debe recordarse que:

$$dN = d(z/h); \quad P = 1 + \frac{k \eta_s a_s}{k_L \eta_L a_L} \quad (5-56)$$

donde P es el inverso del factor de efectividad global η_0 definido por la Ec. (5-14). Si se sustituyen las Ecs. (5-55) y (5-56) en la (5-54) y se reorganiza, se llega a:

$$\frac{dC_L}{dN} = \frac{C_G}{m} - P C_L \quad (5-57)$$

Si se introducen las definiciones de las concentraciones adimensionales dadas por las Ecs. (5-52) en la Ec. (5-57), se llega a la ecuación adimensional del líquido.

$$\frac{dl}{dN} = g - Pl \quad (5-58)$$

Las ecuaciones (5-53) y (5-58) quedan sujetas a las condiciones adimensionales:

$$\text{operación contracorriente:} \quad g(N = N_T) = g_{N_T} = 1 \quad (5-59)$$

$$\text{operación cocorriente:} \quad g(N = 0) = g_0 = 1 \quad (5-60)$$

$$\text{recirculación de líquido:} \quad l(N = 0) = l_0 = l(N = N_T) = l_{N_T} \quad (5-61)$$

En estas ecuaciones, $N_T = Z/h$ es el número total de unidades de transferencia del BLE, siendo Z la altura total del biorreactor. En resumen, el modelo del BLE a resolver queda representado por las Ecs. (5-53), (5-58) a (5-61), el cual contiene sólo dos parámetros que se obtienen de datos experimentales, P de la Ec. (5-13) y Q de las condiciones de operación del BLE y del coeficiente de partición.

Solución de las ecuaciones adimensionales del modelo del BLE

Las Ecs. (5-53) y (5-58) pueden combinarse para producir una sola ecuación diferencial de segundo orden en términos de la concentración del sustrato en el líquido*:

$$\frac{d^2 l}{dN^2} + (P + Q) \frac{dl}{dN} + Q(P - 1)l = 0 \quad (5-62)$$

misma que está sujeta a las condiciones:

$$l_0 = l_{N_T} \quad (5-63)$$

* La solución detallada de las ecuaciones adimensionales del modelo se presenta en el Apéndice 2.

$$(dl/dN)_0 = g_0 - Pl_0 \quad (5-64)$$

Esta última condición se obtiene de la Ec. (5-61). Las raíces de la ecuación característica de la Ec. (5-62) son:

$$r_1 = -\frac{P\bar{+}Q}{2} + \left[\left(\frac{P\bar{+}Q}{2} \right)^2 \pm Q(P-1) \right]^{1/2} \quad (5-65)$$

$$r_2 = -\frac{P\bar{+}Q}{2} - \left[\left(\frac{P\bar{+}Q}{2} \right)^2 \pm Q(P-1) \right]^{1/2} \quad (5-66)$$

La solución analítica de la Ec.(5-62) sujeta a las condiciones (5-63) y (5-64) permite obtener los perfiles de concentración adimensionales del sustrato en el gas y en el líquido:

$$\frac{g}{g_{\max}} = \frac{(P+r_1)\exp(r_1N) - r_{\exp}(P+r_2)\exp(r_2N)}{(P+r_1) - r_{\exp}(P+r_2)} \quad (5-67)$$

$$\frac{l}{g_{\max}} = \frac{\exp(r_1N) - r_{\exp}\exp(r_2N)}{(P+r_1) - r_{\exp}(P+r_2)} \quad (5-68)$$

donde

$$r_{\exp} = \frac{1 - \exp(r_1N_T)}{1 - \exp(r_2N_T)} \quad (5-69)$$

y $g_{\max} = g_{N_T}$ para operación a contracorriente y $g_{\max} = g_0$ para operación cocorriente. La Ec. (5-67) puede emplearse para obtener el número total de unidades de transferencia N_T (o la altura del BLE) mediante la selección de la concentración del sustrato a la salida del gas deseada. Como N_T está implícita en la Ec. (5-67) y ésta es no lineal, puede utilizarse alguna rutina computacional de búsqueda de raíces para obtener su valor.

El cálculo de N_T puede simplificarse si se considera que, para cualquier BLE de interés práctico, $P > Q$ y entonces la raíz r_2 siempre será negativa. También, cabe esperar que cualquier BLE requiera una altura considerable de empaque y, por lo tanto, $N_T > 1$. En consecuencia, el término $\exp(r_2 N_T) \rightarrow 0$. Esta aproximación posibilita usar la Ec. (5-67) para obtener una solución explícita en términos de N_T :

$$N_T = -\frac{1}{r_1} \ln \left[\frac{P+r_1}{r_1-r_2} (1-X)^{\pm 1} - \frac{P+r_2}{r_1-r_2} \right] \quad (5-70)$$

donde se ha introducido la conversión del sustrato X definida por:

$$1-X = \left(\frac{g_0}{g_{N_T}} \right)^{\pm 1}; \quad 0 < X < 1 \quad (5-71)$$

La calificación $0 < X$ en esta ecuación es necesaria porque si $X = 0$ se tendría un problema trivial. La calificación $X < 1$ obedece a que dada las funciones logarítmicas en que X aparece puede producirse un error matemático, ya que el logaritmo de cero o de un número negativo no está definido. En términos termodinámicos $X < 1$ significa que ninguna reacción, química o bioquímica, es enteramente irreversible, sino que alcanza el equilibrio a una determinada concentración finita.

Conviene ahora analizar las condiciones de validez de la aproximación cuasi-estacionaria. Usando las mismas simplificaciones que condujeron a la Ec. (5-70), puede obtenerse una relación sencilla entre las concentraciones del sustrato en el gas y en el líquido haciendo el cociente de la Ec. (5-68) a la (5-67) y eliminando de él los términos $\exp(r_2 N_T)$:

$$\frac{l}{g} = \frac{1}{P+r_1} \quad (5-72)$$

Este resultado contrasta con el que se obtiene mediante la aproximación cuasi-estacionaria y que está indicado en la Ec.(5-13). Si esta ecuación se hace adimensional mediante las definiciones dadas por la Ec. (5-52) queda como:

$$\left(\frac{l}{g}\right)_{\text{ap. c-e}} = \frac{1}{P} = \eta_0 \quad (5-73)$$

Comparando las Ecs. (5-72) y (5-73) resulta evidente que la aproximación cuasi-estacionaria es válida sólo cuando $P \gg r_1$. Ello quiere decir que, en sentido estricto, en el líquido ocurre un proceso de acumulación de sustrato. Debe notarse que dado que se ha supuesto que siempre $P > Q$, la raíz r_1 siempre será positiva para flujo a contracorriente y negativa para flujo cocorriente. Entonces, para flujo a contracorriente la concentración del sustrato en el líquido será un tanto menor que la predicha por la aproximación cuasi-estacionaria, esto es, habrá una acumulación positiva porque la concentración del gas se incrementa en dirección del flujo de líquido. Para flujo cocorriente, la concentración del sustrato en el líquido será un tanto mayor que la predicha por la aproximación cuasi-estacionaria y habrá una acumulación negativa porque la concentración del gas disminuye en dirección del flujo de líquido.

Algunos casos de interés práctico involucran sustratos con baja solubilidad, esto es, con valores grandes del coeficiente de partición m . Para este tipo de sistemas es posible que $Q \ll 1$. Por otra parte, por definición $P = 1/\eta_0 > 1$. Estos valores de Q y P posibilitan que los valores de las raíces expresadas en las Ecs.(5-65) y (5-66) puedan aproximarse por:

$$r_1 = \pm \frac{Q(P-1)}{P} \quad (5-74)$$

$$r_2 = -P \quad (5-75)$$

La sustitución de las Ecs. (5-74) y (5-75) en la Ec.(5-70) conduce a que el número total de unidades de transferencia pueda aproximarse por:

$$N_T = \frac{P}{Q(P-1)} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right); \quad 0 < X < 1 \quad (5-76)$$

Este resultado indica que, en un sistema en el que el factor de absorción $Q \ll 1$ y para una misma conversión, la altura del BLE será igual sin importar si la operación es a contracorriente o cocorriente. Es de notar que Diks y Ottengraff (1991a, 1991b) reportan que en su modelo y en sus observaciones experimentales no observan diferencias con respecto a la dirección de los flujos del gas y del líquido. Ellos atribuyen este comportamiento al efecto de la recirculación del líquido lo cual, sostienen, tiende a disminuir los gradientes axiales de concentración en el líquido. Sin embargo, si el presente modelo se resuelve con la condición de frontera de equilibrio $I(N = N_T) = 1$, en lugar de la que expresa la recirculación del líquido [Ec. (5-60)] y se hacen las mismas suposiciones, se sigue obteniendo la Ec. (5-76). Entonces, la falta de sensibilidad de la altura del BLE con respecto al patrón de contacto contracorriente o cocorriente entre el gas y el líquido, no puede atribuirse a la recirculación del líquido, sino a la combinación de ciertos valores de P Q y X . Esto se discutirá en el siguiente capítulo.

CAPITULO 6

Resultados y discusión

Los propósitos de este capítulo son presentar los datos experimentales de la remoción de CS_2 en un BLE, que sirven de base para discutir una metodología de análisis que lleva a determinar los valores de los parámetros que, según la teoría desarrollada en el capítulo anterior, gobiernan el proceso de remoción. Se explican también las implicaciones del análisis de los procesos locales que ocurren en un BLE, así como las características del comportamiento de éste derivadas de un análisis paramétrico realizado con base en el modelo presentado en el capítulo anterior. Finalmente, se discute la validación del modelo propuesto con base en la comparación de sus predicciones con datos experimentales obtenidos en este trabajo y de otros autores.

6.1 Análisis de datos experimentales

Los experimentos que se realicen con el fin de probar las cualidades de un modelo deben estar dirigidos a determinar los valores de los parámetros que caracterizan los procesos que el modelo pretende representar. En consecuencia, el objeto de esta sección es determinar los parámetros gobernantes de los procesos de transferencia de masa gas-líquido y de fenómenos en la biopelícula. Como un resultado de ello se podrá identificar, con base en evidencia experimental, el paso controlante del proceso de remoción del sustrato. Para ilustrar el procedimiento que lleva a estos propósitos se usarán datos de la remoción de CS_2 a contracorriente obtenidos en el BLE descrito en el Capítulo 4.

Los datos experimentales obtenidos en el BLE que se utilizarán para obtener la constante cinética *observada* del proceso de remoción de CS_2 se muestran en la Tabla 6-1. En ella también se incluyen los valores calculados de la conversión del sustrato X y del

parámetro P . Los datos de la Tabla 6-2 servirán para validar el modelo del BLE. El valor del coeficiente de partición del CS_2 en agua con sales en concentración similar a la usada en el líquido de recirculación es $m=0.7$ y proviene de Elliot (1989).

El análisis que sigue se apoya en un modelo pseudo-homogéneo del BLE experimental basado en el gas, con flujo pistón y una tasa de remoción *observada* del sustrato de primer orden. Como la operación es a contracorriente, $z=0$ se localiza en la parte superior del biorreactor y el gas entra en $z=Z$. El balance de masa del sustrato en el gas es:

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = (-r)_{\text{obs}} = k_{\text{obs}} C_G \quad (6-1)$$

$$C_G(z = Z) = C_{GZ} \quad (6-2)$$

Tabla 6-1. Datos experimentales de la remoción de CS_2 usados para obtener la constante cinética observada de la remoción $\varepsilon_G k_{\text{obs}}$ y para validar el modelo del BLE.

$F_{GZ}/V_r = 72 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 0.480 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 12 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$					$F_{GZ}/V_r = 108 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 0.480 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 18 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$				
z/Z , fracción altura total	C_G g/m^3	C_L g/m^3	$P =$ $\frac{C_G}{mC_L}$	X	z/Z , fracción altura total	C_G g/m^3	C_L g/m^3	$P =$ $\frac{C_G}{mC_L}$	X
0.0	0.023	d, nc ^a	>> 1	0.952	0.0	0.071	d, nc ^a	>> 1	0.853
0.25	0.049	d, nc ^a	>> 1	0.898	0.25	0.108	0.045	3.4	0.776
0.50	0.089	d, nc ^a	>> 1	0.815	0.50	0.216	0.048	6.4	0.548
0.75	0.132	0.065	2.9	0.725	0.75	0.321	0.073	6.3	0.331
1.00	0.480	0.055	12.5	0	1.00	0.480	0.103	6.7	0
tanque de retención		d, nc ^a			tanque de retención		d, nc ^a		

^a detectable, no cuantificable

Tabla 6-2. Datos experimentales usados para validar el modelo

$F_{GZ}/V_r = 288 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 1.92 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 12 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$				
$z/Z,$ fracción altura total	C_G g/m^3	C_L g/m^3	$P =$ $\frac{C_G}{mC_L}$	X
0.0	0.992	0.086	16.4	0.483
0.25	1.20	0.142	12.1	0.375
0.50	1.34	0.150	12.8	0.300
0.75	1.44	0.169	12.2	0.250
1.00	1.92	0.216	12.7	0
tanque de retención		0.117		

En la Ec. (6-1) el término $(-r)_{\text{obs}}$ es la tasa de remoción del sustrato experimentalmente observada en el gas. La velocidad intersticial del gas, u_G , está relacionada con la denominada carga del sustrato a la entrada, F_{GZ}/V_r , mediante la relación

$$u_G = \frac{(F_{GZ}/V_r)Z}{\varepsilon_G C_{GZ}} \quad (6-3)$$

Sustituyendo la Ec. (6-3) en (6-1), reorganizando e integrando se obtiene:

$$X = 1 - \frac{C_G}{C_{GZ}} = 1 - \exp\left[-\frac{\varepsilon_G k_{\text{obs}} C_{GZ}}{F_{GZ}/V_r} \left(1 - \frac{z}{Z}\right)\right] \quad (6-4)$$

donde X es la conversión del sustrato. El término $\varepsilon_G k_{\text{obs}}$ en esta ecuación puede obtenerse mediante un análisis integral (Levenspiel, 1968) de los datos de concentración del sustrato

en el gas a la entrada y a la salida del biorreactor, evaluando la conversión a la salida del gas. Entonces, de la Ec. (6-4):

$$-\ln(1 - X|_{z=0}) = \varepsilon_G k_{\text{obs}} \frac{C_{GZ}}{F_{GZ}/V_r}; \quad X < 1 \quad (6-5)$$

En la Figura 6-1 se muestran los datos de la Tabla 6-1 graficados como lo sugiere la Ec. (6-5). Puede decirse que el proceso global de remoción es de primer orden, tal como se supuso en la Ec. (6-1). La pendiente de la línea es $\varepsilon_G k_{\text{obs}} C_{GZ} = 218 \text{ g/m}^3\text{h}$, y como $C_{GZ} = 0.48 \text{ g/m}^3$, puede fácilmente obtenerse

$$\varepsilon_G k_{\text{obs}} = 454 \text{ h}^{-1} = 0.126 \text{ s}^{-1} \quad (6-6)$$

Debe destacarse que la resistencia total al proceso de remoción se refleja en el término $\varepsilon_G k_{\text{obs}}$, en el cual se encuentran agregadas las resistencias a la transferencia de masa gas-líquido y a los fenómenos en la biopelícula. Si no es posible asegurar que el BLE cumple con el criterio para que el paso controlante sean los fenómenos en la biopelícula [Ec. (5-21)] o con el criterio para que el paso controlante sea la transferencia de masa gas-líquido [Ec.(5-17)], la resistencia global al proceso de remoción debe ser *desacoplada*. Ello puede realizarse mediante la aplicación de la aproximación cuasi-estacionaria al proceso de remoción:

$$\varepsilon_G k_{\text{obs}} C_G dV_r = k_L \eta_L (C_G / m - C_L) dA_{GL,i} = k_s (C_L - C_s) dA_{Ls,i} = k C_s dA_{Ls,i} \quad (6-7)$$

de donde, a semejanza de lo realizado en la sección 5.2, puede obtenerse

$$\frac{1}{ka_s} = \frac{\varepsilon_L}{m \varepsilon_G k_{\text{obs}}} - \frac{1}{k_L \eta_L a_L} - \frac{1}{k_s a_s} \quad (6-8)$$

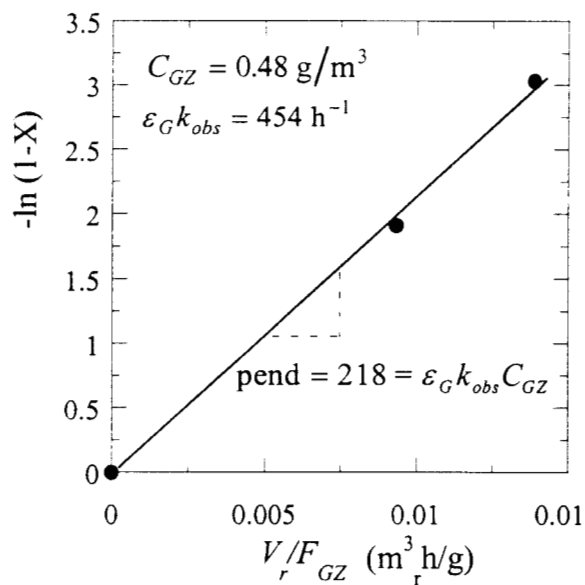


Figura 6-1. Determinación de $\varepsilon_G k_{obs}$ a partir de los datos de la Tabla 6-1.

El volumen de retención de líquido, ε_L , puede ser estimado o determinado experimentalmente. Si no es posible estimar adecuadamente $k_s a_s$, puede agregarse con el proceso de difusión-biorreacción dentro de la biopelícula:

$$\frac{1}{ka_s} + \frac{1}{k_s a_s} = \frac{1}{k\eta_s a_s} = \frac{\varepsilon_L}{m \varepsilon_G k_{obs}} - \frac{1}{k_L \eta_L a_L} \quad (6-9)$$

De las Ecs. (5-13) y (5-14) se obtiene:

$$C_L = \frac{C_G/m}{1 + (k\eta_s a_s / k_L \eta_L a_L)} = \frac{C_G/m}{P} \quad (6-10)$$

Los dos grupos de parámetros desconocidos $k\eta_s a_s$ y $k_L \eta_L a_L$ pueden obtenerse combinando las Ecs. (6-9) y (6-10). Ahora es evidente que la medición experimental de la concentración del sustrato en el gas y en el líquido es necesaria para desacoplar la resistencia global al proceso de remoción y para determinar el régimen de operación del

BLE experimental. A continuación se determinan estos parámetros y el paso controlante para el BLE que remueve CS_2 .

El volumen de retención de líquido medido experimentalmente en el BLE resultó ser $\varepsilon_L = 0.03 \pm 0.003$ para $Q_L = 0.6 \text{ m}^3 / \text{h}$. Este parámetro también se estimó como el del empaque sin biopelícula, suponiendo aquél como una superficie plana con una inclinación de 60° sobre la cual el líquido desciende en flujo laminar a $Re = 60$. El espesor de la película líquida descendente se estimó de relaciones válidas para flujo laminar sobre superficies inclinadas (Skelland, 1975) y ello permitió calcular el volumen de líquido sobre la superficie. El resultado de esta estimación es $\varepsilon_L = 0.03$, valor que concuerda muy bien con el determinado experimentalmente.

La obtención de P del primer conjunto de datos de la Tabla 6-1 es difícil, ya que la concentración de CS_2 en el líquido es muy baja; sin embargo, de la mayoría de las mediciones puede inferirse que $P \gg 1$. Del segundo conjunto de datos puede obtenerse un valor aproximado de $P \approx 6.5$. Esto significa que $1/P = \eta_0 = 0.15$, lo cual distribuye el 15 % de la resistencia global del proceso de remoción a los fenómenos en la biopelícula y 85 % a la transferencia de masa gas-líquido.

