



Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Estudio de la dinámica de la separación de
un soluto en un sistema de emulsión doble

Tesis que presenta

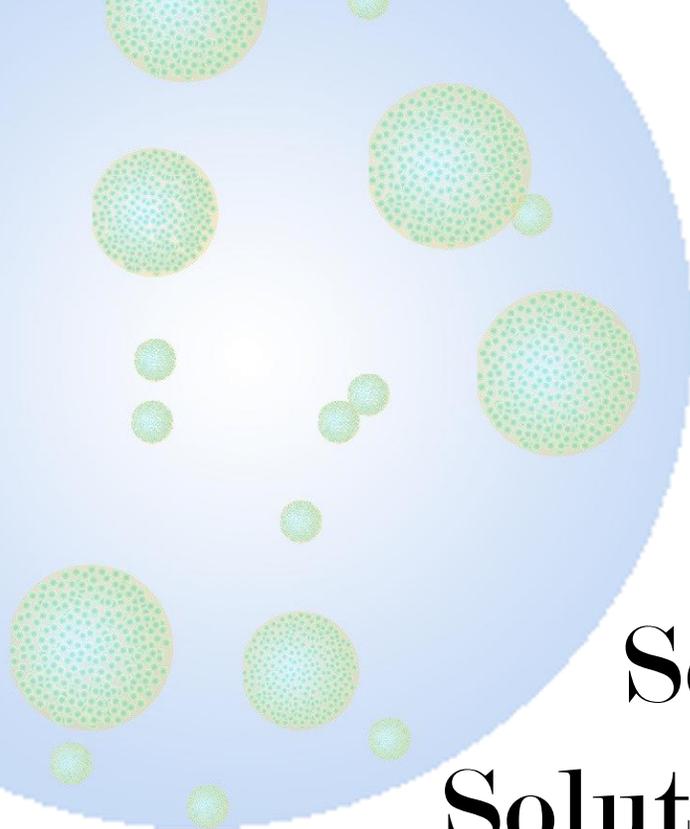
Abigail Cervantes De la Rosa

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias (en Ingeniería Química)

Asesor: Dr. Jesús Alberto Ocho Tapia

México, D. F. abril 2013



Estudio de la Dinámica de la Separación de un Soluto en un Sistema de Emulsión Doble

Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias

Presenta:
Abigail Cervantes De la Rosa

Director de tesis:
Dr Jesús Alberto Ochoa Tapia

Índice

Índice.....	i
Lista de figuras.....	iii
Lista de tablas.....	v
Resumen.....	vi
1 Introducción.....	1
1.1 Conceptos fundamentales de los procesos de separación con emulsiones dobles.....	1
1.2 Estado del arte en sistemas de separación con emulsiones dobles.....	3
1.3 Modelos matemáticos que describen procesos de separación con emulsiones dobles.....	4
2 Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos.....	8
2.1 Modelo matemático de dos regiones homogéneas.....	8
2.2 Hipótesis y objetivos.....	12
3 Modelos matemáticos para la descripción de la separación de un soluto en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque agitado por lotes.....	14
3.1 Descripción del sistema de estudio.....	16
3.2 Deducción de un modelo matemático completo.....	18
3.3 Deducción de modelos aproximados.....	25
3.4 Solución analítica de los modelos aproximados.....	31
3.5 Solución numérica del modelo matemático completo.....	32
4 Análisis y comparación de resultados.....	36
4.1 Análisis paramétrico basado en un caso real.....	36
4.2 Estudio de la dinámica de la separación del soluto A en el sistema de emulsión doble contenido en un tanque agitado.....	39
4.2.1 Concentración inicial de reactivo R en la fase- σ	44

4.2.2 Tamaño de la gota de emulsión.....	45
4.2.3 Proporción de fase- μ y fase- σ que conforman la región interna ω	48
4.2.4 Constante de distribución del soluto A entre las fase μ y σ	49
4.2.5 Permeabilidad efectiva incluyendo convección.....	50
4.2.6 Constante de equilibrio efectiva en la interregión $\eta\omega$	51
4.3 Comparación entre las soluciones de los modelos aproximados y los modelos completos lineal y no lineal.....	52
Conclusiones.....	58
Nomenclatura.....	61
Referencias.....	63
Apéndice A Estado del arte de los procesos de separación con Emulsiones Dobles..	67
Apéndice B Solución de los modelos aproximados.....	75
Apéndice C Solución numérica de los modelos completos.....	79
C. 1 Solución numérica del modelo completo lineal.....	79
C. 2 Solución numérica del modelo completo no lineal.....	87

Lista de figuras

Figura 1.1 Diagrama de un sistema de ED. (a) Partes de una ED, fase externa/fase membrana líquida/fase globular. (b) Comparación entre el diámetro de los glóbulos y las gotas de emulsión (fase globular + fase membrana líquida) en un sistema de ED.....	2
Figura 1.2 Esquema del transporte del soluto A a través de una ED.....	3
Figura 1.3 Modelo placa plan.....	6
Figura 1.4 Modelo esfera hueca.....	6
Figura 1.5 Modelo frente móvil.....	7
Figura 2.1 Diagrama de regiones ω y η en un sistema de ED idealizando que todas las gotas de emulsión tienen la misma forma y tamaño.....	10
Figura 3.1 Diferentes niveles de estudio que se pueden encontrar en sistema de ED.....	14
Figura 3.2 Metodología de promediado.....	15
Figura 3.3 Sistema de ED contenido en un tanque agitado. Volúmenes que delimitan el sistema.....	16
Figura 4.1 Estudio de la dinámica de la separación del soluto A en la región externa η . Evolución del porcentaje de separación del soluto A en la región externa η	41
Figura 4.2 (a) Perfil de concentración del soluto A en la gota de emulsión como función del tiempo.....	41
Figura 4.2 (b) Perfil de concentración del complejo B en la gota de emulsión como función del tiempo.....	42
Figura 4.2 (c) Perfil de concentración del reactivo R en la gota de emulsión como función del tiempo.....	42
Figura 4.3 Perfiles de concentración adimensionales promedio de A, B y R en la región interna ω	43
Figura 4.4. Efecto de la concentración inicial de reactivo R (NaOH) sobre la evolución del porcentaje de separación del soluto A en la región externa η como función del tiempo.....	44
Figura 4.5. Perfiles de concentración adimensionales promedio de A, B y R en la región interna ω utilizando una concentración inicial de 1M para el reactivo R.....	45
Figura 4.6. Efecto del radio de la gota de emulsión sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η	47

Figura 4.7.Efecto del radio de la gota de emulsión sobre la evolución del porcentaje de separación de A en la región η	47
Figura 4.8. Efecto de la fracción volumétrica $\varepsilon_{\mu\omega}$ sobre la evolución del porcentaje de separación del soluto A en la región η	49
Figura 4.9 Efecto del coeficiente de distribución de A en la fases μ y σ $K_{eq}^{\mu\sigma}$ sobre la evolución del porcentaje de separación de A en la región externa η	50
Figura 4.10 Efecto del coeficiente de permeabilidad efectiva y convección P_{eff} sobre la evolución del porcentajes de separación de A	51
Figura 4.11 Efecto del coeficiente de equilibrio efectivo $K_{eff}^{\eta\omega}$ sobre la evolución del porcentaje de separación de A en la región externa η	52
Figura 4.12 Dinámica de la separación de A en la región externa η obtenida con diferentes modelos matemáticos	53
Figura 4.13 Dinámica de la separación de A en la región externa η obtenida con diferentes modelos considerando transporte aumentado sólo por la reacción química reversible	54
Figura 4.14 Efecto del radio de la gota de emulsión sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η	55
Figura 4.15 (a) Efecto del coeficiente de equilibrio efectivo $K_{eff}^{\eta\omega}$ sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η	56
Figura 4.15 (b) Efecto de la fracción volumétrica $\varepsilon_{\mu\omega}$ sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η	56
Figura 4.15 (c) Efecto del coeficiente de distribución de A en las fases μ y σ , $K_{eq}^{\mu\sigma}$, sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η	57
Figura C.1 Diagrama de bloques para la solución del modelo completo lineal	86
Figura C.2 Diagrama de bloques para la solución del modelo completo no lineal	96

Lista de tablas

Tabla 1.1 Tipo de aplicación en procesos de separación con ED y país de origen.....	4
Tabla 1.2 Modelos matemáticos para la descripción de procesos de separación con ED.....	5
Tabla 3.1 Partes en la que esta dividida el área \mathcal{A}_n	20
Tabla 3.2 Números adimensionales.....	23
Tabla 3.3 Componentes de la malla computacional.....	33
Tabla 4.1 Sustancias que integran la ED del caso de estudio.....	36
Tabla 4.2 Difusividades moleculares de las sustancias involucradas en el caso de estudio.....	38
Tabla 4.3 Números adimensionales utilizados para el análisis de la separación de fenol mediante ED.....	39
Tabla 4.4 Números adimensionales Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ para diferentes configuraciones en el proceso de separación con ED.....	45
Tabla 4.5 Números adimensionales para diferentes configuraciones en el proceso de separación con ED.....	48
Tabla A.1 Procesos de separación con emulsiones dobles.....	68

Resumen

En esta tesis se presenta el estudio de la dinámica de la separación de un soluto de interés en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque por lotes con agitación, a través de la deducción y solución de 4 modelos matemáticos. Estos modelos están basados en ecuaciones de medio efectivo obtenidas con el método del promedio volumétrico; para su estudio se dividen en modelos con solución numérica y modelos aproximados con solución analítica. Para el análisis de dichas soluciones se tomó como caso de estudio la separación de fenol de una disolución acuosa, encontrando, a través de la comparación entre los resultados de cada modelo, que, al incluir en modelos aproximados el cálculo de las desviaciones de las concentraciones promedio se obtienen soluciones sencillas que reproducen en buena medida la dinámica de separación.