Como los valores de $\varepsilon_G k_{\text{obs}}$, ε_L , m y P se conocen, los dos grupos de parámetros pueden calcularse mediante el uso de las Ecs. (6-9) y (6-10):

$$k_L \eta_L a_L = 3.48 \text{ s}^{-1} \quad (6-11)$$

$$k \eta_s a_s = 19.1 \text{ s}^{-1} \quad (6-12)$$

De la información obtenida se concluye que bajo las condiciones en que se realizaron estos experimentos, el BLE está controlado principalmente por transferencia de masa gas-líquido. Además, debido a la baja solubilidad del CS_2 , puede pensarse razonablemente que

la resistencia a la transferencia de masa en el gas es insignificante ($\eta_L \rightarrow 1$) y que la resistencia principal al proceso de remoción se localiza en la fase líquida. Nótese que, no obstante que el proceso de remoción del CS_2 está principalmente controlado por transferencia de masa gas-líquido, mediante el presente análisis fue posible también determinar la constante cinética de los fenómenos en la biopelícula.

Lo discutido hasta aquí pone en el centro la relación entre la información experimental que se obtiene en un BLE típico y lo que puede inferirse de ella. Conviene recordar que en el presente trabajo se obtuvieron mediciones experimentales de la concentración del sustrato en el gas y en el líquido, a diferencia de lo reportado en la literatura, donde las mediciones sólo se realizan en la fase gaseosa. En lo que sigue, se tratará de mostrar los alcances y limitaciones del presente enfoque en comparación con los de uso corriente en la literatura. Si se sustituyen las definiciones de k y η_s dadas por las Ecs. (5-10) y (5-12) en la Ec. (6-12),

$$k\eta_s a_s = \left[\frac{1}{k_B \eta (a_s/a_B)} + \frac{1}{k_s a_s} \right]^{-1} = 19.1 \text{ s}^{-1} \quad (6-13)$$

La ecuación anterior evidencia que con el presente método de análisis no es posible obtener la constante cinética de la biorreacción en la biopelícula k_B . Para lograrlo, habría que suponer que la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula es insignificante ($1/k_s a_s = 0$), determinar la relación a_s/a_B y obtener un valor del factor de efectividad η de la biopelícula. Para una biorreacción de primer orden, éste último obedece las siguientes relaciones:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} + \frac{1}{\phi} \right); \quad \phi = \left(\frac{k_B}{D_e a_B^2} \right)^{1/2} \quad (6-14)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele. Este parámetro incluye la difusividad efectiva del sustrato en la biopelícula D_e y el área externa por unidad de volumen de la biopelícula a_B , parámetros que son desconocidos y cuya estimación es altamente incierta, como se discutió en el capítulo anterior.

Heckmat y Vortmeyer (1994) acuden a diversas suposiciones para estimar el módulo de Thiele para, a su vez, estimar el factor de efectividad; no reconocen la presencia del término a_s/a_B ; y consideran insignificante la transferencia de masa líquido-biopelícula. Una vez así obtenida su constante “cinética”, tratan de reproducir las mediciones de concentración de sustrato en la fase gaseosa, mediante el ajuste del valor del coeficiente de transferencia de masa en su modelo. En otras palabras, con base en mediciones en la fase gaseosa, suposiciones, estimaciones y ajuste de parámetros, se pretende describir tres procesos de transferencia de masa (gas, líquido, líquido-biopelícula) y el de difusión biorreacción, así como inferir el paso controlante del proceso de remoción. Este procedimiento, si bien es interesante, también es altamente especulativo, sujeto de gran incertidumbre y posiblemente adolezca de falta de reproducibilidad. Algo semejante realizan Diks y Ottengraff (1991a, 1991b), aunque ellos lo hacen para una reacción que suponen de orden cero. Por su parte, Sotoudeh y Windsperger (1994) estiman el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido de una correlación inapropiada para la situación física en su BLE y, para reproducir sus datos experimentales de la fase gaseosa, deben ajustar el área de transferencia líquido-biopelícula a valores entre 5 y 8 veces más grandes que la del empaque sobre el cual la biopelícula está soportada; este ajuste, evidentemente, está fuera de toda realidad física. Un error grave al que pueden llevar estas metodologías es a identificar como cierto un paso controlante que no lo es y a enmascarar la verdadera naturaleza del proceso de remoción; como se discutirá más adelante, el paso controlante es determinante en el cálculo del tamaño del biorreactor.

En contraste con lo realizado por estos autores, el método de análisis presentado aquí se basa en teoría bien establecida, reconoce la necesidad de contar con mediciones experimentales en las fases gas y líquida, y no acude a ninguna estimación o ajuste de parámetros para determinar el paso controlante del proceso de remoción; éste se determina

de mediciones experimentales. También se reconocen las limitaciones de la información que es posible inferir de la evidencia experimental. El costo de estas virtudes se paga en información distribuida, esto es, $k_L \eta_L a_L$ representa la agregación de los dos procesos de transferencia de masa gas-líquido y $k \eta_s a_s$ tiene agregados los procesos de transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión biorreacción en la biopelícula. Sin embargo, en la visión del autor de la presente investigación, esto es lo mejor que se puede hacer con la evidencia experimental que es posible obtener en un BLE experimental típico.

6.2 Análisis de los procesos locales

En la Figura 6-2 se resumen los resultados del análisis de los procesos locales en un BLE. La Ec.(5-18) representa el régimen del BLE controlado por transferencia de masa gas-líquido, la Ec. (5-22) al controlado por fenómenos en la biopelícula y la Ec. (5-15) la transición entre los dos regímenes anteriores. Es claro que el flux de absorción del sustrato es máximo en el régimen controlado por transferencia de masa gas-líquido y que disminuye conforme el sistema evoluciona hacia el régimen controlado por fenómenos en la biopelícula. También es evidente que el factor de efectividad global $\eta_0 = 1$ en el régimen de control por fenómenos en la biopelícula y disminuye conforme se transita hacia el control por transferencia de masa gas- líquido.

Comúnmente se acepta que el tamaño mínimo de un biorreactor para realizar una determinada remoción se obtiene cuando el proceso está controlado por la tasa de biodegradación que, en el presente caso, equivaldría a decir por los fenómenos en la biopelícula. Sin embargo, con frecuencia se pasan por alto dos puntos importantes. Primero, que en un BLE la absorción del sustrato precede a su biodegradación en la biopelícula y, por tanto, la máxima tasa de biodegradación que es posible alcanzar se encuentra limitada por la máxima tasa de absorción del sustrato (o del oxígeno) en la interfase gas-líquido. Segundo, que existen sistemas en los que, en la práctica, no es posible alcanzar las altas tasas de absorción requeridas por un proceso controlado por la tasa de biodegradación o, en presente caso, por los fenómenos en la biopelícula; este hecho se

explica por la baja concentración del sustrato en el gas y porque su solubilidad en el líquido también es pequeña.

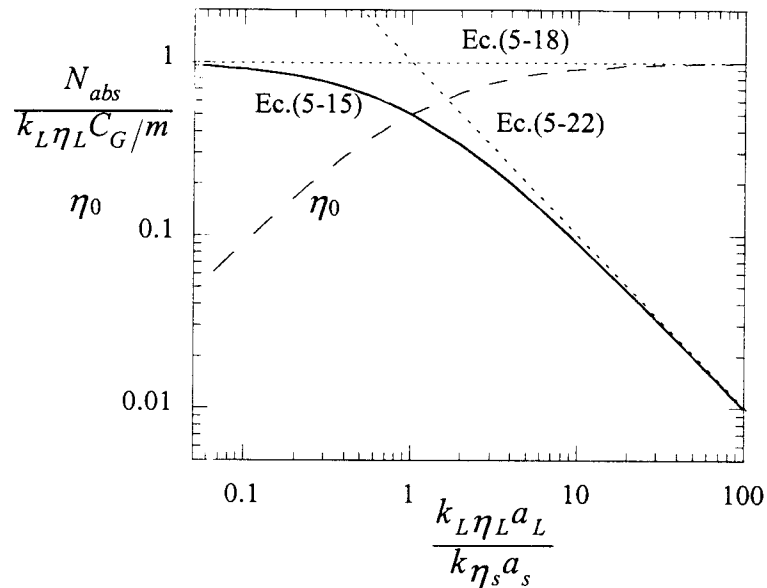


Figura 6-2. Regímenes de control en un BLE con una biorreacción de primer orden.

Si la concentración del sustrato en el gas y su solubilidad son pequeñas, la fuerza motriz para el proceso de absorción también lo es. La tasa de absorción puede aumentarse mediante el incremento del área de contacto gas-líquido, la cual depende de la magnitud de los flujos, propiedades y patrón de contacto del gas y del líquido, del tipo y tamaño del empaque empleado para soportar la biopelícula y de las características de ésta. Normalmente, la variable más fácil de manejar para aumentar el área de transferencia de masa gas-líquido es el tipo y tamaño del empaque. No obstante, la selección de éste no puede basarse exclusivamente en la mayor área específica posible, ya que también deben satisfacerse requerimientos de baja caída de presión y alta fracción de huecos para evitar el posible taponamiento del BLE por el crecimiento de biomasa.

Para el proceso de remoción de CS_2 que se reporta aquí, la tasa de absorción es alrededor de un orden de magnitud más pequeña que la tasa de los fenómenos en la biopelícula, ambas calculadas bajo la máxima fuerza motriz

$$\frac{k_L \eta_L a_L}{k \eta_s a_s} = \frac{3.48 \text{ s}^{-1}}{19.1 \text{ s}^{-1}} = 0.18 \sim 10^{-1} \quad (6-15)$$

Ello implica que para cambiar el paso controlante en este BLE de transferencia de masa gas-líquido a fenómenos en la biopelícula se requeriría un incremento de alrededor de un orden de magnitud en la fuerza motriz y/o en el área de contacto gas-líquido. Sin embargo, la fuerza motriz no puede incrementarse porque la concentración del sustrato en la fase gaseosa está limitada por la que contiene la corriente de proceso a tratar, la operación económica del BLE requiere de temperatura ambiente y, entonces, la baja solubilidad del CS₂ no puede aumentarse reduciendo la temperatura. Por otra parte, al área de contacto gas-líquido no puede aumentarse en un orden de magnitud, ya que no existe un empaque que tenga, en relación con el usado en el presente estudio, una área específica 10 veces más grande (2230 m²/m³).

6.3 Comportamiento de un BLE de acuerdo al modelo

En la Figura 6-3 se muestran perfiles adimensionales de concentración del sustrato en las fases gas y líquido, así como de conversión predichos por el modelo presentado en el capítulo anterior. En todas las gráficas la conversión del sustrato es $X=0.95$ y el valor del factor de absorción es $Q=0.071$, que fue el típico empleado en los experimentos de remoción de CS₂ que aquí se reportan. Los perfiles de concentración del gas fueron calculados de la Ec. (5-67), los del líquido de la (5-68) y el número de unidades de transferencia de la Ec. (5-70).

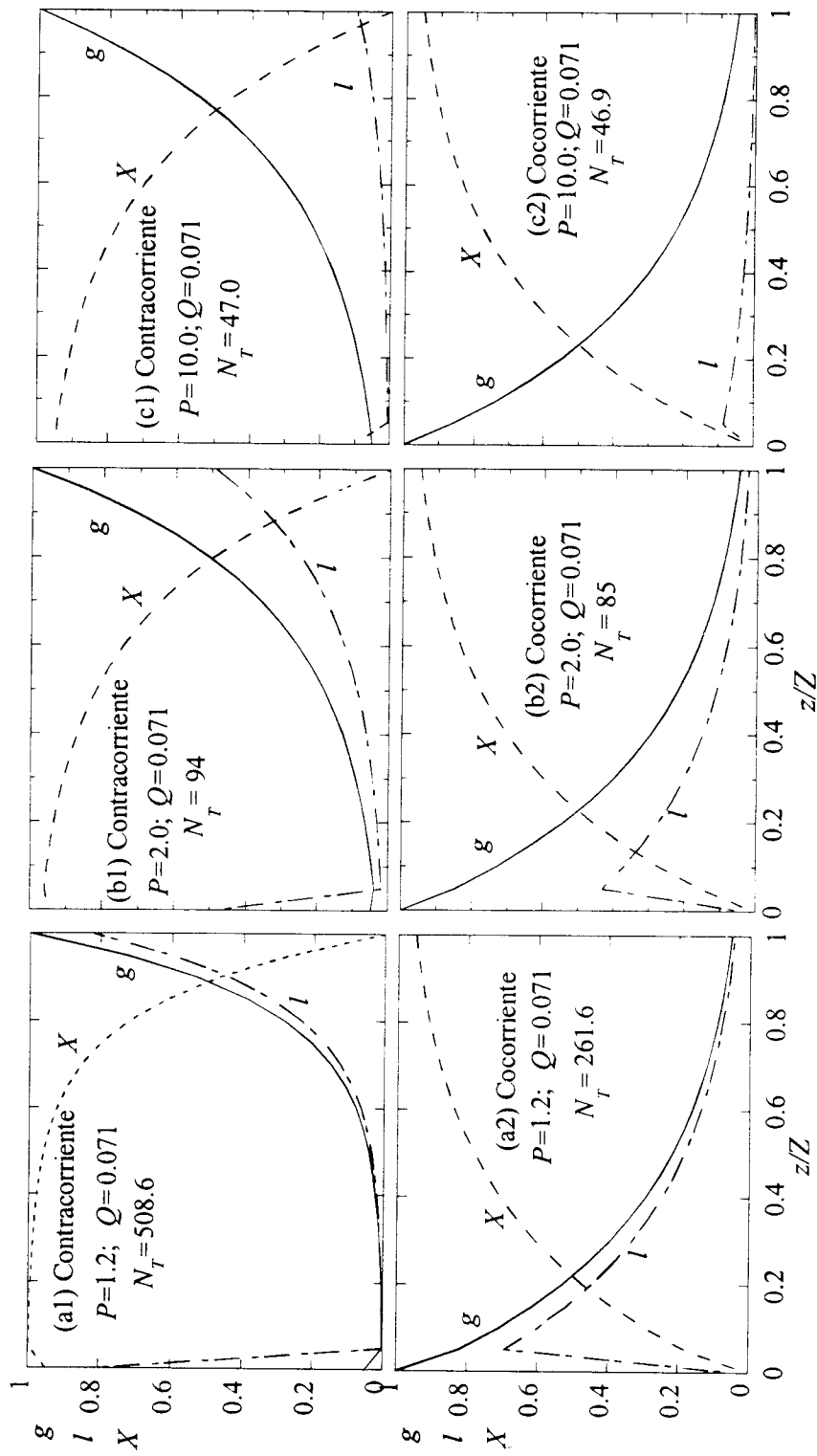


Figura 6-3. Perfiles de concentración adimensionales típicos predichos por el modelo para diferentes regímenes de control y $X=0.95$. (a) fenómenos en la biopelícula; (b) mixto; (c) transferencia de masa gas-líquido.

Control por fenómenos en la biopelícula

La Figura 6-3 (a1) y (a2) presenta los perfiles de concentración del sustrato en el gas, en el líquido y la conversión correspondiente para un caso típico en que el proceso global de remoción está controlado principalmente por los fenómenos en la biopelícula ($P=1.2$, $\eta_0=0.833$), esto es, por el proceso agregado de la transferencia de masa líquido-biopelícula y de difusión-biorreacción dentro de ella. Los perfiles de concentración del sustrato en el gas y en el líquido siguen trayectorias muy cercanas entre sí a lo largo de casi todo el BLE. Ello indica que ambas fases se encuentran cerca del equilibrio y tiende a confirmar el resultado de la aproximación cuasi-estacionaria expresado en la Ec. (5-21). Si el gas y el líquido estuvieran en equilibrio (control total de los fenómenos en la biopelícula) ambos perfiles caerían sobre la misma línea.

Para la misma conversión $X=0.95$, la operación a contracorriente [Figura 6-3(a1)], requiere casi el doble de unidades de transferencia respecto a la operación cocorriente [Figura 6-3(a2)]. En operación a contracorriente, el líquido que se alimenta en la parte superior del BLE proviene del fondo de éste con una concentración de sustrato relativamente alta y se pone en contacto con un gas ya pobre en sustrato. Esto provoca una fuerza motriz grande para la desorción del sustrato presente en el líquido al tratar de alcanzar el equilibrio con su concentración en el gas; la desorción del sustrato también causa que haya una caída en la conversión, como puede apreciarse en la Figura 6-3(a1). En contraste, la operación cocorriente pone en contacto un líquido pobre en sustrato con un gas relativamente rico en él, originándose una fuerza motriz grande para la absorción en la parte superior del BLE. Entonces, la operación a contracorriente debe evitarse en un BLE que opera en el régimen de control por fenómenos en la biopelícula.

Control mixto

La Figura 6-3 (b1) y (b2) muestra perfiles de concentración y conversión típicos del caso en que las resistencias al proceso global de remoción están distribuidas en la misma

proporción entre los fenómenos que ocurren en interfase gas-líquido y los que ocurren en la biopelícula ($P=2$; $\eta_0=0.5$). Ahora los perfiles de concentración del gas y el líquido muestran una separación considerable a lo largo de la longitud del BLE. Ello implica que el sustrato en el gas y en el líquido está relativamente alejado del equilibrio, que existe una mayor fuerza motriz para la absorción del sustrato y, por consiguiente, hay una disminución drástica en el número de unidades de transferencia para los dos tipos de operación.

El efecto de desorción del sustrato a la entrada del líquido en operación a contracorriente [Figura 3-6(b1)] y de absorción en operación a cocorriente [Figura 6-3(b2)] continua siendo pronunciado, aunque de menor magnitud que en el caso de control por fenómenos en la biopelícula. La diferencia entre número de unidades de transferencia requeridos por cada tipo de operación se reduce considerablemente, aunque el de la operación cocorriente continua siendo menor.

Control por transferencia de masa gas-líquido

La Figura 6-3 (c1) y (c2) muestra los perfiles de concentración y conversión típicos de un BLE donde el proceso de remoción es controlado por transferencia de masa en la interfase gas-líquido ($P=10$, $\eta_0=0.1$). Destaca ahora la gran separación existente entre los perfiles de concentración, lo cual indica que el sustrato en el gas y en el líquido está muy alejado del equilibrio. Por consiguiente, la fuerza motriz para la absorción del sustrato es grande. La baja concentración de éste en el líquido se debe a la alta eficiencia de los procesos de transferencia líquido-biopelícula y de remoción en la biopelícula, lo cual apoya el resultado de la aproximación cuasi-estacionaria expresado en la Ec.(5-17).

Es importante notar que en este régimen el número de unidades de transferencia es prácticamente idéntico para las operaciones a contracorriente y cocorriente, y es menor que para los otros regímenes de control. Además, los efectos de desorción en operación contracorriente y de absorción en operación cocorriente debidos a la recirculación del líquido en la parte superior del BLE son pequeños cuando se comparan con los de los otros regímenes.

Efecto del factor de absorción Q

En la Figura 6-4 se presenta el efecto del factor de absorción $Q = Q_L/mQ_G$ sobre el número de unidades de transferencia para los tres regímenes de control del proceso global de remoción, para niveles altos y medios de conversión. Este parámetro es altamente significativo porque su magnitud indica la tendencia del sustrato a entrar a la fase líquida. También, para un BLE de determinada área seccional, Q_G y Q_L determinan el régimen de flujo escurrido, que a su vez influye en el mojado de la biopelícula, los coeficientes de transferencia de masa y el volumen de retención del líquido. El coeficiente de partición m afecta la fuerza motriz total del proceso de remoción. Puede observarse que para los tres regímenes de control, con la excepción que se discutirá más adelante, el número de unidades de transferencia se reduce conforme Q aumenta. Evidentemente, para flujos de gas y líquido dados, entre mayor es la solubilidad (m más pequeño), Q aumenta y el tamaño del BLE disminuye.

Cuando el control está en los fenómenos en la biopelícula ($P=1.2$) el número de unidades de transferencia es grande. Es mayor para la operación a contracorriente que para la cocorriente y la diferencia se incrementa conforme el valor de Q aumenta. Ello plantea que un BLE operado en este régimen de control será el menos eficiente para la remoción del sustrato y requerirá de una altura considerable de empaque. De esto puede concluirse que, en lo posible, en la práctica industrial deben evitarse la operación en este régimen de control y la operación a contracorriente. En soporte a esta conclusión, puede decirse que los reactores gas-líquido que operan en el régimen de reacción lenta con control cinético presentan un comportamiento semejante (Astarita, 1967) y por ello sólo se utilizan para estudiar la cinética de las reacciones; en cambio, los reactores gas-líquido industriales en régimen de reacción lenta se operan bajo control de transferencia de masa.

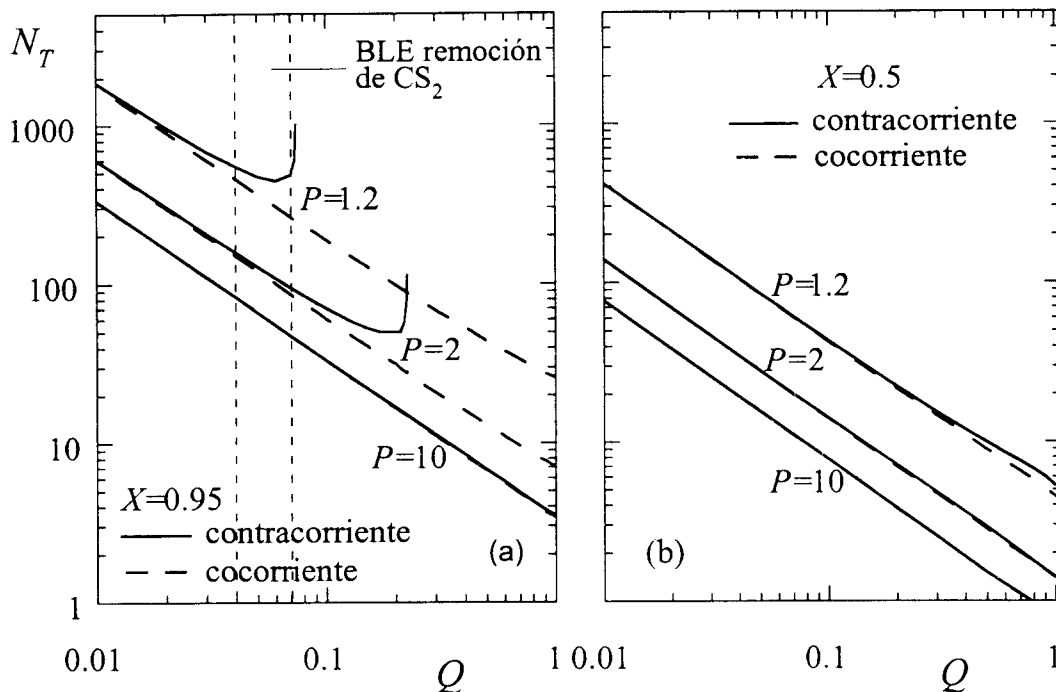


Figura 6-4. Efecto del factor de absorción Q sobre el número de unidades de transferencia necesarios en un BLE para obtener una determinada conversión del sustrato.

El número de unidades de transferencia se reduce considerablemente conforme se transita hacia el régimen de control por transferencia de masa gas-líquido, esto es, conforme aumentan P y Q . Cuando el control es mixto ($P=2$), el número de unidades de transferencia es considerablemente menor que cuando controlan los fenómenos en la biopelícula. En control mixto, la operación contracorriente necesita un número un tanto mayor de unidades de transferencia que la operación cocorriente, excepto a valores de Q muy bajos.

En el régimen de control de transferencia de masa gas-líquido la tasa de absorción del sustrato es la máxima posible y ésta establece el límite superior de la tasa de biodegradación. Como puede apreciarse en la Figura 6-4, cuando $P=10$ se obtiene el menor número de unidades de transferencia posible y, además, este número es igual si se opera a contracorriente o a cocorriente. Sin embargo, la operación cocorriente debe preferirse sobre la contracorriente porque permite una distribución más uniforme del líquido dentro del

lecho empacado y un mayor flujo de gas, además de que se evita la posible aparición del fenómeno de inundación. Si en este régimen de control el número de unidades de transferencia se calcula mediante la Ec.(5-76), la línea para $P=10$ es la misma que la que aparece en la Figura 6-4(a), que fue calculada a partir de la Ec.(5-70).

La Figura 6-4(a) muestra que para la operación a contracorriente, a altas conversiones del sustrato y para los regímenes de control de fenómenos en la biopelícula y mixto, existe un valor de Q por arriba del cual N_T comienza a crecer, revirtiendo su tendencia. No sólo esto, sino que existe un valor crítico de Q para el cual $N_T \rightarrow \infty$. Esto puede explicarse por la presencia dentro del BLE de condiciones tales que la desorción del sustrato es tan grande que deja al líquido con muy poco sustrato que transferir a la biopelícula y, en consecuencia, el tamaño del BLE crece grandemente.

Cuando la conversión es media [Figura 6-4(b)], para cada régimen de control el número de unidades de transferencia es el mismo, independientemente de si el BLE se opera a contracorriente o cocorriente. Asimismo, el número de unidades de transferencia calculado de la Ec. (5-70) es prácticamente el mismo que el calculado por la Ec. (5-76). Ello contrasta con lo que el modelo predice para altos niveles de conversión [Figura 6-4(a)]. Este diferente comportamiento es importante para interpretar datos experimentales. Diks y Ottengraf (1991a, 1991b) no encontraron diferencia en el comportamiento de su BLE con respecto a los dos tipos de operación y atribuyen este comportamiento al efecto de la recirculación del líquido, aunque generalmente el nivel de conversión no rebasó el 50 %. En los experimentos de Heckmat y Vortmeyer (1994), aunque realizados sólo a cocorriente, tampoco rebasaron el 50 % de conversión. Entonces, la observación de Diks y Ottengraf (1991a, 1991b) debe tomarse con precaución y no generalizarse.

Una cuestión importante concierne a los valores de Q que tienen significado práctico. En la Figura 6-4(a) se muestran los límites de Q en que se opera el BLE para la remoción de CS_2 que se reporta aquí y que fueron determinados de manera empírica para asegurar un buen mojado de la biopelícula y reducción de costos de bombeo del líquido recirculante. En la definición de Q , el flujo volumétrico de gas Q_G por lo general está dado por la corriente

de proceso que contiene al sustrato a remover. El coeficiente de partición m es una propiedad de equilibrio del sistema gas-líquido y tiene un valor fijo una vez establecidas las condiciones de operación y la composición del líquido. Entonces, en términos generales puede afirmarse que para un sistema determinado, el rango de variación de Q quedará determinado por el del flujo volumétrico de líquido Q_L .

El establecimiento del flujo de líquido para una determinada aplicación es un tanto complejo. La disminución del flujo de líquido por debajo de cierto valor reduce el espesor de la película líquida que está encima de la biopelícula y el volumen de retención de líquido, pero también puede conducir a un mojado insuficiente de la biopelícula, a reducir la magnitud de los coeficientes de transferencia de masa y a favorecer la canalización del líquido y los efectos de pared. Pero además, para un flujo de gas dado, una reducción en el flujo de líquido también reduce la fuerza motriz para la absorción y aumenta la de la biorreacción. Por otra parte, un aumento en el flujo de líquido favorece un mejor mojado de la biopelícula, pero también su desprendimiento, e incrementa el espesor de la película líquida, los coeficientes de transferencia de masa, el volumen de retención de líquido, la caída de presión y los costos de bombeo del líquido de recirculación. Pero además, un alto flujo de líquido aumenta la fuerza motriz de la absorción y disminuye la de la biorreacción. Entonces, la determinación del flujo de líquido para un diseño “óptimo” es el resultado neto de diversas interacciones, varias de las cuales actúan en oposición a otras, para producir el efecto deseado: la máxima tasa de remoción compatible con la conversión deseada del sustrato, la estabilidad a largo plazo del sistema y bajo costo. A la fecha, esta evaluación tiene que hacerse de manera experimental (Diks and Ottengraf, 1991c) y, pudiera añadirse, con buen juicio basado en teoría.

Resumiendo la anterior discusión, puede concluirse que para una biorreacción de primer orden, el tamaño del BLE depende fuertemente del paso controlante del proceso de remoción expresado por P , la magnitud del factor de absorción, el nivel deseado de conversión del sustrato y el patrón de contacto entre las fases gas y líquido.

6.4 Validación del modelo del biorreactor de lecho escurrido

En la Figura 6-5 se presentan los perfiles de concentración y conversión experimentales. Los datos en esta figura provienen de la Tabla 6-1 [Figuras 6-5 (a) y (b)] y de la Tabla 6-2 [Figura 6-5 (c)]. Las líneas representan las predicciones del modelo calculadas con las Ecs. (5-67) y (5-68). Si se considera la complejidad del sistema, puede decirse que el modelo reproduce efectivamente los datos de la concentración en el gas y en el líquido. Las concentraciones del sustrato en el gas y en el líquido se encuentran bastante separadas, indicando que el paso controlante en el BLE es la transferencia de masa gas-líquido. Los valores del parámetro P indican que este control está entre 85 y 95 %. Puede decirse entonces que, para las tasas de absorción de CS_2 que pueden alcanzarse en el sistema, la biopelícula es muy eficiente para su biodegradación. Debe señalarse que sólo los datos de la Tabla 6-1 [Figuras 6-5 (a) y (b)] se emplearon en la determinación de la constante cinética observada $k_{\text{obs}}\varepsilon_G$, por lo que la predicción de los datos en la Figura 6-5(c) es totalmente teórica, independiente de los datos experimentales de la Tabla 6-2.

Para el BLE a contracorriente que se utilizó para la remoción de CS_2 , de la Tabla 6-3 puede señalarse que: (i) en todos los casos, $N_T > 1$ y r_2 es negativa, lo cual indica que las simplificaciones que condujeron a la Ec. (5-70) fueron razonables; (ii) en todos los casos $P \gg r_1$, y, por consiguiente, la aproximación cuasi-estacionaria es válida, tal como se discutió en relación con las Ecs. (5-72) y (5-73); y (iii) en todos los casos, los valores de las raíces r_1 y r_2 fueron calculados de las Ecs. (5-65) y (5-66), aunque se obtienen prácticamente los mismos valores si se calculan mediante las Ecs. (5-74) y (5-75). Además, puede apreciarse que el número de unidades de transferencia para operación a contracorriente $N_{T\text{contra}}$ tiene los mismos valores que $N_{T\text{coco}}$, que se calcularon a través de realizar simulaciones usando los mismos parámetros pero suponiendo operación cocorriente. Esto apoya el resultado expresado por la Ec. (5-76).

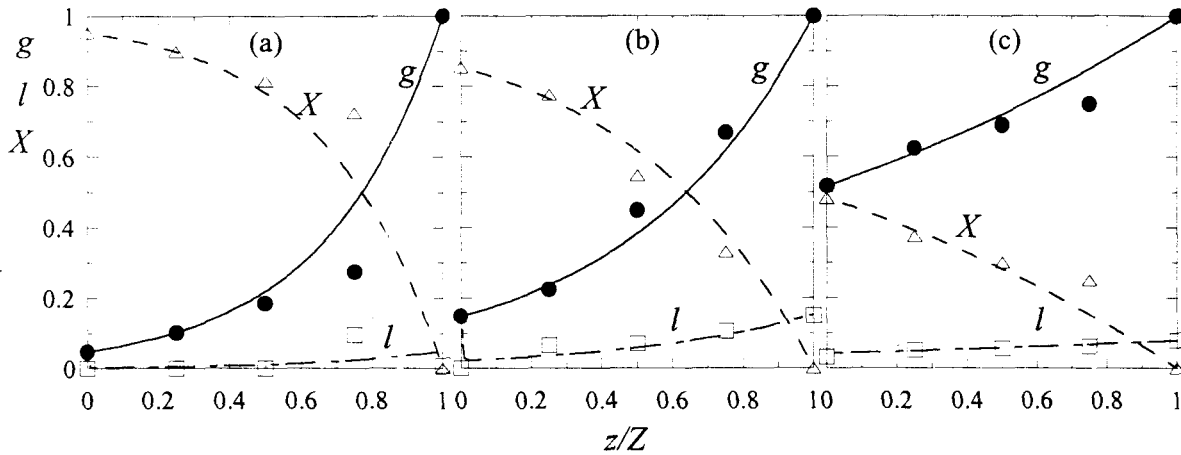


Figura 6-5. Perfiles axiales de concentración y conversión de CS_2 . Las líneas representan las predicciones del modelo del BLE operado a contracorriente. Las condiciones experimentales y los parámetros del modelo se presentan en la Tabla 6-3.

Tabla 6-3. Condiciones experimentales y parámetros del modelo para la Figure 6-5.

Figura 6-5(a)	$F_{GZ}/V_r = 72 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 0.48 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 12 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$				
P	Q	$N_{T\text{contra}}$	$r_{1\text{ contra}}$	$r_{2\text{ contra}}$	$N_{T\text{coco}}$
$20 \gg 1$	0.0714	48.8	0.0678	-19.99	48.8
Figura 6-5(b)	$F_{GZ}/V_r = 108 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 0.48 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 18 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$				
P	Q	$N_{T\text{contra}}$	$r_{1\text{ contra}}$	$r_{2\text{ contra}}$	$N_{T\text{coco}}$
6.5	0.0474	47.7	0.0403	-6.49	47.6
Figure 6-5(c)	$F_{GZ}/V_r = 288 \text{ g/m}^3\text{h}; C_{GZ} = 1.92 \text{ g/m}^3$ $Q_G = 12 \text{ m}^3/\text{h}; Q_L = 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$				
P	Q	$N_{T\text{contra}}$	$r_{1\text{ contra}}$	$r_{2\text{ contra}}$	$N_{T\text{coco}}$
12.5	0.0714	10.0	0.0657	-12.49	10.0

Como evidencia adicional para validar el presente modelo, se usó para reproducir los datos de la fase gaseosa y los perfiles axiales de concentración del sustrato en el gas y el líquido presentados por Heckmat y Vortmeyer (1994), quienes estudiaron la remoción controlada por biorreacción de primer orden de bencenos polialquilados. Para obtener los parámetros que usa el presente modelo, se estimó un valor de $P=1.25$ a partir de la Ec. (5-73) y los perfiles de concentración reportados en la Figura 12 del artículo de estos autores. Se calculó un valor de $Q=0.105$ a partir de las velocidades superficiales del gas y del líquido, así como del valor del coeficiente de partición reportados por estos autores. Una conversión de $X=0.415$ fue tomada de la misma Figura 12. Las predicciones del presente modelo y los resultados de Heckmat y Vortmeyer (1994) se presentan para comparación en la Figura 6-6. Puede decirse que las predicciones del presente modelo reproducen en forma casi idéntica los resultados de estos autores. Ello indica que el presente modelo también puede describir procesos controlados por difusión-biorreacción en la película.

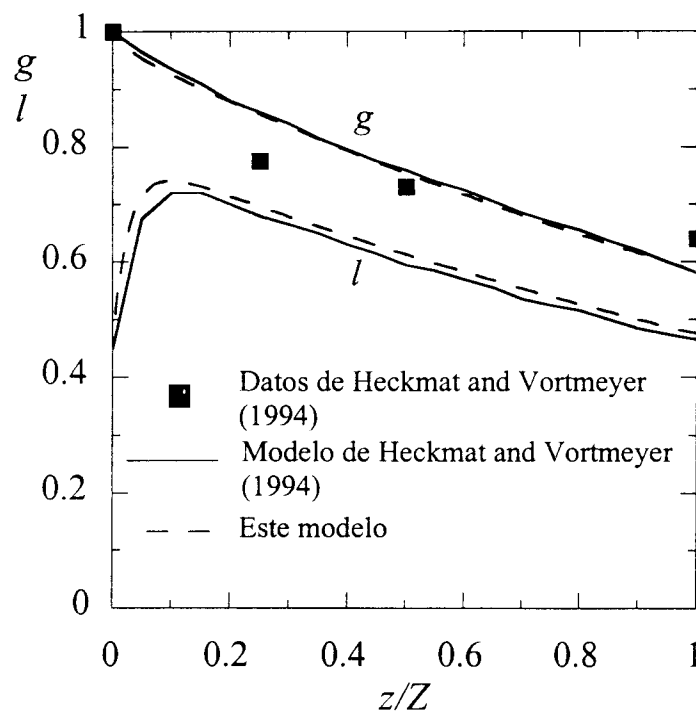


Figura 6-6. Comparación entre las predicciones del modelo de Heckmat y Vortmeyer (1994) y del presente modelo, para una remoción controlada por difusión-biorreacción en la biopelícula.

6.5 Perspectivas de desarrollo futuro

En las bioreacciones de orden cero es posible que existan limitaciones por disponibilidad de oxígeno. El enfoque propuesto en esta investigación puede ser de utilidad en el análisis de BLE donde ocurran bioreacciones de orden cero con esta limitación. Una cuestión interesante a estudiar es si estos sistemas pueden ser tratados como de primer orden con respecto al oxígeno, ya que éste sería el reactivo limitante. Si esto es posible, la metodología de análisis expuesta en la presente investigación puede ser de gran utilidad.

Posiblemente en un futuro los BLE experimentales estarán mejor caracterizados que los actuales. Un mejor conocimiento de la hidrodinámica del gas y, especialmente, del líquido ayudarán a comprender y cuantificar variables tan importantes como el volumen de retención del líquido y la eficiencia del mojado de la biopelícula. Ello podría llevar, además, a que futuros modelos puedan contabilizar por separado la transferencia de masa gas-biopelícula. Asimismo, deberá buscarse un mejor conocimiento sobre la distribución del líquido dentro del BLE para probar a fondo la hipótesis de flujo pistón en la fase líquida.

Existen al menos dos retos. Uno de ellos es la descripción de un BLE para la remoción simultánea de varios sustratos. El instrumental teórico para el tratamiento del problema tiene un buen grado de desarrollo. Sin embargo, el conocimiento de la cinética de utilización secuencial de sustratos por los microorganismos requiere de una mayor profundización. El otro es el comportamiento dinámico de los BLE. Aunque de una dinámica más lenta que la remoción, en diversos sistemas el crecimiento de la biopelícula puede presentar problemas serios de operación. Por ello, se debe prestar más atención al desarrollo de modelos que permitan predecir el crecimiento de la biomasa en un BLE.

CONCLUSIONES

Se demostró que la aproximación cuasi-estacionaria es una herramienta útil para el análisis de los procesos locales que ocurren en un biorreactor de lecho escurrido donde se lleva a cabo la remoción de un sustrato mediante una biorreacción de primer orden sin limitación por oxígeno. Mediante la agregación de los procesos de transferencia de masa en la interfase gas-líquido y la de los de transferencia de masa líquido-biopelícula con los de difusión biorreacción, se mostró la existencia de dos posibles regímenes asintóticos de operación de un BLE que definen el paso controlante del proceso de remoción del sustrato. Asimismo, se desarrolló un criterio experimental simple para la identificación del paso controlante: cuando la concentración del sustrato en el líquido es cercana a cero, el paso controlante es la transferencia de masa gas-líquido; cuando esta concentración es cercana a su valor de equilibrio con el sustrato en la fase gaseosa, el paso controlante son los fenómenos en la biopelícula. En los casos en que ninguno de los dos pasos controlantes anteriores domina el proceso de remoción, la resistencia global observada al proceso de remoción debe ser desacoplada para establecer el grado en que las resistencias a la transferencia de masa gas-líquido y a los fenómenos en la biopelícula participan de ella.