Lo anterior se desarrolla a lo largo de cinco capítulos; en el capítulo uno se encuentra la introducción a los procesos de separación con emulsiones dobles y a continuación, en el capítulo dos, se establecen la hipótesis y objetivos de este trabajo. En los capítulos tres y cuatro se presentan el desarrollo y solución de los modelos matemáticos así como el análisis de los resultados a través del caso de estudio. Finalmente en el capítulo cinco, a partir del análisis de los resultados obtenidos, se desarrollan las conclusiones y perspectivas de trabajo futuro.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Conceptos fundamentales de los procesos de separación con emulsiones dobles

Se denominan membranas líquidas a los líquidos que tienen la función de ser barreras permeables o semipermeables entre dos fases. Por lo tanto, las membranas líquidas son inmiscibles entre las dos fases que pueden ser líquidos o gases. Cuando uno o algunos de los componentes de una mezcla pasan de una fase a otra a través de una membrana líquida, se dice que se llevó a cabo un proceso de separación con membrana líquida [1].

Las membranas líquidas pueden estar soportadas, inmovilizadas o en forma de emulsión. Estas últimas llamadas emulsiones dobles (ED) están formadas por 3 fases líquidas, la *fase interna o globular* que se emulsiona con la *fase membrana líquida* para formar gotas de emulsión que a su vez se dispersan, mediante agitación, en una *fase externa o continua* (Figura 1.1a). En general, los glóbulos de la fase interna tienen diámetros alrededor de 1-10 μ m y las gotas de emulsión diámetros entre 0.1-2 mm, es decir, existe disparidad en las escalas de longitud que caracterizan a cada fase (Figura 1.1b) [2]. Habitualmente se encuentran ED del tipo Fase Acuosa/Fase Orgánica/Fase Acuosa (A/O/A), Fase Orgánica/Fase Acuosa/Fase Orgánica (O/A/O) y en teoría podría haber configuraciones como Fase Acuosa/Fase Orgánica/Fase Orgánica (A/O/O), siempre y cuando las fases orgánicas sean inmiscibles entre sí, y Fase Acuosa/Fase Orgánica/Fase Sólida, sin embargo de estas dos últimas configuraciones no se cuenta con información de que se hayan llevado a cabo experimentalmente [3]. Cabe señalar que en la mayoría de los casos las ED contienen en la fase membrana líquida tensoactivos y aditivos particulares, los cuales mantienen la estabilidad de dicho sistema.

Los procesos de separación con ED se utilizaron por primera vez en 1968, cuando Norman N. Li [4] propuso un proceso de separación alternativo, que era más barato y con una alta selectividad, comparado con procesos de separación convencionales como la destilación, extracción, destilación azeotrópica. El proceso que Li propone, consiste en separar mezclas de hidrocarburos con propiedades físicas y químicas similares mediante el uso de ED. Uno de los tantos casos que este autor planteó [4, 5, 6] fue la separación de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafínicos, donde la mezcla a separar se emulsiona con una fase acuosa y tensoactivos, que constituyen la membrana líquida, para formar burbujas de emulsión que se dispersan en un disolvente orgánico. Los hidrocarburos se transportan a diferentes velocidades a través de la membrana debido a las diferencias de solubilidad y difusividad molecular entre ellos. De esta manera es posible separar a las parafinas, que se mezclan con el disolvente, de los hidrocarburos aromáticos que quedan atrapados en las gotas de emulsión. Posteriormente, en 1975, Matulevicius y Li [7, 8] propusieron una modificación a los procesos de separación con ED que consistía en maximizar el transporte del o los componentes a separar a través de la membrana líquida mediante reacciones químicas.

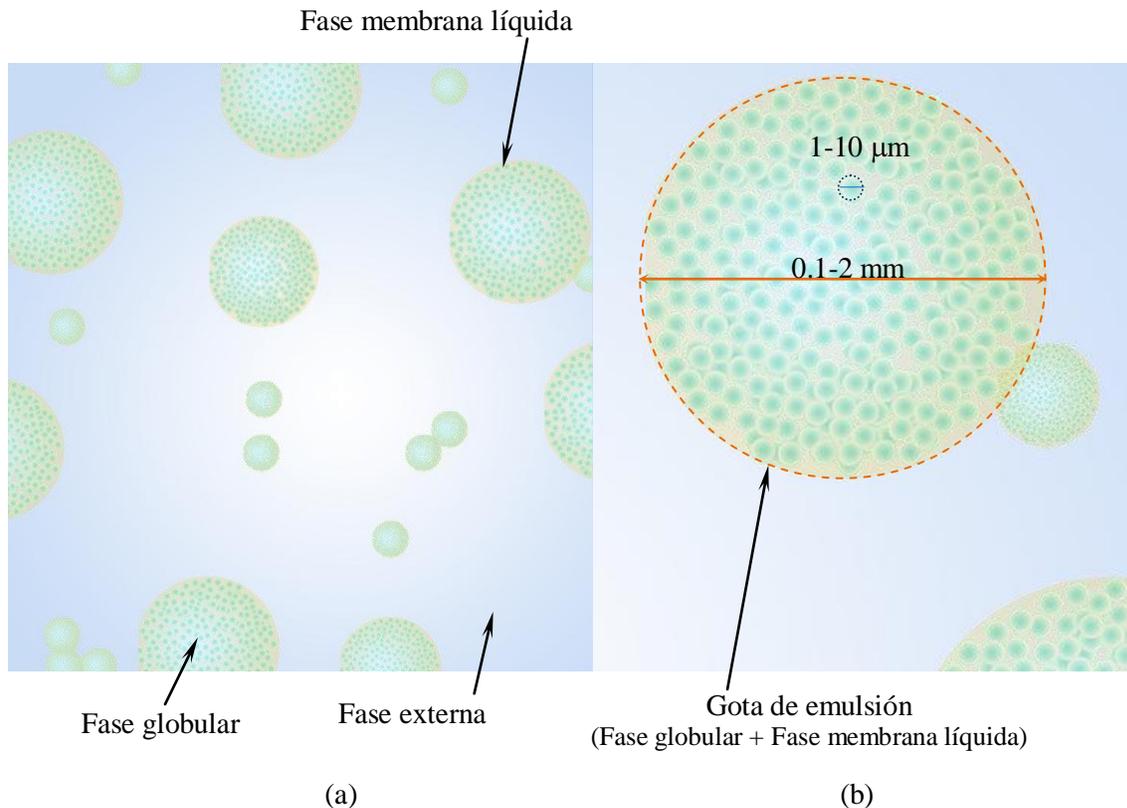


Figura 1. 1 Diagrama de un sistema de ED. (a) Partes de una ED, fase externa/fase membrana líquida/fase globular. (b) Comparación entre el diámetro de los glóbulos y las gotas de emulsión (fase globular + fase membrana líquida) en un sistema de ED

Es importante resaltar que después de su descubrimiento y hasta la actualidad, ha surgido una gran variedad de estudios donde se utilizan procesos de separación con ED para separar mezclas de sustancias inorgánicas, orgánicas, en la recuperación de iones metálicos, minerales y componentes bioquímicos, también para separar sustancias ácidas, básicas e hidrocarburos de aguas residuales. Las principales ventajas que se atribuyen a estos procesos de separación son su alta selectividad, mayor área interfasial, alta eficiencia. Sin embargo existen desventajas ya que en ocasiones es difícil mantener la estabilidad de las emulsiones dobles [1, 9,10]

Ahora bien, los mecanismos para la transferencia de masa de un soluto en un sistema de ED quedan establecidos desde finales de los años sesentas y principios de los setentas del siglo pasado y son ampliamente utilizados en los procesos de separación con ED. Dichos mecanismos pueden clasificarse de la siguiente manera [1, 10]:

- Mecanismo simple.** Si el soluto a separar (A), es soluble en la fase membrana y su difusividad a través de la membrana es relativamente rápida, entonces el proceso de separación en la ED será debido a la solubilidad y al transporte difusivo del soluto desde la fase externa hasta la fase globular, o viceversa, a través de la membrana líquida. En el

mecanismo simple, se establecen los fenómenos termodinámicos y de transporte que determinan el funcionamiento básico de todos los procesos de separación con ED [5,6]

- b) Mecanismo aumentado por reacción química. El objetivo de este mecanismo es maximizar el transporte del soluto de interés a lo largo de la ED mediante reacciones químicas. Este mecanismo se clasifica en dos tipos:

Tipo I: En la fase globular se incorpora un reactivo (R) que al reaccionar irreversiblemente con el soluto de interés (A) genera un producto (P) que tiene la particularidad de ser soluble sólo en la fase globular, con esto el transporte del soluto de interés A se ve aumentado. La reacción usada para representar este fenómeno es $A + R \rightarrow P$. Este tipo de mecanismo se encuentra en la extracción de sustancias ácidas o básicas de aguas residuales [11].

Tipo II: En este caso, se agrega en la fase membrana líquida un reactivo o acarreador (C) que reacciona reversiblemente con el soluto de interés A formando un producto o complejo (AC) que se difunde a lo largo de la membrana facilitando el transporte del soluto A desde la interfase *fase externa/fase membrana líquida* hasta la interfase *fase membrana líquida/fase globular*. La reacción que se propone es $A + C \rightleftharpoons AC$. Un claro ejemplo del uso de este mecanismo se observa en la recuperación de diferentes iones metálicos. [12, 13]

En la figura 1.2 se presenta un esquema de los diferentes mecanismos mencionados. Es necesario señalar que la mayoría de los procesos de separación con ED están basados en el mecanismo aumentado por reacción química ya sea del tipo I o tipo II, sin embargo son pocos los ejemplos en los que se llevan a cabo el transporte del soluto de interés mediante el mecanismo aumentado por reacción química tipo I y tipo II al mismo tiempo.