Se ilustró la aplicación del análisis que llevó a las conclusiones anteriores en la determinación de los parámetros que rigen el proceso de remoción de CS_2 en un BLE experimental con una biopelícula formada por un consorcio de microorganismos *Thiobacilli*. Se demostró que bajo las condiciones de operación de este BLE, la remoción del CS_2 está controlada principalmente por la transferencia de masa gas-líquido. Este análisis puede ser de gran utilidad para interpretar los datos de remoción de un sustrato que se obtienen en un BLE y para reducir el programa experimental necesario para caracterizar un determinado proceso de remoción.

Se desarrolló un modelo para un biorreactor de lecho escurrido y se identificaron los dos parámetros más relevantes de su comportamiento: el factor de efectividad global de la

remoción y el factor de absorción. Los resultados del modelo indican que para obtener una determinada remoción, el tamaño más pequeño de un BLE se obtiene cuando éste opera en el régimen de control por transferencia de masa gas-líquido, esto es, cuando la tasa de absorción del sustrato (o del oxígeno) es la máxima posible. Para la misma conversión del sustrato, siempre se requerirá un BLE de mayor tamaño cuando el paso controlante son los fenómenos en la biopelícula. Se demostró que en cualquier régimen de control, el patrón de contacto entre las fases gas y líquido en un BLE debe ser cocorriente. Para los regímenes de control por fenómenos en la biopelícula o mixto, una operación a cocorriente resulta en un BLE más pequeño que en una a contracorriente debido a la desorción del soluto que se presenta en ésta última. Cuando la conversión del sustrato es media o baja, cuando el factor de absorción es muy pequeño, o cuando el régimen de control es la transferencia de masa gas-líquido, el patrón de contacto de las fases gas y líquido es irrelevante para determinar el tamaño del biorreactor.

El modelo desarrollado reproduce efectivamente datos experimentales de concentración del sustrato en las fases gas y líquido para procesos de remoción controlados por transferencia de masa gas-líquido y por fenómenos en la biopelícula. En contraste con otros modelos, el desarrollado aquí no requiere de estimación o ajuste de parámetros, y los que utiliza se obtienen a partir de datos experimentales.

NOMENCLATURA

- a_B área externa de biopelícula por unidad de volumen de biopelícula, m^2/m^3
- a_G área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de gas, m^2/m^3
- a_L área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de líquido, m^2/m^3
- a_P área específica del empaque por unidad de volumen de lecho, m^2/m^3
- a_s área interfacial líquido-biopelícula por unidad de volumen de líquido, m^2/m^3
- a_V área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de biorreactor, m^2/m^3
- $A_{GL,i}$ área interfacial gas-líquido, m^2
- $A_{Ls,i}$ área interfacial líquido-biopelícula, m^2
- C_B concentración del sustrato en la biopelícula, g/m^3
- $C_{B,crit}$ concentración crítica del sustrato en la biopelícula para que exista biorreacción de orden cero, g/m^3
- C_G concentración del sustrato en la fase gas, g/m^3
- $C_{G,crit}$ concentración crítica del sustrato en el gas para que exista biorreacción de orden cero, g/m^3
- $C_{G,max}$ concentración máxima del sustrato en el gas dentro del biorreactor, g/m^3
- C_L concentración del sustrato en la fase líquida, g/m^3
- $C_{L,crit}$ concentración crítica del sustrato en el líquido que exista biorreacción de orden cero, g/m^3
- $C_{L,min}$ concentración mínima del sustrato en el líquido en la superficie de la biopelícula para que el volumen activo de ésta se utilice totalmente, g/m^3
- C_s concentración del sustrato en la interfase líquido-biopelícula, g/m^3
- d_{eP} diámetro equivalente de la partícula de empaque, m
- d_h diámetro hidráulico definido en la Ec. (2-14)

d_r	diámetro del reactor, m
d_p	diámetro de la partícula, m
D_e	difusividad efectiva del sustrato en la biopelícula, m^2/s
E_G	coeficiente de dispersión del gas, m^2/s
E_L	coeficiente de dispersión del gas, m^2/s
f	factor de fricción
f_{cl}	factor de fricción para la capa límite
f_{LG}	factor de fricción para flujo gas-líquido
f_w	eficiencia del mojado
f_W	factor de fricción en la pared del canal del empaque
F_G	flujo másico de sustrato en el gas, g/s o g/h
$Eö$	número de Eötvös, $\rho_L g l_c^2 / \sigma_{GL}$
g	aceleración de la gravedad, m^2/s
g	concentración adimensional del sustrato en el gas
G	flux másico superficial de gas, $kg/(m^2 \cdot s)$
Ga^*	número de Galileo modificado
h	altura de una unidad de transferencia de masa, m
k	$= k_B \eta / a_B$, m/s
k_B	constante cinética volumétrica de la biorreacción, 1/s
k_G	coeficiente individual de transferencia de masa del gas, m/s
k_L	coeficiente individual de transferencia de masa del gas, m/s
k_{obs}	constante cinética observada, 1/s
k_s	coeficiente de transferencia de masa líquido-biopelícula, m/s
k_0	constante cinética de la biorreacción de orden cero, g/m^3 biopelícula·s
K	constante de saturación, g/m^3
$(K_0)_{obs}$	constante cinética observada del proceso de remoción de orden cero, g/m^3 biorreactor·s

l	concentración adimensional del sustrato en el líquido
l_c	distancia característica
L	flux másico superficial de líquido, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
m	coeficiente de partición gas-líquido del sustrato
N	número de unidades de transferencia de masa
N_{abs}	flux de absorción del sustrato, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_{Bs}	flux del sustrato en la interfase líquido-biopelícula, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_G	flux del sustrato transferido desde el gas a la interfase gas-líquido, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_L	flux de sustrato transferido de la interfase gas-líquido al seno del líquido, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_s	flux de sustrato en la interfase líquido biopelícula, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
N_T	número total de unidades de transferencia de masa
P	inverso del factor de efectividad global definido por la Ec. (5-13)
Pe_G	número de Peclet del gas
Pe_L	número de Peclet del líquido
$(\Delta P/\Delta Z)_{LG}$	caída de presión gas-líquido, Pa/m
Q	factor de absorción
Q_G	flujo volumétrico de gas, m^3/s o m^3/h
Q_L	flujo volumétrico de líquido, m^3/s o m^3/h
r_1, r_2	raíces de la ecuación característica
r_{exp}	constante definida por la Ec.(5-69)
$(-r)_{obs}$	tasa observada de remoción del sustrato, $\text{g}/\text{m}^3 \text{ biorreactor} \cdot \text{s}$
r_0	tasa de remoción de orden cero del sustrato por unidad de superficie externa de biopelícula, $\text{g}/\text{m}^2 \text{ biopelícula} \cdot \text{s}$
R_B	tasa de biorreacción volumétrica en la biopelícula, $\text{g}/\text{m}^3 \text{ biopelícula} \cdot \text{s}$
R_{Bs}	tasa de biorreacción volumétrica evaluada a las condiciones de la interfase líquido – biopelícula, $\text{g}/\text{m}^3 \text{ biopelícula} \cdot \text{s}$
Re	número de Reynolds de la película líquida laminar basado en el espesor de ésta.

Re_G	número de Reynolds del gas
Re_L	número de Reynolds del líquido en el reactor, $Ld_p/\mu_L = \rho_L u_{L\text{sup}} d_p/\mu_L$
S_G	area normal al flujo de gas, m^2
S_L	area normal al flujo del líquido, m^2
S_r	área seccional del biorreactor, m^2
u_G	velocidad intersticial del gas, m/s
$u_{G\text{sup}}$	velocidad superficial del gas, m^2/s
u_L	velocidad intersticial del líquido, m^2/s
$u_{L\text{sup}}$	velocidad superficial del líquido, m^2/s
V_B	volumen de la biopelícula, m^3
V_G	volumen de gas, m^3
V_L	volumen de líquido, m^3
V_r	volumen del biorreactor, m^3
We_L	número de Weber
x	coordenada transversal a z , dirección del transporte interfacial, m
X	conversión del sustrato
y	coordenada normal a x y z , m
z	coordenada axial del biorreactor, m
Z	longitud total del biorreactor, m

símbolos griegos

α	ángulo de apertura de las corrugaciones del empaque
β	ángulo del eje axial de los canales del empaque con respecto al eje de la torre
β_{Li}	saturación de líquido: $i=t$ =total; $i=s$ =estático; $i=o$ =de operación, m^3 líquido/ m^3 hueco del lecho
δ	espesor activo de la biopelícula, m

ε	fracción de huecos o porosidad del lecho, m ³ hueco/m ³ lecho
ε_G	volumen de retención del gas, m ³ gas/m ³ lecho
ε_{Li}	volumen de retención del líquido; $i=t$ =total; $i=s$ =estático; $i=o$ =de operación, m ³ líquido/m ³ lecho
ϕ	módulo de Thiele
η	factor de efectividad de la biopelícula
η_L	factor de efectividad gas-líquido
η_s	factor de efectividad líquido-biopelícula-difusión-biorreacción
η_0	factor de efectividad global
λ	distancia de penetración del sustrato en la biopelícula, m
μ_G	viscosidad del gas, kg/(m·s)
ρ_G	densidad del gas, kg/m ³
ρ_L	densidad del líquido, kg/m ³
σ_G	tensión superficial, N/m
σ_{GL}	tensión superficial gas-líquido, N/m

subíndices

ap. c-e aproximación cuasi-estacionaria

coco cocorriente

contra contracorriente

i evaluado en la interfase

N_T evaluado en la longitud total del biorreactor

z en dirección de la coordenada axial z del biorreactor

Z evaluado en la longitud total del biorreactor

0 evaluado en la entrada del líquido al biorreactor

REFERENCIAS

- Aris, R., 1975, The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalyst. Vol I. Clarendon Press, Oxford.
- Aris, R., 1994, Mathematical modelling techniques. Dover, New York.
- Astarita, G., 1967, Mass transfer with chemical reaction. Elsevier, New York.
- Berzaczy L., Niedermayer E., Kloimstein L. y Windsperger A., 1988, Symposium "Recent Advances on Bioprocess Technology", March 14-16. Graz, Austria. 8pp.
- Blanch, H.W., 1981, Microbial Growth Kinetics, Chem. Eng. Commun., **8**, 181-211.
- Burghardt, A., Kolodziej, A.S. y Jaroszynski, M., 1990, Experimental study of liquid-solid wetting efficiency in trickle-bed cocurrent reactors, Chem. Eng. Process., **28**, 35-49.
- Buisman, C., Post, R., Ijspeert, P., Geraats, G. y Lettinga, g., 1989, Biotechnological process for sulphide removal with sulfur reclamation, Acta Biotechnol., **9**, 255-267.
- Cadenhead, P. y Sublette, K.L., 1990, Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacilli*, Biotechnol. Bioeng., **35**, 1150.
- Chapman, S.J., Fitt, A.D., Lobo, R., Peralta, R. y Saavedra, P., 1996, Análisis de los mecanismos de transporte de masa en un lecho escurrido biológico, Av. Ing. Quím., **6**, 307-313.
- Charpentier, J.C. y Favier, M., 1975, Some liquid hold-up experimental data in trickle-bed reactors with foaming and nonfoaming hydrocarbons, AIChE J., **21**, 1213-1218.
- Colazo, J.A., Nieva, I.A. y Böhm, U., 1991, Mass transfer to regular packings in single phase, Chem. Eng. Technol., **14**, 287-293.
- Colombo, A.J., Baldi, G. y Sicardi, S., 1976, Solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors, Chem. Eng. Sci. **31**, 1101-1108.
- Crine, M., Schlitz, M. y Vandevenne, L., 1991, A partial wetting model for aerobic trickling filters, Chem. Eng. J., **46**, B59-B68.
- Danckwerts, P.V., 1951, Significance of liquid film coefficients in gas absorption, Ind. Eng. Chem. **43**, 1460-1467.

- Danckwerts, P.V., 1970, Gas-liquid reactions, McGraw-Hill, New York.
- Davidson, J.F., Cullen, E.J., Hanson, D. y Roberts, D., 1959, The hold-up and liquid film coefficient of packed towers. Part I: Behaviour of a string of spheres, *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **37**, 122-130.
- Davidson, J.F., 1959, The hold-up and liquid film coefficient of packed towers. Part II: Statistical models of the random packing, *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **37**, 131-136.
- de Beer, D., Stoodley, P. y Lewandowski, Z., 1994, Liquid flow in heterogeneous biofilms, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 636-641.
- de Beer, D., Stoodley, P., Roe, F. y Lewandowski, Z., 1994, Effect of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport, *Biotechnol. Bioeng.*, **43**, 1131-1138.
- de Beer, D. y Stoodley, P., 1995, Relation between the structure of an aerobic biofilm and transport phenomena, *Proc. International conference workshop on biofilm structure, growth and dynamics*, 3-10, Agosto 30-Septiembre 1, Noordwijkerhout, Holanda
- Diks, R.M.M. y Ottengraf, S.P.P., 1991a, Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Part I). *Bioprocess. Eng.* **6**, 93-99.
- Diks, R.M.M. y Ottengraf, S.P.P., 1991b, Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Part II). *Bioprocess. Eng.* **6**, 131-134.
- Diks, R.M.M., Ottengraf, S.P.P., 1991c, Process engineering aspects of biological waste gas purification. *International Symposium Environmental Biotechnology. Oostende (Belgium)*. April 22-25. 15 pp.
- Elliot, S., 1989, The solubility of carbon disulfide vapor in natural aqueous systems. *Atm. Environm.* **23**, 1977-1980.
- Gianetto, A., Baldi, G., Specchia, V. y Sicardi, S., 1978, Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors, *AIChE J.*, **24**, 1087-1104.
- Gianetto, A. y Specchia, V., 1992, Trickle bed reactors: State of the art and perspectives, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3197-3213
- González O., 1992, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Autonoma Metropolitana- Iztapalapa. México.

- Goto, S. y Smith, J.M., 1975, Trickle-bed performance. Part II. Reaction studies., *AIChE J.*, **21**, 714-720.
- Goto, S., Watabe, S. y Matsubara, M., 1976, The role of mass transfer in trickle-bed reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 551-555
- Higbie, R., 1935, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365-389.
- Hartmans, S., y Tramper, J., 1991, Dichloromethane removal from waste gases with a trickle bed bioreactor, *Bioprocess. Eng.* **6**, 83-92.
- Heckmat, D. y Vortmeyer, D., 1994, Modelling of biodegradation processes in trickle bed bioreactors. *Chem. Eng. Sci.* **49**, 4327-4345.
- Hochman, J.M. y Effron, E., 1969, Two-phase concurrent downflow in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 63-71.
- Jensen, A.B. y Webb, C., 1995, Treatment of H₂S-containing gases: A review of microbiological alternatives, *Enzyme Microb. Technol.*, **17**, 2-10.
- Karchmer, J.H., 1972, The analytical chemistry of sulfur and its compounds, Wiley-Interscience, New York.
- Karel, S.F., Libicki, S.B. y Robertson, C.R., 1985, The immobilization of whole cells: engineering principles, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1321-1354.
- Kastanek, F., Zahradnik, J., Kratochvil, J. y Cermak, J., 1993, Chemical reactors for gas-liquid systems, Ellis Horwood, New York.
- Kelly D. y Harrison P., 1984, en Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Seccion 20, Williams & Wilkins, Baltimore MD, EUA.
- King, C.J., 1980, Separation Processes, 2a. Edición, McGraw-Hill, Ney York.
- Larachi, F., Laurent, A., Midoux, N. y Wild, G., 1991, Experimental study of a trickle bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1233-1246.
- Larkins, R.P., White, R.R. y Jeffrey, D.W., 1961, Two-phase concurrent flow in packed beds, *AIChE J.*, **7**, 231, citado en Charpentier y Favier (1975)
- Llano, J.J., Rosal, R., Sastre, H. y Diez, F.V., 1997, Determination of wetting efficiency in trickle-bed reactors by a reaction method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2616-2625.

- Lemcoff, N.O., Cukierman, A.L. y Martínez, O.M., 1988, Effectiveness factor of partially wetted catalyst particles: evaluation and application to the modeling of trickle bed reactors, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 393-456.
- Levenspiel, O., 1968, Chemical reaction engineering. John Wiley, New York.
- Lewandowski, Z., Altobelli, S.A., Majors, P.D. y Fukushima, E., 1992, NMR imaging of hydrodynamics near microbially colonized surfaces, *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 577-584.
- Lewandowski, Z., Altobelli, S.A. y Fukushima, E., 1993, NMR of microelectrode studies hydrodynamics and kinetic in biofilms, *Biotech. Prog.*, **9**, 40-45.
- Lewandowski, Z., Stoodley, P. y Altobelli, S., 1995, Experimental and conceptual studies on mass transport in biofilms, *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 223-229.
- Lewandowski, Z. y Stoodley, P., 1995, Flow induced vibration, drag force and pressure drop in conduits covered with biofilm, *Wat. Sci. Tech.*, **32**, 19-26.
- Lobo, R., Viveros, T. y Revah, S., 1996, Modeling of a trickling bioreactor for the simultaneous removal of hydrogen sulfide and carbon disulfide. The 5th World Congress of Chemical Engineering, **1**, 173-178. American Institute of Chemical Engineers, San Diego.
- Logan, B.E., 1993, Oxygen transfer in trickling filters, *J. Environm. Eng.*, **119**, 1059-1076.
- Mills, P.L. y Dudukovic, M.P., 1981, Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods, *AIChE J.*, **27**, 893-904.
- Morales, V., Hinojosa, A., Páez, F., González, M., González, O., Viveros, T. y Revah, S., 1992, Biotechnological process for the treatment of H₂S and CS₂ from a waste gas from a cellophane plant. Proc. 5th International IGT Symposium on Gas, Oil, and Environmental Biotechnology, Chicago.
- Morton, F., King, P.J. y Atkinson, B., 1964, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **42**, 149 (citado en Shah, 1979)
- Ockeloen, H.F., Overcamp, T.J. y Grady Jr., C.P.L., 1996, Engineering model for fixed-film bioscrubbers. *J. Environ. Engrg.* **122**: 191-197.
- Onda, K., Takeuchi, H. y Koyama, Y., 1967, Effects of the packing material on the wetted surface area, *Kogaku Kogaku*, **31**, 126. Citado en Gianetto y Specchia (1992).
- Petersen, E.E., 1965, Chemical reaction analysis. Prentice Hall. Englewood Cliffs.

- Pirt S.J., 1975, Principles of microbe and cell cultivation, John Wiley, New York.
- Revah, S., Acosta, M., Hugler, W., Trinidad, R., Avila, C., Estrada, I. e Hinojosa, A., 1995, Air biodesulfurization from viscose plants: Carbon disulfide elimination. Proc. 1995 Conference on Biofiltration. 181-187. University of Southern California, Los Angeles.
- Rittman B.E. y MacCarty P.L. (1980a), *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 2343. Citado en Skowlund y Kirmse (1989).
- Rittman B.E. y MacCarty P.L. (1980b), *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 2359. Citado en Skowlund y Kirmse (1989).
- Saez, A.E., Yepez, M.M., Cabrera, C. y Soria, E.M., 1991, Static liquid holdup in packed beds of spherical particles, *AIChE J.*, **37**, 1733-1736.
- Sater, V.E. y Levenspiel, O., 1966, Two-phase flow in packed-beds, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 86.
- Satterfield, C.N., 1975, Trickle-bed reactors, *AIChE J.*, **21**, 209-228.
- Schedel, M. y Truper, H.G., 1980, Anaerobic oxidation of thiosulfate and elemental sulfur in *Thibacillus denitrificans*, *Arch. Microbiol.* **124**, 205. (Citado en Trinidad, 1996).
- Shah, Y.T., 1979, Gas-liquid-solid reactor design, McGraw Hill, New York.
- Shah, Y.T., Stiegel, G.J. y Sharma, M.M. 1978, Backmixing in gas-liquid reactors, *AIChE J.*, **24**, 369-.
- Shulman, H.L., Ullrich, C.F. y Wells, N., 1955, Performance of packed beds, I. Total, static and operating holdup, *AIChE J.*, **1**, 247-253.
- Skelland, A.H.P., 1974, Diffusional mass transfer. John Wiley, New York.
- Skowlund, C.T., 1990, Effect of biofilm growth on steady state biofilm models, *Biotechnol. Bioeng.*, **35**, 502-510.
- Skowlund, C.T. y Kirmse, D., 1989, Simplified models for packed bed biofilm reactors, *Biotechnol. Bioeng.* **33**, 164-172.
- Smith, N.A. y Kelly, D.P., 1988, Oxidation of carbon disulfide as the sole source of energy for the autotrophic growth of *Thiobacillus thioparus* strain TK-m., *J. Gen. Microbiol.* **134**: 3041-3048.

- Specchia, V. y Baldi, G., 1977, Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds, Chem. Eng. Sci., **32**, 515-523.
- Spekuljak, Z. y Billet, R., 1989, Pressure gradients of the gaseous phase in regular packings, Latinam. Appl. Res., **19**, 133-145.
- Sotoudeh, M. y Windsperger, A., 1994, Study of mass transfer in a trickle-bed reactor for the biological gas purification, Chem. Biochem. Eng. Q., **8**, 77-80.
- Stoodley, P., De Beer, D. y Lewandowski, Z., 1994, Liquid flow in biofilm systems, Appl. Environ. Microbiol., **59**, 314-328
- Sublete K.L., 1987, Aerobic oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*, Biotechnol. Bioeng., **29**, 690- 695.
- Sublette K.L. y Sylvester, N.D., 1987, Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: desulfurization of natural gas, Biotechnol. Bioeng., **29**, 249-257.
- Thomas, J.F. y Cotton, J.E., 1954, A turbidimetric sulfate determination, Water and Sewage Works, **101**, 424. (Citado en Trinidad, 1996).
- Treybal, R.E., 1968, Mass transfer operations, McGraw-Hill, New York.
- Trinidad, R., 1996, Tesis de maestría en ingeniería química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.
- Tsamatsoulis, D. y Papayannakos, N., 1995, Simulation of non-ideal flow in a trickle bed hydrotreater by the cross-flow model, Chem. Eng. Sci., **50**, 3685-3691.
- Wood, B.D. y Whitaker, S., 1998, Diffusion and reaction in biofilms, Chem. Eng. Sci., **53**, 397-425.
- Waner, O. y Gujer, W., 1986, A multispecies biofilm model, Biotechnol. Bioeng., **28**, 314-328.
- Waner, O. y Gujer, W., 1984, Wat. Sci. Tech., **17**, 27. Citado en Waner y Gujer (1986).

APENDICE 1

Derivación de algunas ecuaciones del Capítulo 5

A1.1 Derivación de la Ec. (5-8)

En la interfase gas-líquido

$$N_{abs} = N_{Gx,i} = k_G(C_G - C_{Gi}) = N_{Lx,i} = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (A1-1)$$

Suponiendo equilibrio en la interfase

$$C_{Gi} = mC_{Li} \quad (A1-2)$$

Sustituyendo (A1-2) en (A1-1)

$$N_{abs} = k_G(C_G - mC_{Li}) = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (A1-3)$$

Despejando C_{Li} de (A1-3) y reorganizando:

$$C_{Li} = \frac{1}{mk_G} \frac{k_G C_G + k_L C_L}{1 + k_L/mk_G} \quad (A1-4)$$

El factor de efectividad gas-líquido se define por.

$$\eta_L = \frac{1}{1 + k_L/mk_G} \quad (A1-5)$$

Entonces, sustituyendo (A1-5) en (A1-4) y reorganizando:

$$C_{Li} = \eta_L \left(\frac{C_G}{m} + \frac{k_L C_L}{m k_G} \right) \quad (\text{A1-6})$$

Sustituyendo (A1-6) en (A1-1) y reorganizando, se obtiene la Ec. (5-8):

$$N_{abs} = k_L \left[\eta_L \left(\frac{C_G}{m} + \frac{k_L C_L}{m k_G} \right) - C_L \right] = k_L \eta_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) = k_G (C_G - C_{Gi}) = k_L (C_{Li} - C_L) \quad (\text{A1-7})$$

A1.2 Derivación de la Ec. (5-11)

Partiendo de la Ec. (5-10)

$$N_{sx,i} = k_s (C_L - C_s) = \frac{k_B \eta}{a_B} C_s = k C_s \quad (\text{A1-8})$$

Si de (A1-8) se despeja C_s ,

$$C_s = \frac{C_L}{1 + k_B \eta / k_s a_B} = \frac{C_L}{1 + k / k_s} \quad (\text{A1-9})$$

Definiendo el factor de efectividad líquido-biopelícula-difusión-biorreacción

$$\eta_s = \frac{1}{1 + k_B \eta / k_s a_B} = \frac{1}{1 + k / k_s} \quad (\text{A1-10})$$

y sustituyendo en (A1-9)

$$C_s = \eta_s C_L \quad (\text{A1-11})$$

Si se sustituye (A1-11) en (A1-8), se obtiene la Ec. (5-11)

$$N_{sx,i} = k_s(C_L - C_s) = kC_s = k\eta_s C_L \quad (\text{A1-12})$$

A1.3 Derivación de la Ec. (5-13)

Partiendo de la Ec. (5-12)

$$k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) = k_s \eta_s a_s C_L \quad (\text{A1-13})$$

Despejando C_L de (A1-13)

$$C_L = \frac{C_G/m}{1 + k\eta_s a_s / k_L \eta_L a_L} \quad (\text{A1-14})$$

Si se define el factor de efectividad global η_0 como:

$$\eta_0 = \frac{1}{1 + k\eta_s a_s / k_L \eta_L a_L} = \frac{1}{P} \quad (\text{A1-15})$$

y se sustituye en (A1-14) se llega a la Ec. (5-13)

$$C_L = \eta_0 \left(\frac{C_G}{m} \right) = \frac{1}{P} \left(\frac{C_G}{m} \right) \quad (\text{A1-16})$$

A1.3 Derivación de la Ec. (5-43)

Partiendo de la Ec. (5-32)

$$\pm u_G \frac{dC_G}{dz} - k_G a_G (C_G - C_{G,i}) = 0 \quad (\text{A1-17})$$

Conviene recordar que de (A1-7):

$$N_{abs} = k_G (C_G - C_{G,i}) = k_L \eta_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (\text{A1-18})$$

Sustituyendo (A1-18) en (A1-17) y reorganizando, se obtiene la Ec. (5-43):

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = \pm k_L \eta_L a_G \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (\text{A1-19})$$

A1.4 Derivación de la Ec. (5-44)

Partiendo de la Ec. (5-39):

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} + k_L a_L (C_{L,i} - C_L) - k_s a_s (C_L - C_s) = 0 \quad (\text{A1-20})$$

Sustituyendo (A1-7) y (A1-12) en (A1-20)

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) - k \eta_s a_s C_L \quad (\text{A1-21})$$

Rearreglando (A1-21):

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} \right) - k_L \eta_L a_L C_L - k \eta_s a_s C_L \quad (\text{A1-22})$$

Un rearrreglo de la Ec. (A1-22) produce la Ec. (5-44)

$$u_L \frac{dC_L}{dz} = k_L \eta_L a_L \left(\frac{C_G}{m} \right) - k_L \eta_L a_L \left(1 + \frac{k \eta_s a_s}{k_L \eta_L a_L} \right) C_L \quad (\text{A1-23})$$

APENDICE 2

Solución de las ecuaciones adimensionales del modelo

En lo que sigue, la primera derivada de una función f se representará por f' y la segunda derivada por f'' . Entonces, el sistema de ecuaciones adimensionales del gas y del líquido (5-53) y (5-58) pueden escribirse como

$$g' = \pm Q(g - l) \quad (\text{A2-1})$$

$$l' = g - Pl \quad (\text{A2-2})$$

donde en \pm el signo superior se refiere a operación a contracorriente y el inferior a cocorriente. Primeramente, se combinarán (A2-1) y (A2-2), para producir una ecuación diferencial de segundo orden en términos de la concentración adimensional en el líquido. El desarrollo se hará para flujo a contracorriente, en el entendido que para flujo cocorriente el procedimiento es el mismo, pero con diferentes signos. Entonces, para flujo a contracorriente, de (A2-1)

$$g' = Qg - Ql \quad (\text{A2-3})$$

De (A2-2):

$$g = l' + Pl \quad (\text{A2-4})$$

$$g' = l'' + Pl' \quad (\text{A2-5})$$

Sustituyendo (A2-4) y (A2-5) en (A2-1)

$$l'' + Pl = Ql' + QPl - Pl \quad (\text{A2-6})$$

Rearreglando (A2-6), se obtiene la ecuación del líquido para flujo contracorriente:

$$l'' + (P - Q)l' - Q(P - 1)l = 0 \quad (\text{A2-7})$$

La ecuación para flujo cocorriente se obtiene de manera semejante y es:

$$l'' + (P + Q)l' + Q(P - 1)l = 0 \quad (\text{A2-8})$$

Las ecuaciones (A2-7) y (A2-8) pueden escribirse de manera compacta para producir la Ec.(5-62):

$$l'' + (P \mp Q)l' \mp Q(P - 1)l = 0 \quad (\text{A2-9})$$

Las condiciones a que está sujeta la Ec. (A2-9) son:

recirculación de líquido $l(N = 0) = l_0 = l_{N_T} = l(N = N_T) \quad (\text{A2-10})$

cocorriente $l'(N = 0) = l'_0 = g_0 - Pl_0 = g(N = 0) - Pl(N = 0) \quad (\text{A2-11})$

contracorriente $l'(N = N_T) = l'_{N_T} = g_{N_T} - Pl_{N_T} = g(N = N_T) - Pl(N = N_T) \quad (\text{A2-11}')$

Las raíces de la ecuación característica de (A2-9) son

$$r_1 = -\frac{P+Q}{2} + \left[\left(\frac{P+Q}{2} \right)^2 \pm Q(P-1) \right]^{1/2} \quad (\text{A2-12})$$

$$r_2 = -\frac{P+Q}{2} - \left[\left(\frac{P+Q}{2} \right)^2 \pm Q(P-1) \right]^{1/2} \quad (\text{A2-13})$$

La solución general de (A2-9) está entonces dada por:

$$l = c_1 \exp(r_1 N) + c_2 \exp(r_2 N) \quad (\text{A2-14})$$

donde c_1 y c_2 son constantes a determinar con las condiciones de frontera, y N es el número de unidades de transferencia, la variable independiente Si se deriva la Ec. (A2-14):

$$l' = c_1 r_1 \exp(r_1 N) + c_2 r_2 \exp(r_2 N) \quad (\text{A2-15})$$

Sustituyendo (A2-10) en (A2-14).

$$c_1 + c_2 = c_1 \exp(r_1 N_T) + c_2 \exp(r_2 N_T) \quad (\text{A2-16})$$

de donde se puede obtener

$$c_1 = -c_2 \frac{1 - \exp(r_2 N_T)}{1 - \exp(r_1 N_T)} = -c_2 r_{\text{exp}} \quad (\text{A2-17})$$

Sustituyendo (A2-11) en (A2-15):

$$c_1 r_1 + c_2 r_2 = g_0 - P c_1 - P c_2 \quad (\text{A2-18})$$

Sustituyendo (A2-17) en (A2-18) y reorganizando se obtienen:

$$c_1 = \frac{g_0}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-19})$$

$$c_2 = \frac{g_0 r_{\text{exp}}}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-20})$$

Si se sustituyen c_1 y c_2 en la solución general (A2-14) y se reorganiza, se obtiene

$$l = \frac{g_0 \exp(r_1 N) - g_0 r_{\text{exp}} \exp(r_2 N)}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-21})$$

Si se divide (A2-21) por g_0 , se obtiene la ecuación del líquido (5-68) para flujo cocorrente:

$$\frac{l}{g_0} = \frac{\exp(r_1 N) - r_{\text{exp}} \exp(r_2 N)}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-22})$$

Derivando (A2-22),

$$\frac{l'}{g_0} = \frac{r_1 \exp(r_1 N) - r_2 r_{\text{exp}} \exp(r_2 N)}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-23})$$

Sustituyendo (A2-22) y (A2-23) en la Ec. (A2-4) y reorganizando se obtiene la ecuación del gas (5-67) para flujo cocorrente:

$$\frac{g}{g_0} = \frac{(P + r_1) \exp(r_1 N) - r_{\text{exp}} (P + r_2) \exp(r_2 N)}{(P + r_1) - r_{\text{exp}}(P + r_2)} \quad (\text{A2-24})$$

Si se hubiera utilizado la condición de frontera (A2-11') en lugar de la (A2-11) en la evaluación de las constantes, en lugar de g_0 en el desarrollo anterior hubiera aparecido g_{NT} , y se hubiera obtenido la ecuación para flujo a contracorriente. En cualquier caso, por la definición de la concentración adimensional del gas, ambas concentraciones serían igual a la unidad.

APENDICE 3

Análisis de un biorreactor de lecho escurrido con biorreacción de orden cero

El propósito de este apéndice es desarrollar la teoría necesaria para analizar un BLE donde ocurre una biorreacción de orden cero. Para ello, se presenta un análisis de los procesos de difusión-biorreacción y de los procesos locales en el BLE basado en la aproximación cuasi-estacionaria; se discuten los posibles regímenes de control del proceso de remoción de un sustrato sin limitación por oxígeno; se identifican los parámetros relevantes del proceso de remoción; y se muestra una forma de obtener dichos parámetros a partir de información experimental. Posteriormente, se formula un modelo del BLE para este tipo de biorreacción y, a partir de su solución, se discuten las características más importantes del comportamiento del BLE. Finalmente, el modelo se valida con datos experimentales obtenidos de la literatura.

A3.1 Difusión y biorreacción de orden cero

En lo que sigue, la biorreacción se considerará irreversible. Es reconocido que el consumo de sustratos mediante una biorreacción sin limitación por oxígeno puede representarse mediante la denominada cinética de Monod:

$$R_B = \frac{k_0 C_B}{K + C_B} \quad (\text{A3-1})$$

donde R_B es la tasa de reacción biológica volumétrica, k_0 es la constante cinética, K es la denominada constante de saturación y C_B es la concentración del sustrato en la biopelícula.

La biorreacción de orden cero como caso límite de esta cinética ocurre cuando $K \ll C_B$, lo cual significa que C_B es grande y se encuentra en exceso. Si éste es el caso, entonces,

$$R_B \cong \frac{k_0 C_B}{C_B} = k_0 \quad (\text{A3-2})$$

Sin embargo, la biorreacción de orden cero como caso límite no puede existir por debajo de un determinado valor crítico de $C_B = C_{B, \text{crit}}$ para el cual la suposición de exceso de sustrato ya no se cumple y, por lo mismo, la Ec. (A3-2) ya no es válida. A valores intermedios de C_B rige la Ec. (A3-1), que también puede representarse por una ecuación tipo ley de potencia

$$R_B = k_n C_B^n; \quad 0 < n < 1 \quad (\text{A3-3})$$

Conforme la concentración del sustrato se reduce, se transita hacia el otro caso límite, que es el de la cinética lineal ($K \gg C_B$) que ya fue desarrollado anteriormente

$$R_B \cong \frac{k_0 C_B}{K} = k_B C_B \quad (\text{A3-4})$$

Debe ser entonces claro que dentro de una misma biopelícula pueden existir tres zonas contiguas donde la cinética de la biorreacción puede representarse sucesivamente como de orden cero, de orden fraccionario y de orden uno. Para considerar que la cinética es de orden cero, una fracción importante de la biodegradación del sustrato debe ocurrir en la zona de la biopelícula donde la concentración de éste sea mayor o igual a una concentración crítica del sustrato $C_{B, \text{crit}}$. Cualquier valor de la concentración de éste mayor que $C_{B, \text{crit}}$ no tendrá efecto alguno sobre la tasa de biodegradación del sustrato. Ello también implica que no es razonable suponer que la cinética de orden cero rige hasta la biodegradación total del sustrato ($C_B = 0$).

Considérese ahora el problema de difusión biorreacción dentro de la biopelícula. Con referencia a la Figura 5-1,

$$N_{s,x} = k_s(C_L - C_s) = N_{Bs} = N_B|_{x=0} = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{A3-6})$$

donde x es la coordenada longitudinal de la biopelícula y se ha supuesto que el transporte del sustrato dentro de la biopelícula ocurre por difusión tipo ley de Fick. Un balance de masa diferencial del sustrato en la biopelícula produce:

$$(N_B|_x - N_B|_{x+\Delta x})dA_{Ls} - k_0 dA_{Ls} \Delta x = 0 \quad (\text{A3-7})$$

con

$$N_B = -D_e \frac{dC_B}{dx} \quad (\text{A3-8})$$

Sustituyendo la Ec. (A3-8) en la (A3-7) puede obtenerse la ecuación del proceso de difusión-biorreacción dentro de la biopelícula:

$$\frac{dC_B}{dx} - \frac{k_0}{D_e} = 0 \quad (\text{A3-9})$$

sujeta a las condiciones de frontera:

$$x = 0; \quad C_B = C_s \quad (\text{A3-10})$$

$$x = \delta; \quad dC_B/dx = 0 \quad (\text{A3-11})$$

Debe tenerse particular cuidado con el uso de la condición de frontera (A3-11), ya que el sustrato no necesariamente penetra la totalidad del espesor de la biopelícula; puede ocurrir

que la concentración del sustrato alcance un valor igual a cero a una distancia $\delta' < \delta$, tal como se ilustra en la Figura A3-1. En este caso, la suposición de sustrato en exceso no puede seguirse manteniendo. Sin embargo, puede adoptarse un criterio menos restrictivo sobre el proceso de difusión-biorreacción al suponer que existe una distancia de penetración λ tal que la concentración del sustrato dentro de la biopelícula es *apreciablemente mayor que cero*. Aunque no es riguroso, puede suponerse que existe un valor de $\lambda = \lambda_{crit}$, para el cual $C_{B, crit} = C_B|_{\lambda_{crit}}$, lo cual al menos considera que la biorreacción de orden cero suceda a una concentración del sustrato apreciablemente distinta de cero.