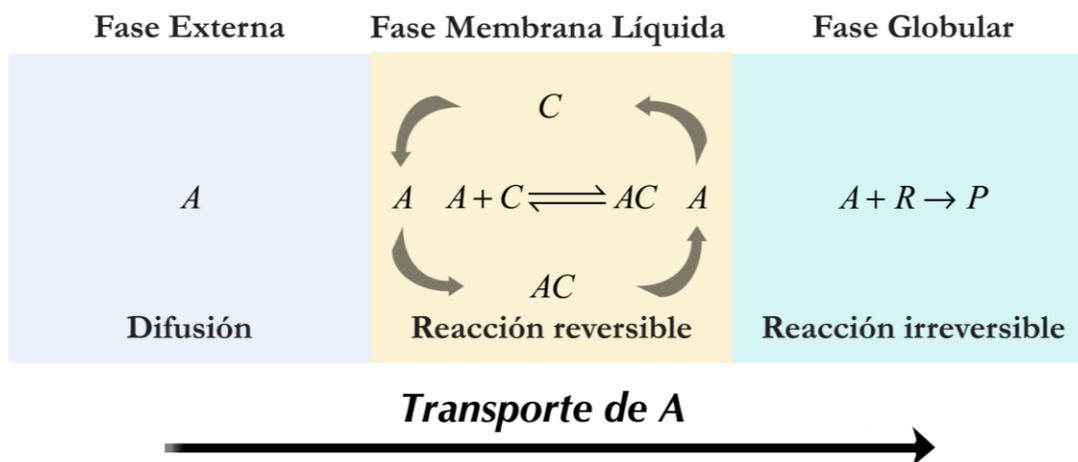


Figura 1. 2 Esquema del transporte del soluto A a través de una ED

1.2 Estado de la investigación en sistemas de separación con emulsiones dobles

Los procesos de separación mediante ED son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales, remoción de iones metálicos, remoción de materiales radioactivos o desechos nucleares, así como en procesos bioquímicos [14]-[52]. La mayoría de estos procesos se han estudiado a nivel laboratorio, siendo pocos los casos donde se aplican a nivel planta piloto o comercialmente para remoción de iones metálicos como cobre, cadmio y zinc o en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fenol [10]. En el Apéndice A se enlista una gran variedad de procesos especificando las fases que conforman a cada sistema, los mecanismo por los que se lleva a cabo el proceso de separación propuesto, así como el país y año en el que se realizó la investigación.

Los países con mayor participación en los procesos de separación con ED son India, China, Argelia en la Tabla 1.1 se presenta algunos de las más recientes aplicaciones que existen a nivel mundial, desde 2003 hasta la fecha, en el campo de los procesos de separación con emulsiones dobles.

Tabla 1.1 Tipo de aplicación en procesos de separación con ED y país de origen

Tipo de Aplicación	País	Referencias
Remoción de fenol y sus derivados	Argelia, Malasia, India	[38], [49], [50]
Remoción de benceno y sus derivados	India, Portugal, Turquía, Irán, Corea del Sur, Alemania, China	[16], [28], [29], [32], [34], [35], [51]
Remoción de iones metálicos	Alemania, Argelia, Portugal, India, Chile, Turquía, Francia, India, Malasia, Indonesia, Irán, Egipto	[19], [21], [22], [23], [24], [26], [27], [33], [36], [37], [39], [40], [43], [44], [45], [46], [47], [52]
Remoción de materiales radiactivos o desechos nucleares	India	[30]
Procesos biológicos	México	[14]
Remoción de ácidos	República de Corea, Portugal, Turquía, Chile, Reino Unido	[15], [17],[20], [31],[42],[48]
Remoción colorantes	India, Argelia	[18], [41]

1.3 Modelos matemáticos que describen procesos de separación con emulsiones dobles

Desde 1974 comenzaron a surgir modelos matemáticos que describen procesos de separación con emulsiones dobles y a lo largo de los años la comprensión y la forma de analizar este problema ha ido cambiando tal que existen modelos planteados de manera intuitiva hasta modelos efectivos planteados de manera rigurosa donde se hace uso de métodos de escalamiento. Generalmente en los modelos más sencillos sólo se estudia el transporte del soluto A desde la fase γ hasta la fase σ por difusión y sólo un mecanismo de reacción. En la Tabla 1.2 se muestran alguno de estos modelos.

Tabla 1.2 Modelos matemáticos para la descripción de procesos de separación con ED

Año y referencia	Consideraciones	Tipo de solución
1974 [53]	<p>La totalidad de la fase globular colapsa en una sola gota en la cual se encuentra un reactivo R, el cual reacciona instantáneamente con el reactivo A.</p> <p>El transporte del soluto A se considera sólo a través de la fase membrana líquida, placa plana, la cual tiene un espesor constante. Además dicho transporte ocurre gracias al gradiente de concentración del soluto A entre las interfases <i>fase externa/fase membrana líquida</i> y <i>fase membrana líquida/fase globular</i>. Se establece una constante de permeabilidad efectiva. Figura 1.3</p>	Analítica
1977, 1987 [54], [55]	<p>La totalidad de la fase globular colapsa en una sola gota y sólo existe reacción reversible que se considera muy rápida por lo que la difusión en la fase membrana líquida es la única resistencia a la transferencia de masa.</p>	Analítica y numérica
1975, 1984 [7], [56]	<p>La fase externa está bien mezclada</p> <p>Transporte de masa está restringido a la fase membrana líquida de espesor constante, se considera que fase globular se aglomeran en una sola gota. Geometría esférica en las gotas de emulsión.</p> <p>Reacción irreversible instantánea por lo tanto la concentración de A es cero en la fase globular. Figura 1.4</p>	Analítica y numérica
1982, 1993 [2], [57]	<p>La totalidad de la fase globular colapsa en una sola gota en la cual se encuentra un reactivo R, el cual reacciona instantáneamente con el reactivo A. Frente de reacción móvil que avanza de la superficie de la membrana líquida hacia el centro de la misma conforme se va consumiendo el reactivo R. Figura 1.5</p>	Numérica

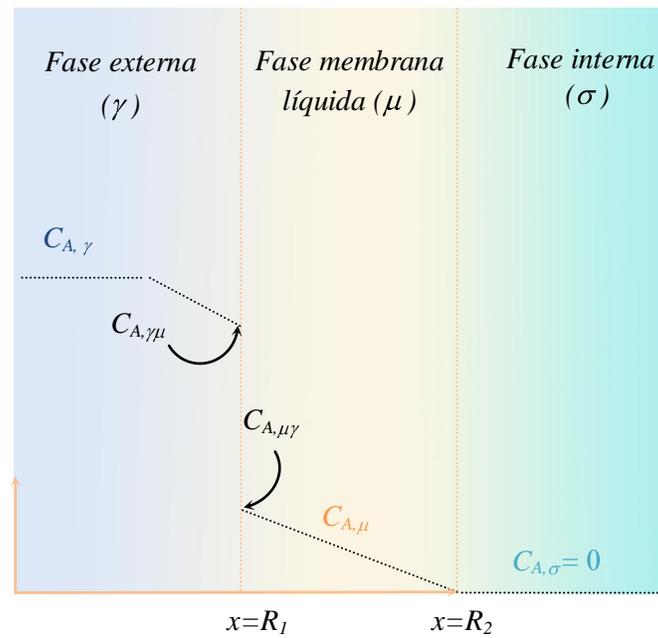


Figura 1. 3 Modelo de placa plana [53]

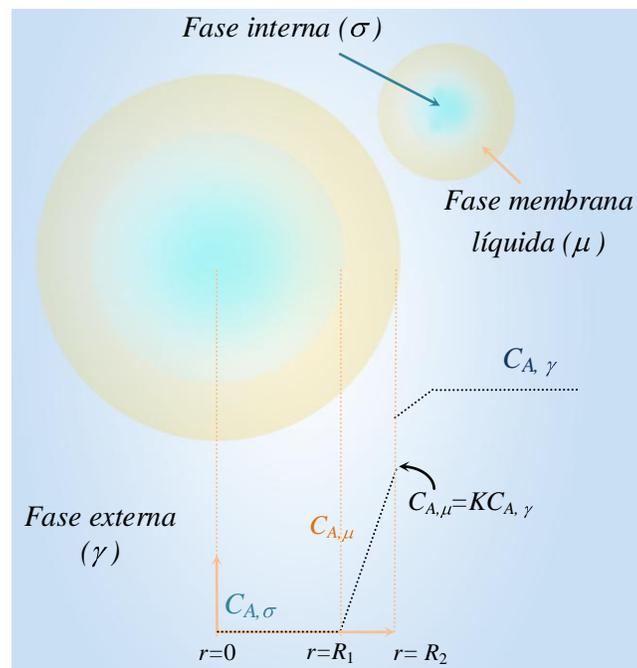


Figura 1. 4 Modelo de esfera hueca [7]

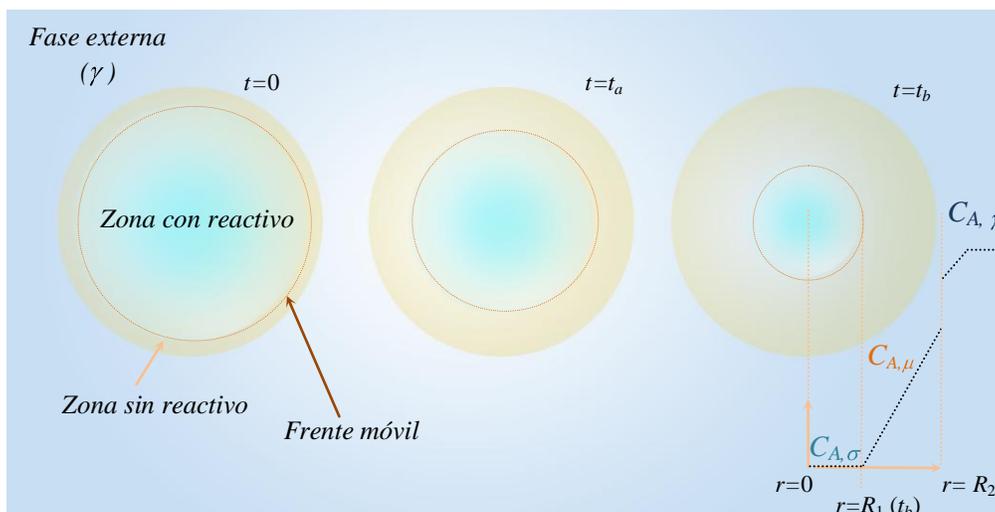


Figura 1. 5 Modelo de frente móvil [2]

Los modelos referidos anteriormente están basados en consideraciones intuitivas y todos consideran concentraciones promedio, sin embargo, no se presenta una clara definición de estas concentraciones ni explícitamente la relación entre las cantidades promedio y las cantidades puntuales. De hecho, se llegan a acoplar cantidades promedio con cantidades puntuales sin tomar en cuenta la disparidad en las escalas de longitud. Tampoco consideran la predicción de los coeficientes efectivos y no se considera el transporte del reactivo R o el complejo B ya que consideran que las reacciones que los involucran son muy rápidas.