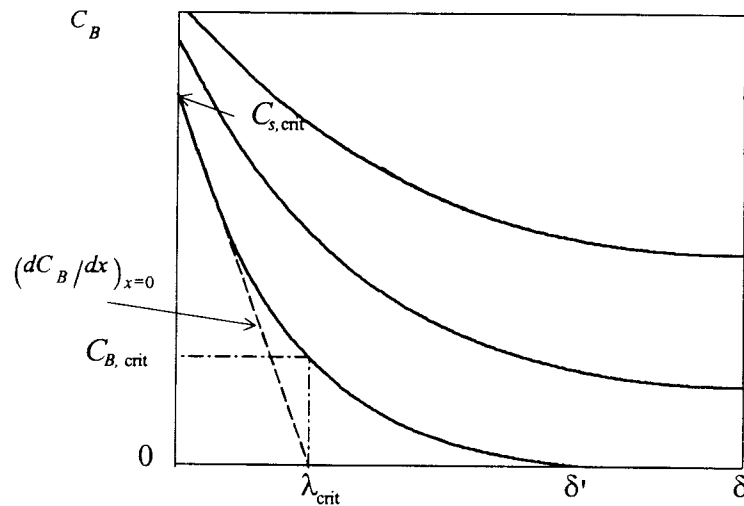


Figura A3-1. Definición de distancias de penetración del sustrato en la biopelícula.

El gradiente en la superficie de la biopelícula puede evaluarse de manera sencilla. Si se hace el siguiente cambio de variable:

$$\psi = \frac{dC_B}{dx} \quad (A3-12)$$

entonces

$$\frac{d^2 C_B}{dx^2} = \frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dx} \frac{dC_B}{dC_B} = \frac{dC_B}{dx} \frac{d\psi}{dC_B} = \psi \frac{d\psi}{dC_B} \quad (\text{A3-13})$$

Sustituyendo la Ec. (A3-13) en la (A3-9) y reorganizando.

$$\psi \frac{d\psi}{dC_B} = \frac{k_0}{D_e} \quad (\text{A3-14})$$

de donde

$$\int_{\psi_0}^0 \psi d\psi = \frac{k_0}{D_e} \int_{C_s}^0 dC_B \quad (\text{A3-15})$$

y

$$\psi_0 = \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{2k_0}{D_e}} C_s \quad (\text{A3-16})$$

En la Ec. (A3-16) se toma la raíz negativa en vista que el gradiente de concentración es intrínsecamente negativo. La distancia de penetración λ puede calcularse como:

$$\lambda = \frac{C_s}{-(dC_B/dx)_{x=0}} = \sqrt{\frac{D_e}{2k_0}} C_s \quad (\text{A3-17})$$

Sustituyendo la Ec. (A3-16) en la (A3-6), puede obtenerse el flux interfacial líquido-biopelícula, que será biodegradado por una reacción de orden cero dentro de la biopelícula:

$$N_{s,x} = N_{Bs} = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2k_0 D_e} C_s \quad (\text{A3-18})$$

Las Ecs. (A3-16) y (A3-17) pueden interpretarse en términos de la concentración $C_{B, \text{crit}}$, a la cual corresponde un valor crítico de la concentración del sustrato en la superficie externa de la biopelícula $C_{s, \text{crit}}$ necesario para que exista una biorreacción preponderantemente de orden cero en la biopelícula; este valor ocurre a una distancia λ_{crit} .

$$\left(\frac{dC_B}{dx}\right)_{x=0, \text{crit}} = -\sqrt{\frac{2k_0}{D_e} C_{s, \text{crit}}} \quad (\text{A3-19})$$

$$\lambda_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{D_e}{2k_0} C_{s, \text{crit}}} \quad (\text{A3-20})$$

A su vez, $C_{s, \text{crit}}$ define un valor crítico del flux interfacial de sustrato necesario para que la biorreacción de orden cero ocurra:

$$N_{Bs, \text{crit}} = \sqrt{2k_0 D_e C_{s, \text{crit}}} \quad (\text{A3-21})$$

Debe notarse que en tanto $C_{s, \text{crit}}$ es el valor mínimo de la concentración del sustrato en la superficie externa de la biopelícula para que exista una biorreacción de orden cero dentro de ésta, cualquier $C_s > C_{s, \text{crit}}$ no afectará la rapidez de la biorreacción, aunque sí influirá en el gradiente de concentración y en la penetración del sustrato dentro de la biopelícula. Los valores críticos del gradiente en la superficie externa, la distancia de penetración y del flux interfacial no pueden determinarse *a priori*, sino que es necesario inferirlos de información experimental, tal como se verá en la siguiente sección.

A3.2 Análisis de los procesos locales en un BLE con biorreacción de orden cero: uso de la aproximación cuasi-estacionaria

Para hacer más sencillo el análisis sin perder las cualidades esenciales del proceso de remoción de un sustrato mediante una biorreacción de orden cero, en lo que sigue se

adoptará la suposición de que la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula es insignificante. Esto quiere decir la concentración del sustrato en la superficie de la biopelícula C_s es igual a su valor en el seno del líquido C_L y que las ecuaciones desarrolladas anteriormente pueden utilizarse haciendo la sustitución correspondiente.

Suponiendo que la aproximación cuasi-estacionaria discutida en la Sec. 5.1 es válida, un balance de masa sobre el sustrato por unidad de volumen de líquido produce

$$N_{abs}a_L = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} a_s \quad (\text{A3-22})$$

Dado que

$$N_{abs} = k_L \eta_L (C_G/m - C_L) \text{ y } -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2k_0 D_e C_L} \quad (\text{A3-23})$$

la Ec. (A3-22) queda como

$$k_L a_L \eta_L (C_G/m - C_L) = a_s \sqrt{2k_0 D_e C_L} \quad (\text{A3-24})$$

Ahora bien, de modo semejante a lo discutido en la Sec. 5.2, para que el proceso de remoción fuera controlado por la transferencia de masa gas-líquido se requeriría que el proceso de absorción fuera mucho más lento que el de difusión-biorreacción, ambos calculados bajo la máxima fuerza motriz, esto es,

$$k_L a_L \eta_L (C_G/m - 0) \ll a_s \sqrt{2k_0 D_e (C_G/m - 0)} \quad (\text{A3-24bis})$$

Si la desigualdad (A3-24bis) se cumpliera, significaría que casi la totalidad de fuerza motriz se consume en el proceso de absorción y que, en consecuencia,

$$C_L \approx 0 \quad (\text{A3-25})$$

En realidad, si la biorreacción no fuera considerada irreversible, la concentración del sustrato en el líquido no sería cero, sino la correspondiente al *equilibrio químico* de la biorreacción. Esta muy baja concentración del sustrato es incompatible con el supuesto de que debe existir una concentración crítica del sustrato apreciablemente más grande que cero para que la biorreacción pueda considerarse de orden cero. Conforme la concentración del sustrato disminuye por debajo de $C_{L, \text{crit}}$, la evolución del sistema no es hacia el régimen de control por transferencia de masa gas-líquido, sino hacia uno controlado por biorreacción de orden uno. De éste, se puede entonces transitar hacia el régimen de control por transferencia de masa gas-líquido, lo cual ya fue discutido en el Capítulo 5. Por consiguiente, *para una biorreacción de orden cero, el régimen de control por transferencia de masa gas-líquido es físicamente inalcanzable.*

Por otra parte, para que el proceso de remoción esté controlado por difusión-biorreacción en la biopelícula se requiere que se cumpla la condición

$$k_L a_L \eta_L (C_G/m - 0) \gg a_s \sqrt{2k_0 D_e (C_G/m - 0)} \quad (\text{A3-26})$$

El cumplimiento de (A3-26) implica que la difusión-biorreacción es tan lenta comparada con la absorción que casi la totalidad de la fuerza motriz se utiliza para el proceso de difusión-biorreacción. Por tanto, la distribución del sustrato entre el gas y el líquido se encuentra próxima al equilibrio,

$$C_L \approx C_G/m \quad (\text{A3-27})$$

Entonces, bajo condiciones de control por difusión-biorreacción de orden cero, el flux de absorción está dado por:

$$N_{abs} = (a_s/a_L) \sqrt{2k_0 D_e C_G/m} \quad (\text{A3-28})$$

y la tasa de remoción experimentalmente observada es

$$\begin{aligned} (-r)_{\text{obs}} &= N_{\text{abs}} a_V = (a_V a_s / a_L) \sqrt{2k_0 D_e C_G / m} \\ &= a_s \varepsilon_L \sqrt{2k_0 D_e C_G / m} \end{aligned} \quad (\text{A3-28})$$

donde $a_s \varepsilon_L$ representa el área interfacial líquido-biopelícula por unidad de volumen de *biorreactor*. En la Ec. (A3-28) es evidente que $(-r)_{\text{obs}} \propto \sqrt{C_G / m}$, lo cual se observa experimentalmente dentro de cierto rango de concentraciones del gas. Una vez que la concentración del sustrato en el gas alcanza un cierto valor $C_{G, \text{min}}$ ($C_{L, \text{min}} \approx C_{G, \text{min}} / m$ en el líquido) la tasa de remoción observada $(-r)_{\text{obs}}$ se mantiene constante, como se muestra en la Figura A3-2.

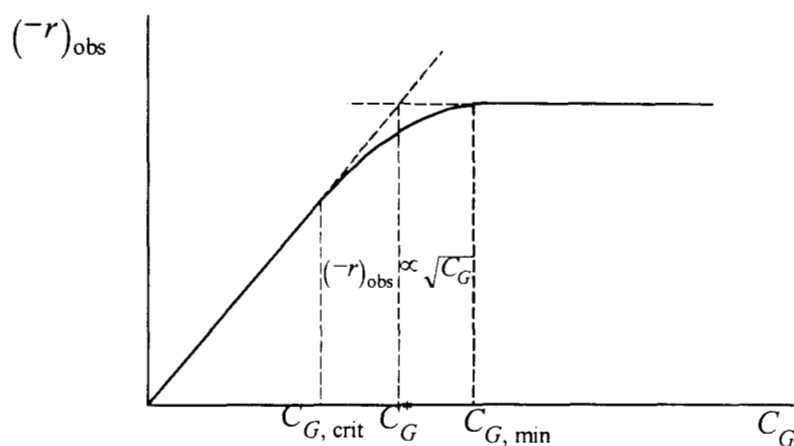


Figura A3-2. Comportamiento típico de la tasa de remoción observada con respecto a la concentración del sustrato en el gas.

El comportamiento mostrado en la Figura A3-2 puede interpretarse de la siguiente manera. La región de comportamiento lineal a bajas concentraciones del sustrato en el gas corresponde al régimen de control por biorreacción de primer orden o al de transferencia de masa gas líquido, ya que, como se demostró en el Capítulo 5, ambos muestran un comportamiento lineal con respecto a la concentración del sustrato en el gas. La región

donde comienza a disminuir la tasa de crecimiento de $(-r)_{\text{obs}}$ puede interpretarse de dos maneras: (i) la biorreacción comienza a cambiar a una de orden n ($0 < n < 1$) o, (ii) se establece la biorreacción de orden cero con penetración incompleta del sustrato en la biopelícula. En esta última interpretación, como ya se discutió, la biorreacción de orden cero necesita una determinada concentración crítica del sustrato en el líquido $C_{L, \text{crit}}$, misma que tiene una concentración correspondiente en el gas $C_{G, \text{crit}}$. Conforme la concentración del gas aumenta por encima de este valor y hasta llegar a $C_{G, \text{min}}$, la concentración del sustrato en el líquido en la superficie de la biopelícula va aumentando hasta un valor $C_{L, \text{min}}$; la tasa de remoción observada sigue aumentando debido a una mayor utilización del volumen de la biopelícula (recuérdese que la tasa de biorreacción de orden cero es constante). Para concentraciones iguales o mayores a $C_{L, \text{min}}$ la utilización del volumen de la biopelícula es completa (factor de efectividad $\eta \rightarrow 1$) y, como la tasa de biorreacción no depende de la concentración, la tasa de remoción observada permanece constante. Estos valores mínimos de la concentración del sustrato en el gas y en el líquido deben ser interpretados como los mínimos *necesarios* para que el volumen de la biopelícula se utilice totalmente en la biodegradación del sustrato.

Debido a que la región de mayor incertidumbre es la de la transición de cinética observada de orden uno a orden cero, pudiera adoptarse un criterio más restrictivo sobre las concentraciones críticas en el gas y en el líquido, y representarlas por un valor C_G^* y C_L^* , que caería dentro del rango de las concentraciones crítica y mínima, tal como se muestra en la Figura A3-2. De este modo, la concentración crítica del sustrato en el líquido para que exista biorreacción de orden cero se estaría considerando un tanto más alta que la verdadera. Si bien esta interpretación tiene un cierto grado de arbitrariedad al considerar un paso abrupto de biorreacción de orden uno a orden cero, permite establecer límites de aplicabilidad más conservadores para el análisis de datos experimentales que lleva a obtener los parámetros importantes del proceso de remoción y para el modelo del BLE que se desarrollarán más adelante.

Entonces, de acuerdo a la aproximación cuasi-estacionaria, la relación entre las concentraciones en el gas y en el líquido en el rango de concentraciones en que la biorreacción de orden cero aplica está dada por la Ec. (A3-24) evaluada cuando la tasa de remoción ya es constante:

$$k_L a_L \eta_L (C_G/m - C_L) = a_s \sqrt{2k_0 D_e C_{L, \min}} = r_0 a_s \quad (\text{A3-29})$$

de donde se puede obtener:

$$C_L = \frac{C_G}{m} - \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L}; \quad C_L \geq C_{L, \min} \quad (\text{A3-30})$$

Si se definen concentraciones adimensionales como

$$g = \frac{C_G}{C_{G, \max}}; \quad l = \frac{C_L}{C_{G, \max}/m} \quad (\text{A3-31})$$

la Ec. (A3-30) puede reescribirse como

$$g - l = \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max}/m)} \quad (\text{A3-32})$$

donde $C_{G, \max}$ es la máxima concentración del sustrato en la fase gaseosa dentro del BLE, esto es, la concentración a la entrada de la fase gaseosa al mismo, C_{G0} para flujo cocorriente y C_{GZ} para flujo a contracorriente. Es evidente que para que el análisis aplique $C_{G, \max} \geq C_{G, \text{crit}}$. El lado derecho de la Ec. (A3-32) representa el grupo de parámetros característico de una biorreacción de orden cero que ocurre en un BLE y es análogo al grupo $k \eta_s a_s / k_L a_L \eta_L$ que se obtuvo para biorreacciones de orden uno en el Capítulo 5. El grupo de parámetros para biorreacción de orden cero puede arreglarse mediante

$$\frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} + 1 - 1 = \left(1 + \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} \right) - 1 \quad (\text{A3-33})$$

Si se define el factor de efectividad global para el proceso de remoción de un sustrato mediante una biorreacción de orden cero como

$$\eta_0 = \left(1 + \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} \right)^{-1} = \frac{1/r_0 a_s}{1/r_0 a_s + 1/k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} \quad (\text{A3-34})$$

será evidente que representa la fracción de la resistencia total al proceso de remoción que corresponde al proceso de difusión-biorreacción en la biopelícula. Entonces, reorganizando la Ec. (A3-33),

$$\frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-35})$$

Sustituyendo la Ec. (A3-35) en la Ec. (A3-32)

$$g - l = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-36})$$

A3.3 Modelo de un BLE con biorreacción de orden cero y solución

Condición de validez del modelo

Considérese un BLE donde ocurre la remoción de un sustrato mediante una biorreacción de orden cero y que dicha remoción ocurre en el régimen controlado por el proceso de

difusión-biorreacción dentro de la biopelícula. Entonces, evaluando la Ec. (A3-30) a las condiciones críticas para la existencia de la biorreacción de orden cero

$$C_{L, \text{crit}} = \frac{C_{G, \text{crit}}}{m} - \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L} \quad (\text{A3-37})$$

Dividiendo la Ec. (A3-37) por $C_{G, \text{crit}}/m$ y reorganizando se obtiene

$$\frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \text{crit}}/m)} = 1 - \frac{C_{L, \text{crit}}}{C_{G, \text{crit}}/m} \quad (\text{A3-38})$$

El máximo valor del cociente del lado derecho de la Ec. (A3-38) ocurre sólo en el equilibrio y es igual a la unidad. En vista de que cualquier BLE real opera al menos con un pequeño desplazamiento del equilibrio, el valor del lado derecho de la ecuación (A3-38) es siempre menor que la unidad. Por lo tanto,

$$\frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \text{crit}}/m)} < 1 \quad (\text{A3-39})$$

El valor mínimo permisible de la concentración del sustrato en el gas a la salida del BLE, $C_{G, \text{salida}}$, no puede ser menor que $C_{G, \text{crit}}$, ya que entonces se estaría por debajo de la condición de existencia de la biorreacción de orden cero. Si se multiplica y divide (A3-39) por $C_{G, \text{max}}$ y se hace uso de la Ec. (A3-35), la condición de validez para el modelo es

$$\frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \text{max}}/m)} \frac{C_{G, \text{max}}}{C_{G, \text{salida}}} = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \frac{C_{G, \text{max}}}{C_{G, \text{salida}}} < 1; \quad C_{G, \text{salida}} \geq C_{G, \text{crit}} \quad (\text{A3-40})$$

El criterio expresado por la Ec. (A3-40) también puede escribirse en términos de la conversión fraccional del sustrato a la salida del BLE, X , de la siguiente forma:

$$X < 2 - \frac{1}{\eta_0} \quad (\text{A3-40a})$$

Desarrollo del modelo

Usando las mismas consideraciones detalladas en la Sección 5.3 se llega a la ecuación del sustrato para flujo pistón en el gas:

$$u_G \frac{dC_G}{dz} = \pm k_L a_L \eta_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) \quad (\text{A3-41})$$

donde en el lado derecho el signo superior se refiere a operación a contracorriente y el inferior a cocorriente. Si se considera que la resistencia a la transferencia de masa líquido-biopelícula es insignificante y se hacen las mismas suposiciones que se hicieron para la ecuación del líquido en la Sección 5.3, el balance sobre el sustrato en la fase líquida cuando ésta fluye en flujo pistón produce:

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} + k_L a_L (C_{Li} - C_L) + D_e a_s \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{A3-42})$$

El tercer término del lado izquierdo de esta ecuación se refiere a la cantidad de sustrato transferida en la interfase líquido biopelícula. Sustituyendo el valor de éste último término y eliminando la concentración interfacial C_{Li} como se hizo para el caso de la bioreacción de orden uno se llega a:

$$-u_L \frac{dC_L}{dz} = -k_L a_L \eta_L \left(\frac{C_G}{m} - C_L \right) + r_0 a_s \quad (\text{A3-43})$$

donde r_0 está dada por

$$r_0 = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2k_0 D_e C_{L, \min}} \quad (\text{A3-44})$$

Las ecuaciones del modelo (A3-41) y (A3-43) están sujetas a las siguientes condiciones:

operación contracorriente: $C_G(z = Z) = C_{GZ}$ (A3-45)

operación cocorriente: $C_G(z = 0) = C_{G0}$ (A3-46)

recirculación de líquido: $C_L(z = 0) = C_L(z = Z)$ (A3-47)

El modelo puede expresarse en forma adimensional en términos de unidades de transferencia siguiendo un procedimiento muy similar al empleado para el modelo de primer orden (Sección 5.3). Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{dg}{dN} = \pm Q(g - l) \quad (\text{A3-48})$$

$$\frac{dl}{dN} = g - l - \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} \quad (\text{A3-49})$$

La Ec. (A3-49) puede expresarse en término del factor de efectividad global η_0 mediante el uso de la Ec. (A3-35),

$$\frac{dl}{dN} = g - l - \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-50})$$

Las Ecs. (A3-48) y (A3-50) están sujetas a las siguientes condiciones adimensionales:

operación contracorriente: $g(N = N_T) = g_{N_T} = 1$ (A3-51)

operación cocorriente: $g(N=0) = g_0 = 1$ (A3-52)

recirculación de líquido: $l(N=0) = l_0 = l(N=N_T) = l_{N_T}$ (A3-53)

Solución del modelo

El modelo adimensional representado por las Ecs. (A3-48) y (A3-50) a (A3-53), puede resolverse de una manera similar a la expuesta en el Apéndice 2. Las Ecs. (A3-48) y (A3-50) pueden expresarse por una sola ecuación diferencial de segundo orden en términos de la concentración adimensional del sustrato en el líquido:

$$\frac{d^2 l}{dN^2} + (1 \mp Q) \frac{dl}{dN} \mp Q \left(\frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \right) = 0 \quad (\text{A3-54})$$

sujeta a las condiciones:

$$l_0 = l_{N_T} \quad (\text{A3-55})$$

$$\left(\frac{dl}{dN} \right)_0 = g_0 - l_0 - \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-56})$$

Esta última condición se obtiene de la Ec. (A3-50). Las raíces de la ecuación característica de la Ec. (A3-54) son:

$$r_1 = -\frac{1 \mp Q}{2} + \left[\left(\frac{1 \mp Q}{2} \right)^2 \pm Q \left(\frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A3-57})$$

$$r_2 = -\frac{1+\bar{Q}}{2} - \left[\left(\frac{1+\bar{Q}}{2} \right)^2 \pm Q \left(\frac{1-\eta_0}{\eta_0} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A3-58})$$

La solución analítica de la Ec.(A3-54) sujeta a las condiciones (A3-55) y (A3-56) permite obtener los perfiles de concentración adimensionales del sustrato en el gas y en el líquido:

$$g = \left(g_0 - \frac{1-\eta_0}{\eta_0} \right) \left[\frac{(r_1+1)\exp(r_1 N) - r_{\text{exp}}(r_2+1)\exp(r_2 N)}{(r_1+1) - r_{\text{exp}}(r_2+1)} \right] + \frac{1-\eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-59})$$

$$l = \left(g_0 - \frac{1-\eta_0}{\eta_0} \right) \left[\frac{\exp(r_1 N) - r_{\text{exp}} \exp(r_2 N)}{(r_1+1) - r_{\text{exp}}(r_2+1)} \right] \quad (\text{A3-60})$$

donde

$$r_{\text{exp}} = \frac{1 - \exp(r_1 N_T)}{1 - \exp(r_2 N_T)} \quad (\text{A3-61})$$

La Ec. (A3-59) puede emplearse para obtener el número total de unidades de transferencia N_T (o la altura del BLE) mediante la selección de la concentración del sustrato a la salida del gas deseada. Como N_T está implícita en la Ec. (A3-59) y ésta es no lineal, puede utilizarse alguna rutina computacional de búsqueda de raíces para obtener su valor.

El cálculo de N_T puede simplificarse si se considera que la raíz r_2 siempre es negativa. También, cabe esperar que cualquier BLE requiera una altura considerable de empaque y, por lo tanto, $N_T > 1$. En consecuencia, el término $\exp(r_2 N_T) \rightarrow 0$. Esta

aproximación posibilita usar la Ec. (A3-59) para obtener una solución explícita en términos de N_T :

$$N_T = -\frac{1}{r_1} \ln \left[\frac{r_1 + 1}{r_1 - r_2} \left(\frac{1 - \eta_0(1 + g_0)}{1 + \eta_0 [1 + g_0(1 - X)^{\mp 1}]} \right) - \frac{r_2 + 1}{r_1 - r_2} \right] \quad (\text{A3-62})$$

donde se ha introducido la conversión fraccional del sustrato X definida por:

$$-X = \left(\frac{g_0}{g_{N_T}} \right)^{\pm 1}; \quad X < 1 \quad (\text{A3-63})$$

Conviene ahora examinar la validez de la aproximación cuasi-estacionaria. La relación de concentraciones en el gas y el líquido obtenida de esta aproximación esta dada por la Ec. (A3-36)

$$(g - l)_{\text{ap. c-e}} = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-36})$$

La solución de la ecuación del líquido del modelo puede representarse por

$$l = C_1 \exp(r_1 N) + C_2 \exp(r_2 N) \quad (\text{A3-63})$$

y de la Ec.(A3-50) puede obtenerse:

$$g = l' + l + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} = (r_1 + 1)C_1 \exp(r_1 N) + (r_2 + 1)C_2 \exp(r_2 N) + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{A3-64})$$

Como ya se argumentó, el término $\exp(r_2 N) \rightarrow 0$. Entonces, restando (A3-63) de (A3-64),

$$g - l = (r_1 + 1)C_1 \exp(r_1 N) + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} - C_1 \exp(r_1 N) \quad (\text{A3-65})$$

Para que la aproximación cuasi-estacionaria se cumpla se requiere que las Ecs. (A3-36) y (A3-65) sean aproximadamente iguales, esto es

$$\frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \cong (r_1 + 1)C_1 \exp(r_1 N) + \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} - C_1 \exp(r_1 N) \quad (\text{A3-66})$$

La aproximación expresada en la Ec.(A3-66) sólo puede cumplirse si

$$|r_1| \ll 1 \quad (\text{A3-67})$$

Si este criterio se cumple, entonces la aproximación cuasi-estacionaria es válida.

A3.4 Análisis de datos experimentales

El análisis que sigue se apoya en un modelo pseudo-homogéneo del BLE experimental basado en el gas, con flujo pistón y una tasa de remoción *observada* del sustrato de orden cero. Se considera que la operación es cocorriente, $z=0$ se localiza en la parte superior del biorreactor, el gas entra en $z=0$ y sale en $z=Z$. El balance de masa del sustrato en el gas es:

$$-u_G \frac{dC_G}{dz} = (-r)_{\text{obs}} = (K_0)_{\text{obs}} \quad (\text{A3-68})$$

$$C_G(z = 0) = C_{G0} \quad (\text{A3-69})$$

En la Ec. (A3-68) el término $(-r)_{\text{obs}}$ es la tasa de remoción del sustrato experimentalmente observada en el gas y $(K_0)_{\text{obs}}$ es la constante observada del proceso de remoción de orden cero. La velocidad intersticial del gas, u_G , está relacionada con la denominada carga del sustrato a la entrada, F_{G0}/V_r , mediante la relación

$$u_G = \frac{(F_{G0}/V_r)Z}{\varepsilon_G C_{G0}} \quad (\text{A3-70})$$

Sustituyendo la Ec. (A3-70) en (A3-68), reorganizando e integrando se obtiene:

$$X = 1 - \frac{C_G}{C_{G0}} = \frac{\varepsilon_G (K_0)_{\text{obs}}}{F_{G0}/V_r} \frac{z}{Z} \quad (\text{A3-71})$$

donde X es la conversión fraccional del sustrato. El término $\varepsilon_G (K_0)_{\text{obs}}$ en esta ecuación puede obtenerse mediante un análisis integral (Levenspiel, 1968) de los datos de concentración del sustrato en el gas a la entrada y a la salida del biorreactor, evaluando la conversión a la salida del gas. Entonces, de la Ec. (A3-71):

$$X|_{z=Z} = \frac{\varepsilon_G (K_0)_{\text{obs}}}{F_{G0}/V_r}; \quad X < 1 \quad (\text{A3-72})$$

Es claro que el valor buscado de $\varepsilon_G (K_0)_{\text{obs}}$ es la pendiente de una línea que se obtiene de graficar la conversión del sustrato a la salida del biorreactor $X|_{z=Z}$ contra el inverso de la carga de sustrato a la entrada del gas $1/(F_{G0}/V_r)$. Debe destacarse que la resistencia total al proceso de remoción se refleja en el término $\varepsilon_G (K_0)_{\text{obs}}$, en el cual se encuentran agregadas las resistencias a la transferencia de masa gas-líquido y a la difusión-biorreacción de orden cero. Estas resistencias deben ser desacopladas, para lo cual puede utilizarse la aproximación cuasi-estacionaria al proceso de remoción:

$$\varepsilon_G(K_0)_{\text{obs}} dV_r = k_L \eta_L (C_G / m - C_L) dA_{GL,i} = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} dA_{Ls,i} \quad (\text{A3-73})$$

Dividiendo por dV_L

$$\frac{\varepsilon_G(K_0)_{\text{obs}}}{\varepsilon_L} = k_L a_L \eta_L (C_G / m - C_L) = -D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} a_s \quad (\text{A3-74})$$

Conviene recordar la Ec. (A3-44)

$$-D_e \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{2k_0 D_e C_{L,\text{min}}} = r_0 \quad (\text{A3-44})$$

Entonces, sustituyendo la Ec. (A3-44) en la (A3-74), puede obtenerse el grupo que rige el proceso de difusión-biorreacción en la biopelícula

$$r_0 a_s = \frac{\varepsilon_G(K_0)_{\text{obs}}}{\varepsilon_L} \quad (\text{A3-75})$$

Por otra parte, la relación entre las concentraciones del sustrato en el gas y en el líquido de acuerdo a la aproximación cuasi-estacionaria está dada por la Ec. (A3-30):

$$C_L = \frac{C_G}{m} - \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L} \quad (\text{A3-30})$$

Entonces, si se conocen $r_0 a_s$ mediante la Ec. (A3-75) y valores experimentales de la concentración del sustrato en el gas y en el líquido, puede determinarse el valor del grupo $k_L a_L \eta_L$ que rige la transferencia de masa gas-líquido. Finalmente, como la concentración máxima del sustrato $C_{G,\text{max}}$ es un valor conocido, puede acudir a la definición del factor de efectividad global dada por la Ec. (A3-34) para determinar el valor de este parámetro que aparece en el modelo del BLE desarrollado anteriormente:

$$\eta_0 = \left(1 + \frac{r_0 a_s}{k_L a_L \eta_L (C_{G, \max} / m)} \right)^{-1} \quad (\text{A3-76})$$

A3.5 Comportamiento de un BLE con una biorreacción de orden cero de acuerdo al modelo

En la Figura A3-3 se muestran perfiles de concentración adimensionales del sustrato en el gas y en el líquido, así como de conversión del mismo. Los perfiles de concentración se calcularon de las Ecs. (A3- 59) y (A3-60) y N_T de la (A3-62) para una conversión de 0.75 y un factor de absorción $Q=0.1$. Las figuras A3-3(a1) y (a2) son para un valor del factor de efectividad global $\eta_0 = 0.99$, las (b1) y (b2) para $\eta_0 = 0.95$ y las (c1) y (c2) para $\eta_0 = 0.85$. Un decrecimiento en el valor de η_0 implica un aumento en la tasa de difusión-biorreacción relativo a la tasa de transferencia de masa gas-líquido o, alternativamente, una disminución de ésta relativa a aquélla. En consecuencia, y tal como se discutirá adelante, el número total de unidades de transferencia requeridos para efectuar la remoción especificada decrece conforme η_0 disminuye.

En todos los casos de la Figura A3-3 puede observarse que el modelo predice que en la parte alta del BLE (a la entrada del líquido) ocurren procesos muy rápidos de absorción del sustrato en operación cocorriente y de desorción del mismo en operación a contracorriente. Como ya se discutió en el Capítulo 6, estos efectos son provocados por la recirculación del líquido que causa fuerzas motrices muy grandes para cada uno de dichos procesos. Dado que en todos los casos analizados se ha supuesto que la difusión-biorreacción es mucho más lenta que la transferencia de masa gas-líquido, no es sorprendente la forma de “pico” que producen las simulaciones. Con el presente modelo, en ningún caso la concentración adimensional del líquido es mayor que la del gas. Para operación a contracorriente, ello contrasta con los resultados del modelo de Diks y Ottengraff (1991) reportados en sus figuras 3b y 9, donde el ajuste de parámetros permite que la concentración adimensional del

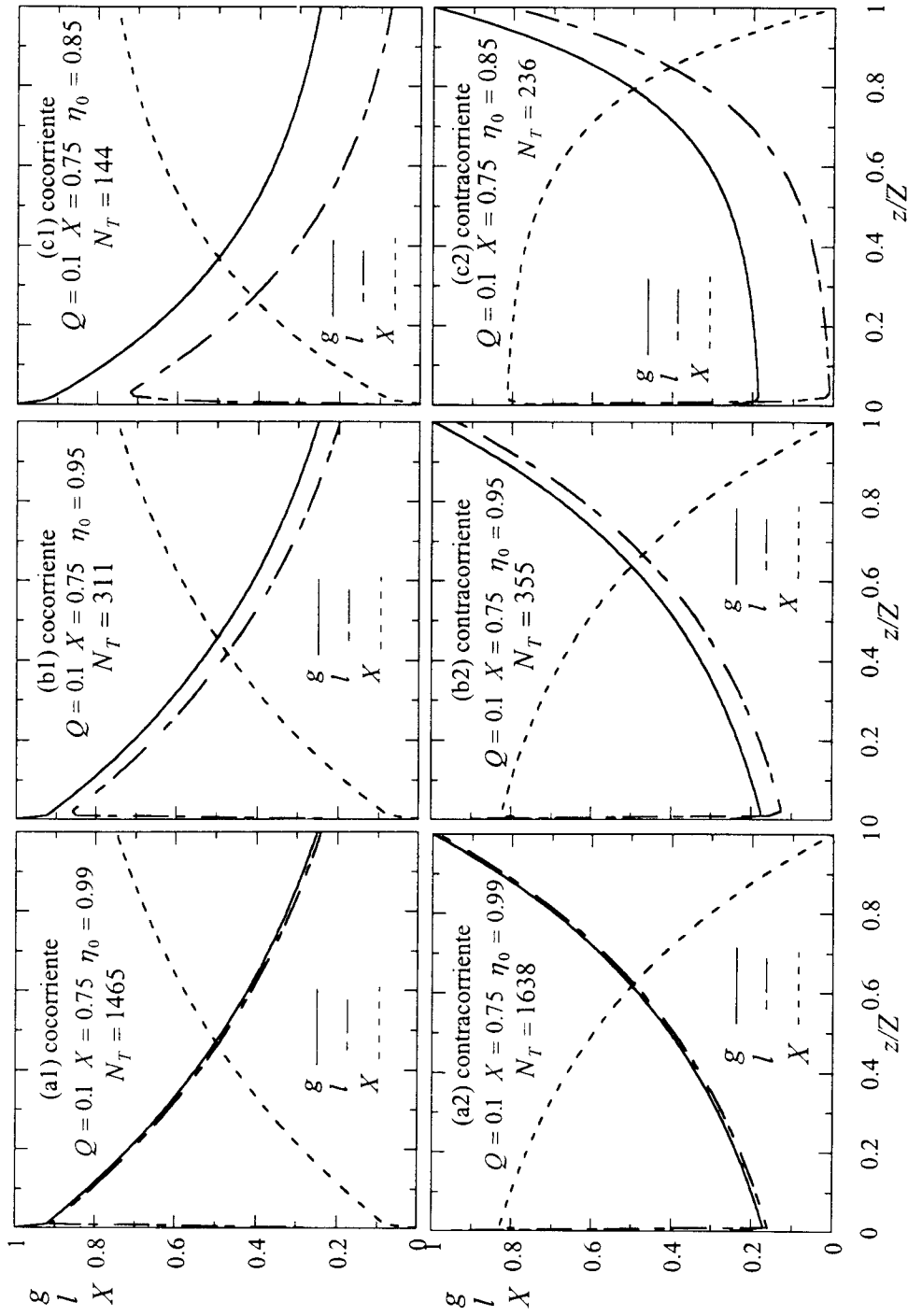


Figura A3-3. Perfiles de concentración adimensionales típicos predichos por el modelo de BLE con biorreacción de orden cero, para diferentes valores del factor de efectividad global.

sustrato en el líquido sea mayor que la correspondiente del gas, pasando por alto los límites establecidos por el equilibrio. Los resultados de estos autores sólo pudieran ser congruentes bajo el supuesto de que existe una sobresaturación del sustrato en el líquido a lo largo de una porción del biorreactor, lo cual no es realista.

En las figuras A3-3(a1) y (a2) ($\eta_0 = 0.99$) es notoria la muy estrecha cercanía entre los perfiles de concentración del gas y del líquido. Ello indica que el sustrato se distribuye entre ambas fases prácticamente en el equilibrio y que el proceso de difusión-biorreacción es muy lento comparado con el de transferencia de masa gas-líquido. Puede decirse que en estos casos el proceso de remoción del sustrato es prácticamente controlado en su totalidad por el proceso de difusión-biorreacción y que, en consecuencia, éste consume la totalidad de la fuerza motriz del proceso de remoción. El número total de unidades de transferencia es muy grande para ambas operaciones, aunque a cocorriente es menor que a contracorriente como resultado del proceso de desorción que ocurre en esta última. En ambos casos, la condición de validez de la aproximación cuasi-estacionaria expresada por la Ec. (A3-67) se cumple, ya que $r_{1 \text{ coco}} = -0.00092$ y $r_{1 \text{ contra}} = 0.00112$.

Conforme η_0 disminuye de 0.99 a 0.95, los perfiles de concentración de sustrato en el gas y en el líquido se separan entre sí [figuras A3-(b)]. Ello indica que una fracción creciente de la fuerza motriz del proceso de remoción se utiliza para la transferencia de masa gas-líquido, aunque la restante sigue siendo suficiente para mantener la biopelícula operando con una biorreacción de orden cero y con un factor de efectividad igual a la unidad. El número total de unidades de transferencia para ambas operaciones disminuye considerablemente respecto del caso en que $\eta_0 = 0.99$; la operación a cocorriente continua requiriendo un número menor que a contracorriente. También en estos casos, la condición de validez de la aproximación cuasi-estacionaria expresada por la Ec. (A3-67) se cumple, ya que $r_{1 \text{ coco}} = -0.00481$ y $r_{1 \text{ contra}} = 0.00581$.

Estos resultados y los alcanzados en el Capítulo 6 relativos al patrón de contacto entre las fases gaseosa y líquida, llevan a concluir que, en general, no existe ventaja alguna en operar los BLE a contracorriente y que siempre debe utilizarse la operación cocorriente.

Para los casos en que $\eta_0 = 0.99$ y $\eta_0 = 0.95$ puede decirse que el proceso de remoción está controlado por la tasa de difusión-biorreacción de orden cero, ya que la concentración del sustrato en el líquido se mantiene en un nivel apreciablemente distinto de cero a lo largo del BLE, presumiblemente mayor que $C_{L, \text{crit}}$. Sin embargo, cuando $\eta_0 = 0.85$ en operación a contracorriente [Figura A3-3(c2)], el modelo de orden cero predice que la concentración del sustrato en el líquido desde la entrada del líquido hasta aproximadamente $z/Z < 0.5$ es muy pequeña, lo cual pone en tela de juicio el cumplimiento del criterio de existencia de la biorreacción de orden cero. Esta zona del BLE, sin embargo, pudiera estar operando con una biorreacción de primer orden. Ello conduce a pensar que cuando el nivel de remoción del sustrato es alto, una fracción de la longitud del BLE puede operar bajo condiciones en que la biorreacción es de orden cero y controla el proceso de remoción, mientras que la zona donde la concentración del sustrato en el gas y en el líquido es pequeña puede estar operando con una biorreacción de primer orden, ya sea en el régimen de control por fenómenos en la biopelícula, en el de transición o en el de transferencia de masa gas-líquido. No obstante lo anterior, conviene señalar que para $\eta_0 = 0.85$ la aproximación cuasi-estacionaria sigue siendo válida, ya que $r_{1 \text{ coco}} = -0.01628$ y $r_{1 \text{ contra}} = 0.01920$.

Lo discutido en el párrafo anterior tiende a establecer que no es realista modelar un BLE donde se requiere un alto nivel de remoción del sustrato como si en toda su longitud estuviera ocurriendo la remoción mediante una biorreacción de orden cero, ya que hacerlo conduce a sobreestimar la tasa de remoción y a una consecuente subestimación de la longitud del BLE. Un enfoque más cercano a la realidad requeriría de combinar los modelos de BLE para biorreacción orden cero y orden uno, usando aquél para simular la remoción del sustrato desde las condiciones de entrada del gas hasta $C_{G, \text{crit}}$ y éste desde $C_{G, \text{crit}}$ hasta $C_{G, \text{salida}}$.