Por otra parte Morales-Zarate y col. en 2008 [58] consideraron que las emulsiones dobles al ser sistemas multifásicos, donde la principal característica geométrica es la disparidad en las escalas de longitud, podían ser descritos en términos de ecuaciones de medio efectivo por lo que presentaron un modelamiento matemático del proceso de difusión y reacción en un sistema de emulsión doble en términos de ecuaciones promedio y derivaron condiciones de salto para la interregión $\eta\omega$. En el siguiente capítulo se aborda más a detalle este modelo que es el modelo del que se partirá para la elaboración del proyecto de investigación presentado en esta tesis.

Capítulo 2

Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos

2.1 Modelo de dos regiones homogéneas

En la actualidad se cuenta con una gran variedad de modelos matemáticos que tienen la finalidad de predecir procesos de separación con ED, cada uno de estos modelos está basado en suposiciones que ayudan a simplificar dicho problema pues resolverlo rigurosamente puede resultar muy complicado. El presente trabajo está basado en el modelo de medio efectivo propuesto por Morales-Zárate en 2008 [58,59], para ello definió las ecuaciones puntuales que describen a nivel microscópico la separación del soluto A a través de un sistema de ED considerando mecanismo aumentado por reacción química tipo I y II además de:

- Hipótesis del continuo
- Solución diluida
- Fluido newtoniano e incompresible
- El sistema está constituido por un lecho fijo de burbujas rígidas de emulsión, es decir gotas rígidas de la fase membrana líquida con gotas también rígidas de la fase globular
- El reactivo acarreador C y el complejo AB , que para fines de nomenclatura se nombrará como B , están restringidos a la fase membrana líquida.
- El reactivo acarreador se encuentra en altas concentraciones por lo que en la fase membrana líquida se propone la reacción reversible con cinética de seudoprimer orden $A \rightleftharpoons B$
- El reactivo R y el producto P involucrados en la reacción irreversible $A + R \rightarrow P$, están restringidos a esta fase interna.

De esta manera el autor [53,54] presentó las siguientes ecuaciones puntuales:

Fase externa (fase- γ):

$$\frac{\partial C_{A\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} \quad (2.1)$$

Fase membrana líquida (fase- μ):

$$\frac{\partial C_{A\mu}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \cdot \nabla C_{A\mu} - R_{\mu} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial C_{B\mu}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathcal{D}_{B\mu} \cdot \nabla C_{B\mu} + R_{\mu} \quad (2.3)$$

Fase interna (fase- σ):

$$\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \cdot \nabla C_{A\sigma} - R_{\sigma} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial C_{R\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathcal{D}_{R\sigma} \cdot \nabla C_{R\sigma} - R_{\sigma} \quad (2.5)$$

Las cinéticas para las fases μ y σ son:

$$R_\mu = k_\mu \left(C_{A\mu} - \frac{1}{K_\mu} C_{B\mu} \right) \quad (2.6)$$

$$R_\sigma = k_\sigma C_{A\sigma} C_{R\sigma} \quad (2.7)$$

Las condiciones de frontera a las que están sujetas las ecuaciones (2.1)-(2.5) son las siguientes:

Interfase $\gamma\mu$:

$$-\mathbf{n}_{\mu\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \nabla C_{A\mu} = -\mathbf{n}_{\mu\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} \quad (2.8)$$

$$-\mathbf{n}_{\mu\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} = P_{\gamma\mu} C_{A\gamma} - K_{eq}^{\mu\gamma} C_{A\mu} \quad (2.9)$$

$$-\mathbf{n}_{\mu\gamma} \cdot \mathcal{D}_{B\mu} \nabla C_{B\mu} = 0 \quad (2.10)$$

Interfase $\sigma\mu$:

$$-\mathbf{n}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \nabla C_{A\mu} = -\mathbf{n}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma} \quad (2.11)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\mu} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma} = P_{\sigma\mu} C_{A\sigma} - K_{eq}^{\mu\sigma} C_{A\mu} \quad (2.12)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\mu} \cdot \mathcal{D}_{R\sigma} \nabla C_{R\sigma} = 0 \quad (2.13)$$

$$-\mathbf{n}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{B\mu} \nabla C_{B\mu} = 0 \quad (2.14)$$

Las condiciones de frontera (2.9) y (2.12) fueron derivadas basándose en las condiciones de salto de masa propuestas por Whitaker 1992 [60]. Los coeficientes $P_{\gamma\mu}$, $P_{\sigma\mu}$, $K_{eq}^{\mu\gamma}$, $K_{eq}^{\mu\sigma}$ son funciones de las constantes de equilibrio locales, los dos primeros representan las permeabilidades de las interfaces $\gamma\mu$ y $\sigma\mu$ y los 2 últimos son las constantes de distribución del soluto A entre las fases indicadas por los subíndices. Los vectores normales unitarios a las interfaces $\gamma\mu$ y $\sigma\mu$ dirigidos desde la fase γ a la fase μ y desde la fase σ a la fase μ respectivamente, están representados por $\mathbf{n}_{\mu\gamma}$ y $\mathbf{n}_{\mu\sigma}$

Después de establecer el problema microscópico, Morales-Zárate derivó, empleando el Método del Promedio Volumétrico (MPV) [61], un modelo macroscópico que describe el proceso de reacción y difusión del soluto A desde la **región homogénea** η , constituida por la fase- γ , hasta la **región homogénea** ω formada por la fase- μ y la fase- σ (Figura 1.3). Dicho modelo es un modelo generalizado de una ecuación para descripción de sistema de ED en cualquier punto de las regiones homogéneas, ya que está fundamentado en el principio de equilibrio local másico el cual supone que una sola concentración puede caracterizar a las regiones homogéneas η y ω :

$$C_A = \varepsilon_\mu \langle C_{A\mu} \rangle^\mu + \frac{\varepsilon_\sigma}{K_{eq}^{\mu\sigma}} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{\varepsilon_\gamma}{K_{eq}^{\mu\gamma}} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (2.15)$$

La concentración definida por (2.15) es la concentración promedio global del soluto A y es válida en cualquier punto del sistema de ED, en ella están contenidas las concentraciones intrínsecas

promedio del soluto A en las fases μ , σ y γ $\langle C_{A\mu} \rangle^\mu, \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma, \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma$ ponderadas por las fracciones volumétricas,

$$\varepsilon_j = \frac{V_j}{V}, \quad j = \mu, \sigma, \gamma, \quad (2.16)$$

que se expresan como la razón del volumen de cada fase (V_j) entre el volumen promedio (V) que incluye a las 3 fases, tal que:

$$V = V_\gamma + V_\mu + V_\sigma \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_\gamma + \varepsilon_\mu + \varepsilon_\sigma = 1 \quad (2.18)$$

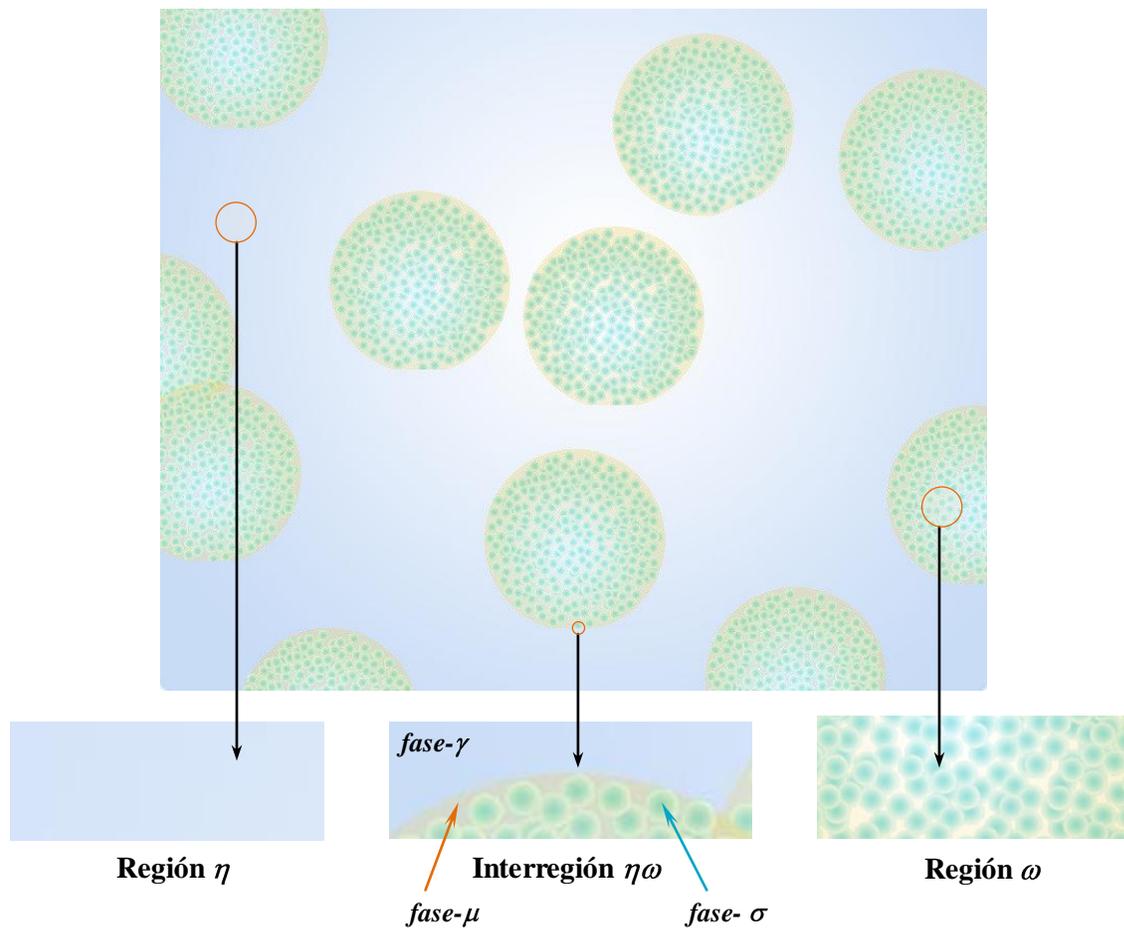


Figura 2. 1 Diagrama de regiones ω y η en un sistema de ED idealizando que todas las gotas de emulsión tienen la misma forma y tamaño