En las figuras A3-4 se muestra el efecto del factor de absorción Q sobre el número de unidades de transferencia requeridos para obtener una determinada conversión del sustrato para tres valores del factor de efectividad global. Las tendencias son semejantes a las de un BLE donde ocurre una biorreacción de primer orden y que fueron discutidas en el Capítulo 6. Es claro que para cualquier nivel de conversión y para cualquier valor del factor de efectividad global η_0 , la altura del BLE se reduce conforme aumenta la magnitud de Q . Asimismo, para un valor dado de Q , el tamaño del BLE se reduce fuertemente conforme decrece η_0 , esto es, cuando la tasa de difusión-biorreacción aumenta en relación a la tasa de transferencia de masa gas-líquido.

Puede apreciarse en las mismas figuras A3-4 que a valores pequeños de Q , el número de unidades de transferencia para una determinada conversión es el mismo independientemente de si el patrón de contacto entre las fases gas y líquido es cocorriente o contracorriente. Conforme el valor de Q aumenta, el valor de N_T es menor para operación cocorriente que a contracorriente. Al igual que para un BLE con biorreacción de primer orden, existe un valor de Q para el cual, en operación a contracorriente, N_T comienza a aumentar y eventualmente tiende a infinito por las condiciones de desorción del sustrato que se presentan en el BLE. En general, este valor de Q es función de la conversión del sustrato y de η_0 , aunque no se presenta a bajas conversiones y valores de η_0 menores a 0.99 porque la magnitud del proceso de desorción es pequeña.

Del comportamiento monótono decreciente de N_T con respecto a la magnitud del factor de absorción mostrado en las figuras A3-4 pudiera inferirse que un BLE debe operarse al máximo valor posible de este parámetro. Esto no es así, y aunque no es posible al momento elaborar una regla, debe considerarse lo siguiente. El factor de absorción $Q = (Q_L/Q_G)/m$ es la razón de la pendiente de la línea de operación a la pendiente de la línea de equilibrio. Es ampliamente reconocido (King, 1980; Treybal, 1968) que el rango de valores del factor de absorción económicamente óptimo para la absorción física de gases es

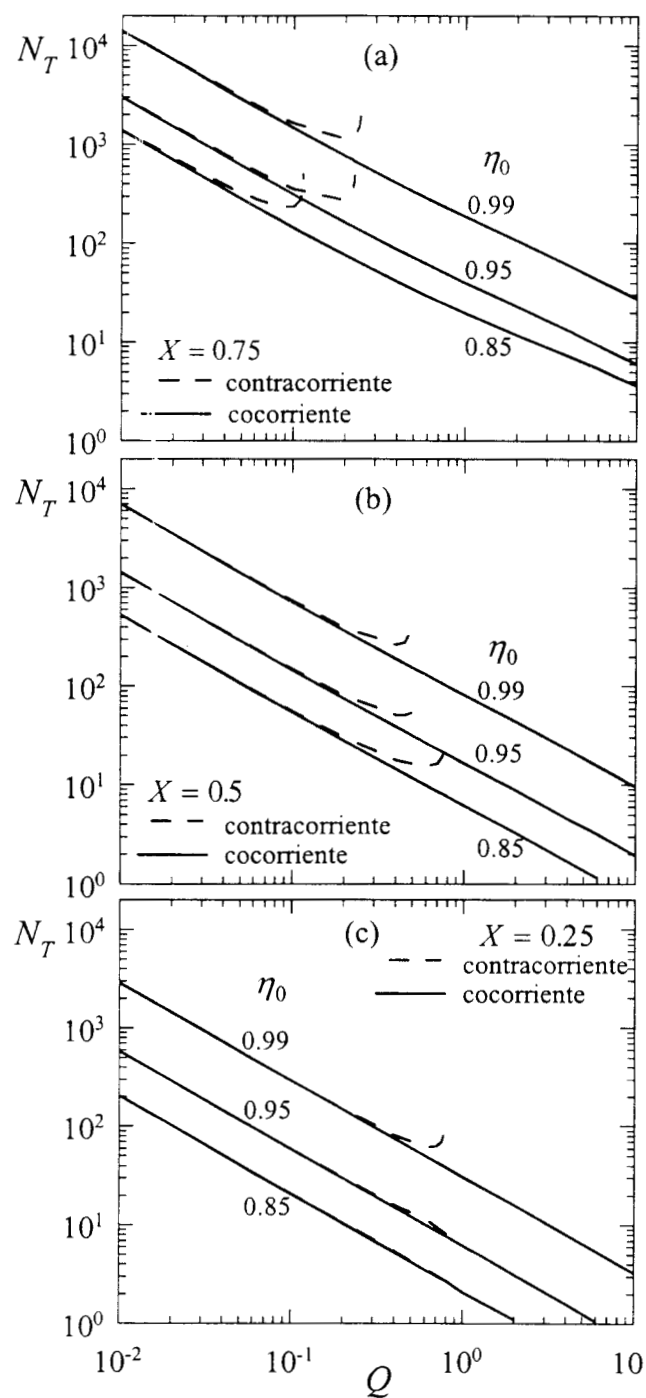


Figura A3-4. Efecto del factor de absorción Q sobre el número de unidades de transferencia necesarios en un BLE con biorreacción de orden cero para obtener una determinada conversión.

$1.2 \leq Q \leq 2$, con frecuencia alrededor de 1.4. Si la absorción física de un compuesto presente en un gas se lleva a cabo en el rango de concentraciones dentro del cual las líneas de operación y de equilibrio son rectas, el número de unidades de transferencia puede calcularse mediante la relación (Astarita, 1967).

$$(N_T)_{\text{abs fis}} = \frac{1}{Q-1} \ln \left\{ 1 + \frac{Q-1}{Q} [(1-X)^{-1} - 1] \right\} \quad (\text{A3-77})$$

donde $(1-X) = g_{N_T}/g_0$ para operación cocorriente y g_0/g_{N_T} para contracorriente. Evaluando esta ecuación para el valor del factor de absorción económicamente óptimo de $Q=1.4$, resulta:

$$(N_T)_{\text{abs fis}}^{\text{opt}} = 2.5 \ln \{ 0.29(1-X)^{-1} + 0.71 \} \quad (\text{A3-78})$$

Si se compara el número de unidades de transferencia calculados por la Ec. (A3-78) y el que resultaría para un BLE de la Ec. (A3-62) [o de la (5-76) para una biorreacción de primer orden] para un algún valor de $Q \ll 1$, será evidente que, para la misma remoción de sustrato, el número de unidades de transferencia que requiere el BLE es mucho mayor que el requerido por una operación de absorción física. Esto no debe sorprender, ya que en el BLE se estaría absorbiendo la misma cantidad de gas en una mucho menor cantidad de líquido ($Q \ll 1$). La ventaja del BLE sobre el proceso de absorción física radica en que requiere un diámetro del reactor mucho menor debido al bajo flujo de líquido. Además, si se considera operación cocorriente, los flujos de gas y de líquido pueden ser más grandes (porque no se presenta el fenómeno de inundación), lo cual resulta en una disminución adicional del diámetro del BLE y valores más altos de los coeficientes de transferencia de masa y de las áreas efectivas de contacto entre las fases presentes en el BLE. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que un flujo de líquido pequeño (compatible con un buen mojado de la biopelícula) reduce los costos de bombeo para la recirculación del mismo.

A3.6 Validación del modelo de BLE con biorreacción de orden cero

En la presente investigación no se obtuvieron datos experimentales de la remoción del CS_2 en el rango de concentración en el que el sistema pudiera comportarse de acuerdo a una cinética de orden cero. La validación del modelo desarrollado se hará entonces con base en datos experimentales publicados en la literatura.

En la Figura A3-5 se muestran datos experimentales de la concentración adimensional de diclorometano en el gas y en el líquido provenientes de la Figura 12 de Diks y Ottengraf (1991b), quienes concluyen que la biorreacción es de orden cero. El BLE se operó a cocorriente. En el estudio de estos autores no se proporciona una magnitud del error experimental de las mediciones. Puede notarse una cierta incongruencia en los datos obtenidos en $z/Z=0.83$ y 1.0 , ya que aparentemente a partir del primer valor de z/Z , la distribución del diclorometano entre el gas y el líquido alcanzó el equilibrio, pero ya no es notoria una subsiguiente disminución de la concentración en el gas. La tendencia que sería de esperar es que, aunque se ha alcanzado el equilibrio, continúe la remoción del sustrato y que la concentración del mismo en el gas siga disminuyendo hasta $z/Z=1.0$.

En la misma Figura A3-5 las líneas representan las predicciones del modelo de Diks y Ottengraf (1991a) y las que resultan del presente modelo. En el de Diks y Ottengraf (1991a) se ajustan diversos parámetros, permitiendo que varíen dentro de determinado rango. Entre estos parámetros están el coeficiente de transferencia de masa volumétrico, el coeficiente de partición y una concentración crítica del sustrato en el líquido. Aunque no lo explicitan, puede inferirse que las concentraciones predichas responden a una minimización del error entre los datos y el modelo. Puede decirse que su modelo reproduce adecuadamente los datos.

Las predicciones correspondientes del modelo que aquí se presenta fueron obtenidas de las Ecs. (A3-59) y (A3-60). El valor de $Q=0.042$ se calculó de los valores experimentales de las velocidades superficiales del gas y el líquido, y del valor del

coeficiente de partición reportados por Diks y Ottengraff (1991b). El valor de $\eta_0 = 0.87$ se estimó mediante el uso de la Ec. (A3-36) y los valores experimentales de las concentraciones adimensionales del sustrato en el gas y en el líquido de dichos autores. Entonces, los parámetros que usa el presente modelo provienen de información experimental y no es necesario ajustar sus valores. En la Figura A3-5 puede apreciarse que la reproducción de los datos experimentales de concentración del sustrato en el gas es igual o mejor que el de Diks y Ottengraff. La reproducción de los datos de la concentración del líquido con el modelo presente también es buena y mejor que la de estos autores, excluyendo los valores en $z/Z=0.83$ y 1.0 , los cuales, como ya se señaló, son incongruentes con las tendencias esperadas. Entonces, puede decirse que el presente modelo es capaz de reproducir adecuadamente los datos experimentales mostrados en la Figura A3-5.

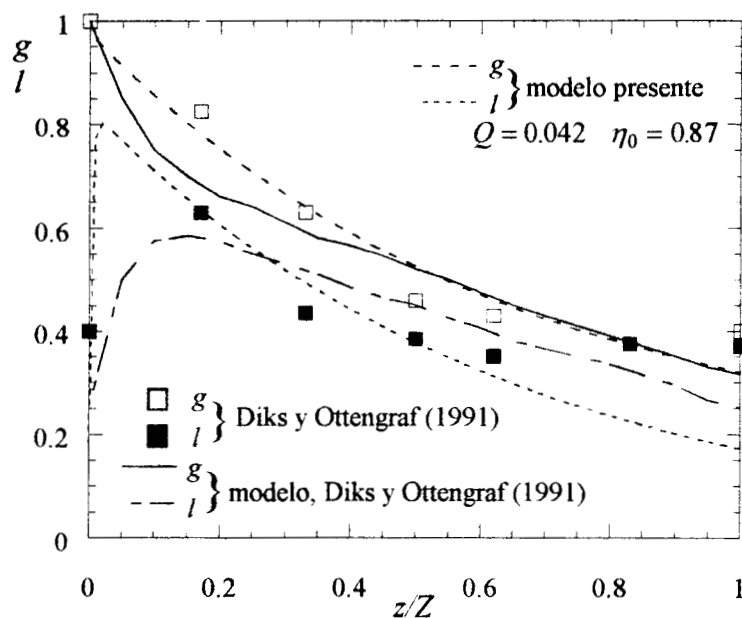


Figura A3-5. Predicciones del presente modelo de un BLE con biorreacción de orden cero, comparadas con datos experimentales y predicciones del modelo de Diks y Ottengraff (1991 a,b) de la remoción de diclorometano.

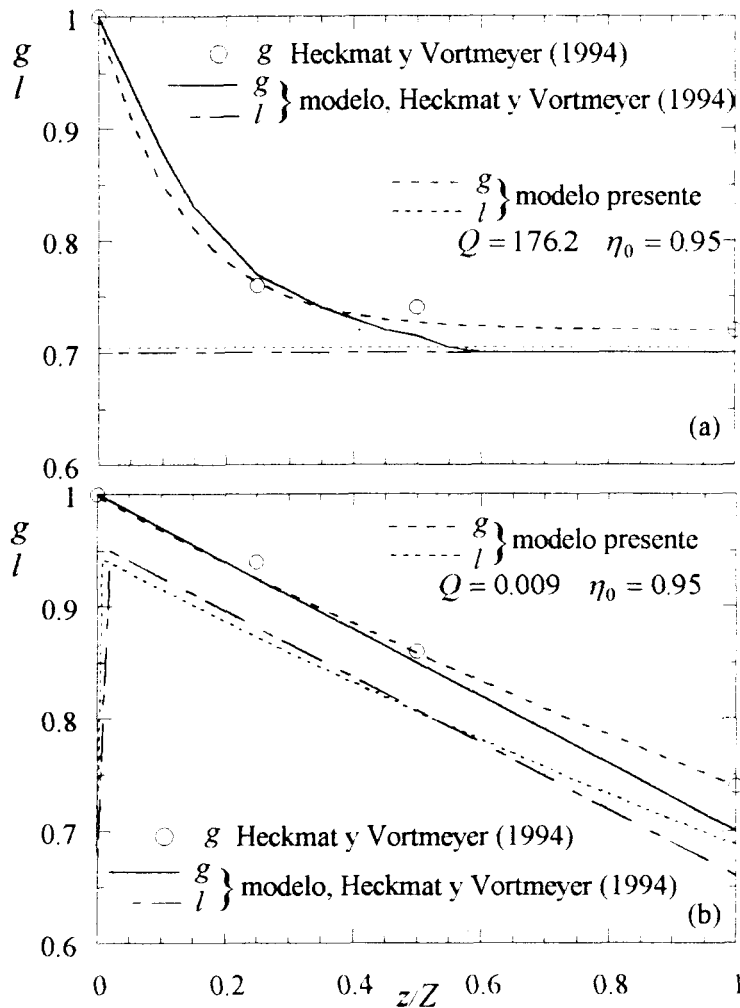


Figura A3-6. Predicciones del presente modelo de un BLE con biorreacción de orden cero, comparadas con datos experimentales y predicciones del modelo de Heckmat y Vortmeyer (1994) de la remoción de etanol.

En las figuras A3-6 se muestran datos experimentales de la concentración adimensional de etanol en la fase gaseosa reportadas en la Figura 9 de Heckmat y Vortmeyer (1994), quienes también concluyen que la remoción del etanol ocurre mediante una biorreacción de orden cero. En el presente caso, el BLE se operó a cocorriente. Las líneas representan predicciones de los modelos. El modelo de estos autores es semejante al de Diks y Ottengraff (1991a). Adicionalmente, Heckmat y Vortmeyer (1994) demuestran que su biorreacción opera con un factor de efectividad de la biopelícula igual a la unidad y

entonces resuelven analíticamente las ecuaciones del sustrato en el gas y en el líquido. Sin embargo, estos autores estiman el coeficiente global de transferencia de masa volumétrico eliminando el término de reacción de las soluciones de su modelo y ajustan el valor del coeficiente hasta una adecuada reproducción de los datos experimentales obtenidos en su BLE. Este procedimiento no está bien fundamentado, ya que el valor resultante del coeficiente tiene el significado del valor mínimo necesario del coeficiente para que la tasa de absorción sea igual a la tasa de remoción observada. El valor del coeficiente de transferencia de masa así estimado puede conducir a una subestimación de la tasa de absorción que es posible alcanzar en el BLE. Con los problemas señalados, sin embargo, el modelo de Heckmat y Vortmeyer (1994) reproduce adecuadamente sus mediciones experimentales en la fase gaseosa.

Las perfiles de concentración del presente modelo fueron calculados de las mismas Ecs. (A3-59) y (A3-60). Los valores de $Q=176.2$ y $Q=0.009$ en las figuras A3-6(a) y (b), respectivamente, fueron calculadas de las velocidades superficiales del gas y del líquido, y del valor del coeficiente de partición reportadas por Heckmat y Vortmeyer (1994). En el presente caso, no es posible calcular un valor de η_0 a partir de mediciones experimentales, ya que los autores no reportan mediciones de las concentraciones del sustrato en el líquido correspondientes a las del gas. Sin embargo, si se supone que las predicciones de la concentración del sustrato en el líquido del modelo de Heckmat y Vortmeyer (1994) son correctas, puede estimarse un valor de $\eta_0 = 0.95$, que fue el que se usó en la simulación con presente modelo. Los resultados también aparecen en las figuras A3-6 y, como es evidente, las predicciones del modelo presente reproducen muy bien los datos de la fase gaseosa, mejor aún que las del modelo de Heckmat y Vortmeyer (1994). Puede observarse en la Figura A3-6(a), que los perfiles de concentración en el gas y en el líquido del presente modelo nunca llegan a juntarse, lo cual indica un cierto desplazamiento del equilibrio, en contraste con las de estos autores. Este punto es trascendente porque, como se discutió anteriormente, el número de unidades de transferencia crece rápidamente cuando las fases gas y líquido se encuentran en equilibrio.

A3.7 Conclusiones

El análisis de los procesos locales que ocurren en un BLE con una biorreacción de orden cero confirma la utilidad de la aproximación cuasi-estacionaria para el análisis y modelado de los BLE. Se demostró que para un sistema con biorreacción de orden cero la existencia del régimen de control por transferencia de masa gas-líquido no es posible. Un sistema controlado por biorreacción de orden cero eventualmente puede evolucionar hacia uno controlado por biorreacción de orden uno y de éste se transita entonces hacia uno controlado por transferencia de masa gas-líquido. No obstante el control por biorreacción de orden cero, una fracción de la resistencia total del proceso de remoción puede estar en el proceso de absorción en la interfase gas-líquido.

Se demostró que los parámetros relevantes del proceso de remoción con biorreacción de orden cero pueden obtenerse a partir de datos experimentales de manera semejante a la de una biorreacción de orden uno. Para ello, es necesario contar con mediciones experimentales de las concentraciones del sustrato en el gas y en el líquido.

Se desarrolló un modelo para un biorreactor de lecho escurrido con biorreacción de orden cero y se identificaron los dos parámetros más relevantes de su comportamiento: el factor de efectividad global de la remoción y el factor de absorción. Los resultados del modelo indican que para obtener una determinada remoción, el tamaño del BLE decrece conforme el factor de efectividad global disminuye. Para la misma conversión del sustrato, siempre se requerirá un BLE de mayor tamaño cuando $\eta_0 \rightarrow 1$. Se demostró también que cuando la biorreacción es de orden cero y para cualquier valor del factor de efectividad, el patrón de contacto entre las fases gas y líquido en un BLE debe ser cocorriente. Cuando la conversión del sustrato es pequeña o cuando el factor de absorción también lo es, la dirección de los flujos de gas y líquido es irrelevante para determinar el tamaño del biorreactor.

El modelo desarrollado reproduce efectivamente datos experimentales de concentración del sustrato en las fases gas y líquido para procesos de remoción con

biorreacción de orden cero. En contraste con otros modelos, el desarrollado aquí no requiere de estimación o ajuste de parámetros, y los que utiliza se obtienen a partir de datos experimentales.