Para obtener la ecuación de medio efectivo de A en la región externa η , la expresión (2.15), se reduce a:

$$C_{A \eta} = \frac{\varepsilon_\gamma}{K_{eq}^{\mu\gamma}} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma, \quad (2.19)$$

esto como consecuencia de que la región fluida η está constituida sólo por la fase externa γ , por lo que las fracciones volumétricas de las fases μ y σ son cero, finalmente la ecuación para A en η es :

$$\underbrace{\frac{\partial C_{A \eta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación de } A} = \underbrace{\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A \eta}}_{\text{Transporte difusivo de } A} \quad (2.20)$$

Po otra parte, en la región interna ω , sólo están presentes las fases μ y σ por lo que la fracción volumétrica de la fase- γ es cero y la concentración global promedio de A se reduce a:

$$C_{A \omega} = \varepsilon_\mu \langle C_{A\mu} \rangle^\mu + \frac{\varepsilon_\sigma}{K_{eq}^{\mu\sigma}} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad (2.21)$$

Y con ello la ecuación efectiva de A en ω se define como:

$$\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{eq}^{\mu\sigma} \underbrace{\frac{\partial C_{A \omega}}{\partial t}}_{\text{Acumulación de } A} = \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{D}_{A\omega} \cdot \nabla C_{A \omega}}_{\text{Transporte difusivo de } A} - \underbrace{\langle R \rangle_\omega}_{\text{Transporte aumentado por reacciones químicas}} \quad (2.22)$$

Donde $\langle R \rangle_\omega$ es el término efectivo de la velocidad de reacción en la región ω y se representa por:

$$\langle R \rangle_\omega = \underbrace{\varepsilon_{\mu\omega} k_\mu \left(C_{A \omega} - \frac{\langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu}{K_\mu} \right)}_{\text{Reacción reversible en la fase } \mu} + \underbrace{\varepsilon_{\sigma\omega} k_\sigma K_{eq}^{\mu\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma C_{A \omega}}_{\text{Reacción irreversible en la fase } \sigma} \quad (2.23)$$

Las constantes de velocidad de reacción en la fase μ y σ están representadas por k_μ y k_σ respectivamente y K_μ se define como la constante de equilibrio químico en la fase μ . Las fracciones volumétrica que se observan en (2.22) y (2.23) son las mismas que se definieron en (2.16) solamente que se incluye el subíndice de la región homogénea que representan.

Una vez establecidas las ecuaciones de medio efectivo de A válidas en cualquier punto del sistema excepto en la interregión $\eta\omega$ puesto que las restricciones en las escalas de longitud no se satisfacen, el autor derivó condiciones de frontera que permitieran acoplar las ecuaciones promedio para las regiones homogéneas (2.20) y (2.22):

$$\underbrace{-\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla C_{A \eta} \Big|_{r=R_p}}_{\text{Continuidad del flux}} = -\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_{A\omega} \cdot \nabla C_{A \omega} \Big|_{r=R_p} \quad (2.24)$$

$$\underbrace{-\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathbf{D}_{A\omega} \cdot \nabla C_{A \omega} \Big|_{r=R_p}}_{\text{Flux difusivo de } A \text{ en la inter-región}} = P_{\text{eff}}^\eta \underbrace{\left(C_{A \eta} \Big|_{r=R_p} - K_{\text{eff}}^{\eta\omega} C_{A \omega} \Big|_{r=R_p} \right)}_{\text{Diferencia de concentraciones}} \quad (2.25)$$

En las ecuaciones anteriores, están involucrados la difusividad molecular de A en la fase γ ($\mathcal{D}_{A\gamma}$), el tensor de difusividad efectiva de A en la región ω ($\mathbf{D}_{A\omega}$), el coeficiente de permeabilidad efectiva para la región η P_{eff}^η y el coeficiente efectivo de equilibrio para la inter-región $\eta\omega$

$$K_{\text{eff}}^{\eta\omega} = P_{\text{eff}}^\eta / P_{\text{eff}}^\omega .$$

Se puede apreciar en (2.22) y (2.23), que es necesario conocer las ecuaciones de transporte efectivo para el producto B y el reactivo R involucrados en las reacciones químicas que se llevan a cabo en la región ω . Dichas ecuaciones se presentan a continuación:

$$\varepsilon_{\mu\omega} \frac{\partial \langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\varepsilon_{\mu\omega} \mathbf{D}_{B\omega} \cdot \nabla \langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu \right] + \varepsilon_{\mu\omega} k_\mu \left(C_{A\omega} - \frac{\langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu}{K_\mu} \right) \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_{\sigma\omega} \frac{\partial \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\varepsilon_{\sigma\omega} \mathbf{D}_{R\omega} \cdot \nabla \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma \right] - \varepsilon_{\sigma\omega} k_\sigma K_{eq}^{\mu\sigma} C_{A\omega} \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma \quad (2.27)$$

Finalmente, las ecuaciones anteriores están sujetas a las condiciones de frontera (2.28) y (2.29) que indican que B y R son impermeables a la región η :

$$-\mathbf{n}_{\mu\sigma} \cdot D_{B\omega} \nabla \langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu = 0 \quad (2.28)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\mu} \cdot D_{R\omega} \nabla \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma = 0 \quad (2.29)$$

Las ecuaciones promedio anteriores, describen el proceso de transporte de masa y reacción en un sistema de ED en términos de concentraciones promedio y parámetros efectivos. La deducción de este modelos fue rigurosa lo cual es un gran aporte a la investigación en esta área ya que permite conocer de forma más precisa cuáles son los fenómenos físicos que ocurren en la separaciones con ED y cómo afectan las distintas propiedades de las fases al comportamiento general de este tipo de sistemas.

2.2 Hipótesis y Objetivos

Un modelo matemático *aproximado*, basado en las ecuaciones del modelo efectivo de dos regiones homogéneas, puede describir de manera general la dinámica de la separación de un soluto de interés en un sistema de ED contenido en un tanque por lotes con agitación.

Objetivo general

Deducir, resolver y validar un modelo matemático *aproximado* que considere los aspectos fundamentales de la separación de un soluto en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque por lotes con agitación. Se busca que dicho modelo tenga solución analítica

Objetivos particulares

- a) Deducción y solución numérica de un modelo matemático para la descripción de la dinámica de la separación del soluto A en un sistema de ED contenido en un tanque agitado, considerando transporte aumentado por reacción química irreversible en la fase globular (reacción tipo I) y reacción reversible en la fase membrana líquida (reacción tipo II)
- b) Deducción y solución numérica de un modelo matemático para descripción de la dinámica de la separación del soluto A en un sistema de ED contenido en un tanque agitado que incluya transporte aumentado por reacción química del tipo I y II y suponiendo que el reactivo R , involucrado en la reacción química tipo I, está en mucho mayor concentración que el soluto A .
- c) Deducción y solución analítica de un modelo aproximado para la descripción de la dinámica de la separación del soluto A en un sistema de ED contenido en un tanque agitado que incluya transporte aumentado por reacción química.
- d) Comparación de las soluciones de los modelos matemáticos completos y aproximados y de esta manera identificar cuáles son las condiciones a las que cada modelo es válido
- e) Analizar las similitudes que existen entre los distintos modelos presentados para el estudio de las ED y el modelo basado en las ecuaciones de medio efectivo utilizando el método de promedio volumétrico.

Capítulo 3

Modelos matemáticos para la descripción de la separación de un soluto en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque agitado

Este capítulo está enfocado en la deducción y solución de la ecuación de diseño de un tanque por lotes con agitación, donde ocurre la separación del soluto A presente en un sistema de ED. Para comprender con claridad cómo se aborda este problema, es conveniente hablar de las diferentes escalas de longitud que podemos observar en sistemas multifásicos como lo son las ED. En la Figura 3.1 se muestran tres niveles de estudio u observación que varían según la escala de longitud a la que son analizados los fenómenos de transporte y reacción que ocurren en un sistema de ED. En el nivel I, en donde los fenómenos involucrados pueden ser descritos con las ecuaciones puntuales de transporte (2.1)-(2.14), encontramos información de cómo se comporta el sistema según las propiedades de las fases, posteriormente el nivel II detalla al sistema de ED en términos de dos regiones homogéneas donde la información sobre el sistema está basada en propiedades de medio efectivo como se estableció en las ecuaciones (2.20), (2.22)-(2.29). Finalmente el nivel III define al sistema de estudio en función de las propiedades efectivas, la geometría del contenedor y las condiciones de operación a las se lleva a cabo el proceso de separación. Ahora bien, aunque el objetivo de esta tesis es el análisis del sistema en el nivel macroscópico III es indispensable entender que cada uno de los niveles de estudio está influenciado por los procesos y las propiedades de los otros niveles, es decir, la información sobre las fases y los fenómenos que ocurren en ellas está incorporada de alguna manera en el planteamiento macroscópico.

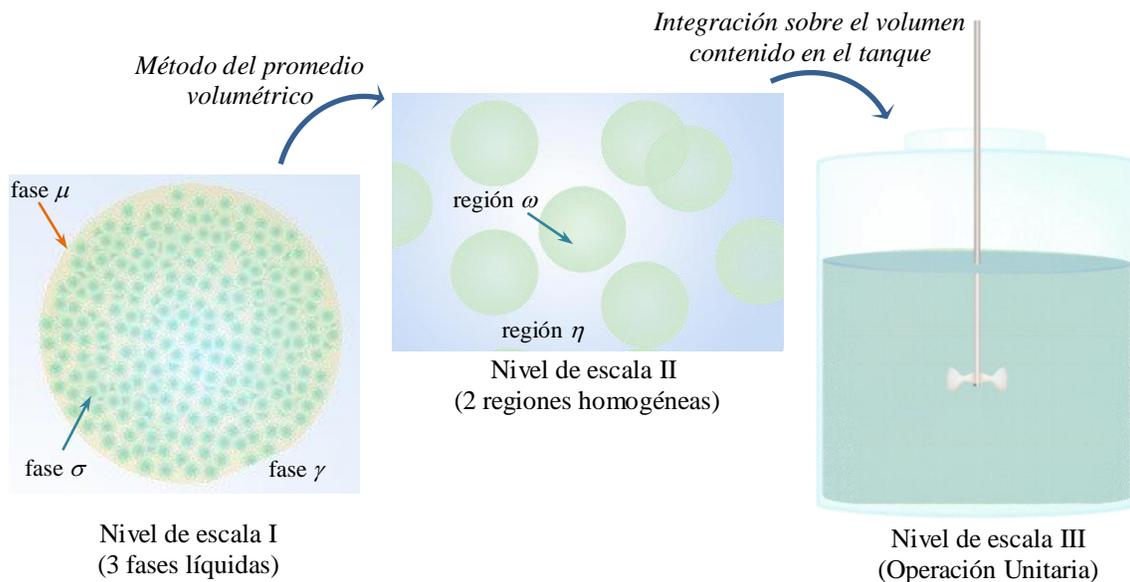


Figura 3.1 Diferentes niveles de estudio que se pueden encontrar en un sistema de ED

Diferentes modelos matemáticos pueden deducirse y utilizarse en la predicción de procesos de separación con ED, dependiendo de las suposiciones y restricciones que se establecen en cada

modelo se obtienen diferentes grados de descripción del proceso real; la elección del modelo y el nivel de escala al que se estudia está en función de la información que se necesita conocer. Por ejemplo, un modelo matemático que utiliza ecuaciones puntuales, es decir que se estudia en el nivel de escala I, puede ofrecer información detallada de lo que pasa en un sistema de ED sin embargo resolver este modelo sería muy complicado y generalmente no toda la información recopilada sería utilizada ya que sólo cierta información tiene un valor práctico. Por otra parte el modelo basado en ecuaciones promedio, nivel escala II, es menos detallado y simplifica la descripción del proceso real pero ofrece información suficiente para conocer el comportamiento del sistema. Finalmente el nivel escala III nos da la información necesaria para el diseño de un tanque agitado donde es de interés conocer el comportamiento global del proceso de separación no el detalle de lo que sucede. Ahora bien, para obtener modelos efectivos existen diferentes metodologías de promediado y escalamiento, se ha mencionado el método del promedio volumétrico [61] y existen otros como el método de homogeneización [62]. En este trabajo se utilizan dos promediados; el primero permite obtener la ecuación de diseño del tanque agitado, es decir un modelo matemático basado en el nivel de escala III; a lo largo del presente trabajo nos referiremos a éste como modelo completo. El segundo promediado permite obtener modelos aproximados que son menos detallados que el modelo completo pero su solución es mucho más sencilla. A continuación en la Figura 3.2, se presenta de forma general el procedimiento de promediado que se utilizará en este capítulo para obtener el modelo completo y dos modelos aproximados. En primer lugar se utilizará la variable U para representar a una concentración promedio local que puede ser de la región η u ω , dependiendo de qué modelo se esté deduciendo, esta concentración local promedio depende del tiempo y la geometría del sistema; posteriormente se define una concentración promedio integrando a la variable U sobre el volumen de la región que representa y dividiendo el termino entre este mismo volumen. Una vez definida la concentración promedio se aplica el operador de promediado a la ecuación de transporte de U y así obtener un modelo en términos de concentraciones promedio y concentraciones promedio locales; finalmente para obtener un modelo en función sólo de concentraciones promedio es necesario hacer una suposición más que permita igualar la concentración local promedio a la concentración promedio o en incluir el cálculo de las desviaciones de la concentración promedio en estado cuasiestacionario.

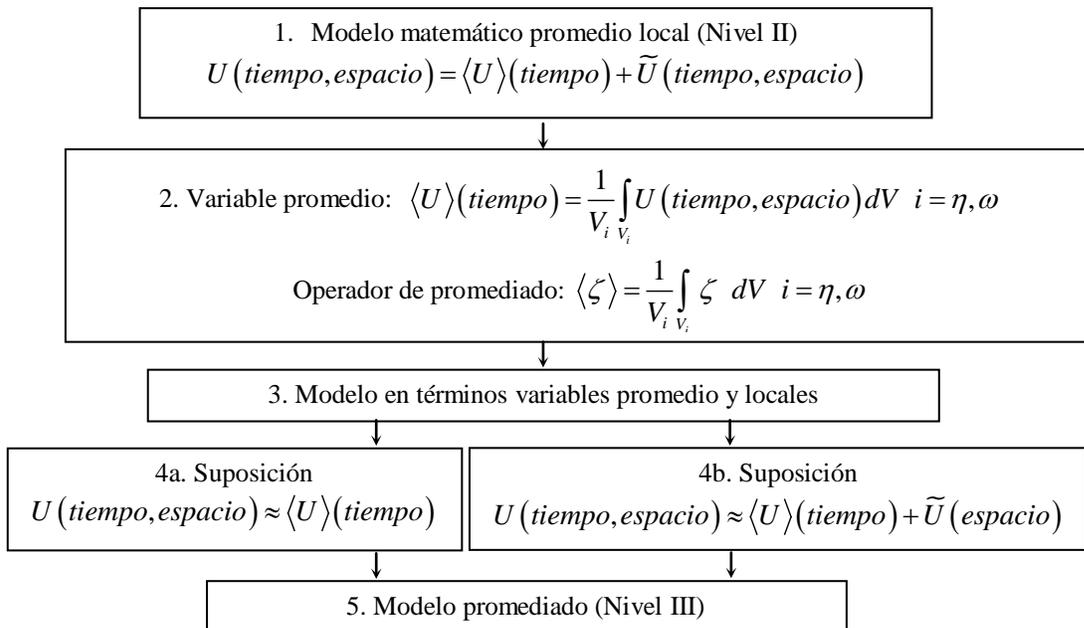


Figura 3.2 Metodología de promediado

3.1 Descripción del sistema de estudio

Basándose en las ecuaciones de medio efectivo (2.20), (2.22)-(2.29) y utilizándolas como ecuaciones promedio locales, a lo largo de este capítulo se propone un modelo matemático que describe la dinámica de la separación del soluto A en un sistema de ED contenido en un tanque por lotes con agitación incluyendo transporte facilitado por reacción química del tipo I, es decir, reacción irreversible en la fase globular y por otro lado reacción reversible en la fase membrana líquida clasificada como transporte facilitado por reacción química tipo II. Además de las restricciones mencionadas en la sección 2.1, inherentes al modelo de medio efectivo basado en 2 regiones homogéneas [58], la deducción del siguiente modelo, nivel de escala III, implica las siguientes suposiciones:

- Fluido muy bien mezclado
- Se considera geometría esférica para describir las gotas rígidas de emulsión
- Uniformidad en el tamaño de las gotas rígidas de emulsión
- Es de interés sólo el transporte del soluto A en dirección radial

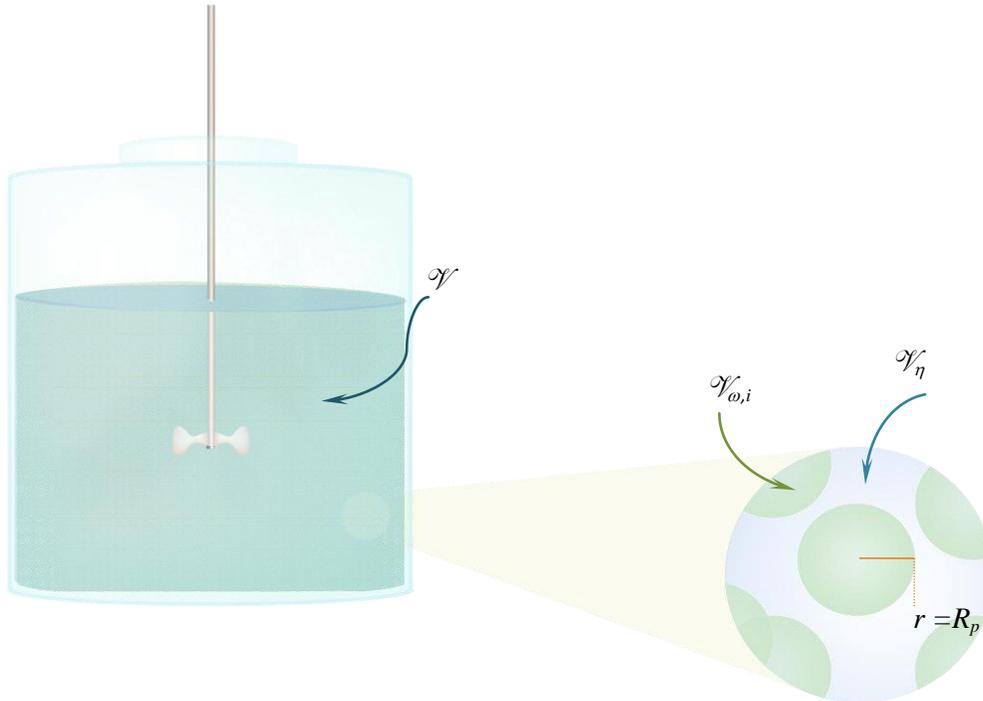


Figura 3.3. Sistema de ED contenido en un tanque agitado. Volúmenes que delimitan el sistema

Para delimitar el sistema de estudio (Figura 3.3), se establece el volumen total de ED contenido en el tanque agitado (\mathcal{V}) el cual está constituido por dos partes: el volumen de la región externa η (fase γ) y el volumen de la región interna ω (fase μ + fase σ). Esto se muestra en la siguiente relación:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\eta} + \mathcal{V}_{\omega} \quad (3.1)$$

Debido a la implicación de homogeneidad en el tamaño de las gotas de emulsión, el volumen total de la región homogénea ω está definido por la relación entre el número total de gotas de emulsión (N), y el radio de las gotas de emulsión R_p

$$\mathcal{V}_\omega = \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_{\omega,i} = \frac{4\pi}{3} N (R_p)^3 \quad (3.2)$$

Una vez descrito el volumen de estudio, es posible, a través de la ecuación de diseño del tanque, conocer la cantidad total de soluto A que se transfiere desde la región η a la región ω así como la manera y el tiempo en que sucede este proceso de separación. El primer paso para obtener esta ecuación de diseño es establecer la ecuación de continuidad promedio local para A en la región η , la cual está conformada por el termino acumulativo, el convectivo y el difusivo como se aprecia en (3.3). Cabe señalar que la ecuación (3.3) difiere de la ecuación (2.20) ya que en (3.3) se incluye el término convectivo que se considera debido a la agitación del tanque por lotes.

$$\underbrace{\frac{\partial \{C_A\}_\eta}{\partial t}}_{\text{Acumulación de } A} + \underbrace{\nabla \cdot (\{C_A\}_\eta \mathbf{v}_\eta)}_{\text{Transporte de } A \text{ por convección}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta)}_{\text{Transporte de } A \text{ por difusión}} \quad (3.3)$$

Asimismo, (3.3) está sujeta a las siguientes condiciones de frontera en la superficie de las gotas de emulsión, es decir en la interregión $\eta\omega$:

Continuidad del flux:

$$-\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} = -\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{D}_{A\omega} \cdot \nabla \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p}) \quad (3.4)$$

Ecuación constitutiva del flux:

$$-\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathbf{D}_{A\omega} \cdot \nabla \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p}) = P_{\text{eff}}^\eta \left(\{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} - K_{\text{eff}}^{\eta\omega} \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p} \right) \quad (3.5)$$

Es oportuno señalar que para fines prácticos, que se verán en la próxima sección, las ecuaciones (3.3)-(3.5) se presentan en forma vectorial aunque ya se ha establecido la geometría del sistema donde la variable que representa a la posición en dirección radial es r . Para resolver (3.3) es indispensable conocer la concentración de A en la región ω evaluada en la superficie de las gotas de emulsión, interregión ubicada en $r = R_p$ de cada gota de emulsión, por lo que es aconsejable desarrollar la ecuación de transporte de A en la región ω , esta vez considerando la geometría esférica de las gotas de emulsión, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\underbrace{\left(\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \right) \frac{\partial \{C_A\}_\omega}{\partial t}}_{\text{Acumulación de } A \text{ en la región } \omega} = \underbrace{D_{A\omega} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \{C_A\}_\omega}{\partial r} \right) \right)}_{\text{Transporte de } A \text{ por difusión en la región } \omega} - \underbrace{\varepsilon_{\mu\omega} k_\mu \left(\{C_A\}_\omega - \frac{\langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu}{K_\mu} \right)}_{\substack{\text{Reacción química en la fase membrana líquida } \mu \\ \text{Transporte aumentado tipo II}}} - \underbrace{\varepsilon_{\sigma\omega} k_\sigma K_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma \{C_A\}_\omega}_{\substack{\text{Reacción química en la fase globular } \sigma \\ \text{Transporte aumentado tipo I}}} \quad (3.6)$$

Al observar a (3.6) se aprecia que esta conformada por los términos acumulativo, difusivo y los términos que representan el aumento de transporte por reacción química tipo I y II. Ahora bien, para

poder resolver la ecuación anterior, es preciso introducir también las ecuaciones de transporte promedio local del complejo B y el reactivo R que al igual que la ecuación (3.6) están conformadas por los mismos 3 términos solo que cada uno para distinto tipo de reacción:

$$\varepsilon_{\mu\omega} \frac{\partial \langle C_{B\mu} \rangle_{\omega}^{\mu}}{\partial t} = \varepsilon_{\mu\omega} D_{B\omega} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \langle C_{B\mu} \rangle_{\omega}^{\mu}}{\partial r} \right) \right) + \varepsilon_{\mu\omega} k_{\mu} \left(\{C_A\}_{\omega} - \frac{\langle C_{B\mu} \rangle_{\omega}^{\mu}}{K_{\mu}} \right) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{\sigma\omega} \frac{\partial \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma}}{\partial t} = \varepsilon_{\sigma\omega} D_{R\omega} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma}}{\partial r} \right) \right) - \varepsilon_{\sigma\omega} k_{\sigma} K_{eq}^{\mu\sigma} \{C_A\}_{\omega} \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma} \quad (3.8)$$

Las ecuaciones (3.7) y (3.8) están sujetas a las condiciones de frontera que establecen impermeabilidad hacia la región η y la condición de concentración finita en el centro de las gotas de emulsión η :

$$\text{En } r=0 \text{ y } R_p, \quad \frac{\partial \langle C_{B\mu} \rangle_{\omega}^{\mu}}{\partial r} = 0 \quad (3.9)$$

$$\text{En } r=0 \text{ y } R_p, \quad \frac{\partial \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma}}{\partial r} = 0 \quad (3.10)$$

Las condiciones iniciales para (3.3), (3.6)-(3.8) establecen que antes de comenzar el proceso de separación la concentración de A en la región externa η es igual a una concentración de A inicial influenciada por una constante efectiva y que en las gotas de emulsión no hay soluto A ni complejo B pero sí reactivo R . Esto se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\{C_A\}_{\eta} = K_{\text{eff}}^{\eta\omega} C_{A,0}, \quad \{C_A\}_{\omega} = 0, \quad \langle C_{B\mu} \rangle_{\omega}^{\mu} = 0, \quad \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma} = \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega,0}^{\sigma} \quad (3.11)$$

De esta manera, el sistema de ecuaciones diferenciales parciales (3.3), (3.6)-(3.8) describe el proceso de transferencia de masa y reacción de A en un sistema de ED de manera promedio local y será utilizado, en la siguiente sección, en la deducción de la ecuación de diseño para el tanque agitado.

3.2 Deducción de un modelo matemático completo

Una vez establecido el sistema de estudio defino en términos de concentraciones promedio locales; debido a la consideración de fluido bien mezclado es posible definir una concentración promedio para el soluto A que represente a la concentración de A en cualquier punto de la región η contenida en el tanque por lotes, es decir en el volumen \mathcal{V}_{η}

$$\langle C_A^f \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_{\eta}} \int_{\mathcal{V}_{\eta}} \{C_A\}_{\eta} dV \quad (3.12)$$

Ahora bien, con el objeto de obtener el modelo matemático para el sistema de emulsión doble contenido en un tanque por lotes en función de la concentración promedio de A (3.12), en primer

lugar es conveniente integrar y dividir la ecuación de continuidad (3.3) sobre el volumen \mathcal{V}_η obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \frac{\partial \{C_A\}_\eta}{\partial t} dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \nabla \cdot (\{C_A\}_\eta \mathbf{v}_\eta) dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \{C_A\}_\eta) dV \quad (3.13)$$

Utilizando el teorema general del transporte,

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}(t)} S dV = \int_{\mathcal{V}(t)} \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right) dV + \int_{\mathcal{A}(t)} S \mathbf{w} \cdot \mathbf{n} dA \quad (3.14)$$

la ecuación (3.13) se modifica de tal forma que:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \{C_A\}_\eta dV \right) - \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_\eta} \{C_A\}_\eta \mathbf{w} \cdot \mathbf{n} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \nabla \cdot (\{C_A\}_\eta \mathbf{v}_\eta) dV = \\ \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{V}_\eta} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \{C_A\}_\eta) dV \end{aligned} \quad (3.15)$$

En la ecuación anterior se aprecia que del lado izquierdo, en el primer término está presente la definición de la concentración promedio (3.12) y aparece por primera vez, en el segundo término la integral del área de la región η (\mathcal{A}_η). Con la finalidad de homogeneizar la expresión se utiliza el teorema de la divergencia en el tercer término de (3.15) y se llega a:

$$\frac{d \langle C_A^f \rangle}{dt} + \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_\eta} \mathbf{n} \cdot \{C_A\}_\eta (\mathbf{v}_\eta - \mathbf{w}) dA = \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_\eta} \mathbf{n} \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \{C_A\}_\eta) dA \quad (3.16)$$

En esta última ecuación se tiene el término de acumulación en función de la concentración promedio, y la relación de las velocidades \mathbf{v}_η y \mathbf{w} que representan los vectores de velocidad del fluido de la región η y la velocidad de desplazamiento de la superficie que define el volumen \mathcal{V}_η respectivamente. El siguiente paso en el desarrollo del modelo de estudio es analizar el área \mathcal{A}_η que en este caso puede expresarse en tres partes:

$$\mathcal{A}_\eta = \mathcal{A}_{\text{paredes}} + \mathcal{A}_{\text{agitador}} + \mathcal{A}_{\eta\omega} \quad (3.17)$$

Donde cada uno de los términos de (3.17) representan:

- $\mathcal{A}_{\text{paredes}}$: El área delimitada por todas las paredes del tanque por lotes
- $\mathcal{A}_{\text{agitador}}$: El área definida por el agitador del tanque por lotes
- $\mathcal{A}_{\eta\omega}$: El área delimitada por cada una de las superficies de las N gotas de emulsión, es decir:

$$\mathcal{A}_{\eta\omega} = \sum_{i=1}^N \mathcal{A}_{\eta\omega,i} = N 4\pi (R_p)^2 \quad (3.18)$$

Las integrales de área de la ecuación (3.16) pueden descomponerse en las tres partes mencionadas, para ello es de utilidad especificar cómo se comportan las velocidades involucradas (\mathbf{v}_η y \mathbf{w}) y el flux difusivo en cada una de las superficies que delimitan el volumen de la región η . En la tabla 3.1

se aprecia que en las paredes del tanque la velocidad del fluido es cero y obviamente no existe flux difusivo, en la superficie delimitada por el agitador tampoco hay flux y ambas velocidades tienen el valor de la velocidad del fluido que es la velocidad provocada por el agitador del tanque (\mathbf{v}_η). Por último se establece que la velocidad de la superficie de la región η delimitada por las N gotas de emulsión se mueve a la misma velocidad que el fluido, esa suposición es consecuencia de imponer rigidez a las burbujas de emulsión, además existe difusión desde la región η hasta la región ω la dirección del transporte es indicada por el vector unitario $\mathbf{n}_{\eta\omega}$.

 Tabla 3.1 Partes en las que está dividida el \mathcal{A}_η

\mathcal{A}_η	\mathbf{v}_η	\mathbf{w}	\mathbf{n}	Flux difusivo
$\mathcal{A}_{\text{paredes}}$	0	0	0	0
$\mathcal{A}_{\text{agitador}}$	\mathbf{v}_η	\mathbf{v}_η	0	0
$\mathcal{A}_{\eta\omega}$	\mathbf{v}_η	\mathbf{v}_η	$\mathbf{n}_{\eta\omega}$	$\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta$

Una vez hecho el análisis de las áreas involucradas se utiliza dicha información para descomponer las integrales de (3.16) de tal forma que:

$$\frac{d\langle C_A^f \rangle}{dt} + \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\text{agitador}}} \underbrace{\mathbf{n}_\eta \cdot \{C_A\}_\eta (\mathbf{v}_\eta - \mathbf{w})}_{\mathbf{w}=\mathbf{v}_\eta} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} \underbrace{\mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot \{C_A\}_\eta (\mathbf{v}_\eta - \mathbf{w})}_{\mathbf{w}=\mathbf{v}_\eta} dA = \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta) dA \quad (3.19)$$

Y como consecuencia (3.20) se reduce a:

$$\frac{d\langle C_A^f \rangle}{dt} = \frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta) dA \quad (3.20)$$

Es importante señalar que aunque el término de convección no se encuentra de forma explícita en la expresión anterior, estará presente en un coeficiente de transferencia de masa que para nuestro caso es el término de permeabilidad efectiva que se introduce en el siguiente paso al presentar la forma cerrada de la ecuación (3.21). En este último paso, se relacionan las condiciones de frontera (3.4) y (3.5) que establecen el intercambio de A entre las regiones involucradas con el término del lado derecho de (3.21) tal que:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta) dA = -\frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} P_{\text{eff}}^\eta \left(\{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} - K_{\text{eff}}^{\eta\omega} \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p} \right) dA \quad (3.21)$$

Usando nuevamente la suposición de fluido bien mezclado, es posible resolver la integral de área de (3.21) para obtener:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\eta} \int_{\mathcal{A}_{\eta\omega}} \mathbf{n}_{\eta\omega} \cdot (\mathcal{D}_{Ay} \nabla \{C_A\}_\eta) dA = \frac{\mathcal{A}_{\eta\omega}}{\mathcal{V}_\eta} P_{\text{eff}}^\eta \left(K_{\text{eff}}^{\eta\omega} \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p} - \{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} \right) \quad (3.22)$$

Al sustituir el resultado anterior en (3.21) se obtiene una ecuación diferencial ordinaria que depende del tiempo y de conocer las concentraciones locales de A en la región η y ω evaluadas en la superficie de las gotas de emulsión, por último los efectos de la convección están considerados en el término de la permeabilidad efectiva del sistema de ED contenido en el tanque (P_{eff}) y que se sustituye por P_{eff}^η tal que:

$$\frac{d\langle C_A^f \rangle}{dt} = \frac{\mathcal{A}_{\eta\omega}}{\mathcal{V}_\eta} P_{\text{eff}} \left(K_{\text{eff}}^{\eta\omega} \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p} - \{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} \right) \quad (3.23)$$

La ecuación (3.23) está en función de la concentración promedio de A en la fase η contenida en el tanque, $\langle C_A^f \rangle$, y de las concentraciones promedio locales de A en las regiones η y ω evaluadas en la interregión $\eta\omega$, es decir en la superficie de las gotas emulsión de radio R_p , $\{C_A\}_\eta$ y $\{C_A\}_\omega$. Con el objeto de que (3.23) este en función de $\langle C_A^f \rangle$ es posible descomponer a $\{C_A\}_\eta$ en:

$$\underbrace{\{C_A\}_\eta}_{\text{Concentración promedio local de } A \text{ en la región } \eta} = \underbrace{\langle C_A^f \rangle}_{\text{Concentración promedio de } A \text{ en la región } \eta \text{ contenida en el tanque}} + \underbrace{\tilde{C}_{A\eta}}_{\text{Desviaciones de la concentración promedio local de } A} \quad (3.24)$$

Si se considera que suponer fluido muy bien mezclado es suficiente para desprestigiar las desviaciones con respecto a la concentración promedio de A se tiene que:

$$\{C_A\}_\eta \Big|_{r=R_p} = \langle C_A^f \rangle \quad (3.25)$$

Y de esta manera, de la ecuación (3.23) se modifica a:

$$\underbrace{\frac{d\langle C_A^f \rangle}{dt}}_{\text{Acumulación de } A} = \underbrace{\frac{\mathcal{A}_{\eta\omega} P_{\text{eff}}}{\mathcal{V}_\eta} \left(K_{\text{eff}}^{\eta\omega} \{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p} - \langle C_A^f \rangle \right)}_{\text{Intercambio de } A \text{ entre la fase externa } \eta \text{ y la fase interna } \omega} \quad (3.26)$$

Esta última, es la ecuación de diseño para un tanque agitado por lotes donde ocurre un proceso de separación, esta ecuación de diseño está en función de la concentración promedio $\langle C_A^f \rangle$ y el valor de la $\{C_A\}_\omega \Big|_{r=R_p}$ por lo que para resolver (3.26) son necesarias las expresiones (3.6)-(3.11). Por lo tanto las ecuaciones (3.26), (3.6)-(3.11) conforman el modelo matemático completo objeto de esta tesis. Para facilitar el uso del modelo a resolver, se proponen las siguientes variables adimensionales:

Concentraciones adimensionales de A en la región η y ω , y de B y R en la región ω :

$$U_f^A = \frac{\langle C_A^f \rangle}{K_{\text{eff}}^{\eta\omega} C_{A,0}}, \quad U_\omega^A = \frac{\{C_A\}_\omega}{C_{A,0}}, \quad U_\omega^B = \frac{\langle C_{B\mu} \rangle_\omega^\mu}{K_\mu C_{A,0}}, \quad U_\omega^R = \frac{\langle C_{R\sigma} \rangle_\omega^\sigma}{C_{A,0}} \quad (3.27)$$

Tiempo y posición radial adimensionales:

$$\tau = \frac{t D_{A\omega} (\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{\text{eq}}^{\mu\sigma})^{-1}}{R_p^2}, \quad \xi = \frac{r}{R_p} \quad (3.28)$$

Sustituyendo (3.27) y (3.28) en (3.6)-(3.11) y (3.26) se obtiene:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(U_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (3.29)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial U_\omega^A}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} \right) \right) - \Phi_\mu^2 (U_\omega^A - U_\omega^B) - \Phi_\sigma^2 U_\omega^R U_\omega^A \quad (3.30)$$

Ecuación de transporte de B en la región ω :

$$\frac{\partial U_\omega^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^B}{\partial \xi} \right) \right) + \Phi_{B\mu}^2 (U_\omega^A - U_\omega^B) \quad (3.31)$$

Ecuación de transporte de R en la región ω :

$$\frac{\partial U_\omega^R}{\partial \tau} = \Delta_{RA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^R}{\partial \xi} \right) \right) - \Phi_{R\sigma}^2 U_\omega^A U_\omega^R \quad (3.32)$$

Para las ecuaciones (3.30)-(3.32) las condiciones de frontera en $\xi=1$ son:

$$\frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} = Bi (U_f^A - U_\omega^A) \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial U_\omega^B}{\partial \xi} = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial U_\omega^R}{\partial \xi} = 0 \quad (3.35)$$

Como las concentraciones de A , B y R son finitas, en el centro de las burbujas de emulsión, es decir, en $\xi = 0$ la derivada radial es cero. Finalmente las condiciones iniciales son:

$$U_f^A = 1, \quad U_\eta^A = 0, \quad U_\eta^B = 0, \quad U_\eta^R = U_\eta^R(\tau) \quad (3.36)$$

Los números adimensionales que se observan en las ecuaciones (3.29)-(3.33) representan los diferentes fenómenos físicos que ocurren en la dinámica de la separación de A en una ED; en la Tabla 3.2 se enlista y clasifica a estos números en 3 grupos dependiendo de las propiedades físicas y parámetros que están comprendidos en cada uno de ellos.

Tabla 3.2 Números adimensionales

Números adimensionales que involucran a los fenómenos difusivos

Número de Biot modificado

(Relaciona la transferencia de masa en la región externa η , la difusión de la región interna ω y la geometría del sistema)

$$\psi_p = \frac{R_p \mathcal{A}_{\eta\omega}}{\mathcal{V}} \left(\frac{R_p P_{\text{eff}}}{D_{A\omega\eta}} \right) (\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{\text{eq}}^{\mu\sigma})$$

Número de Biot

(Relaciona la transferencia de masa en la región externa η y la difusión de la región interna ω)

$$Bi = \frac{R_p P_{\text{eff}} K_{\text{eff}}^{\eta\omega}}{D_{A\omega}}$$

Relación de difusividades entre reactivo R , el soluto A en la región interna ω , la geometría de las gotas de emulsión y el equilibrio entre las fases μ y σ

$$\Delta_{RA} = (\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{\text{eq}}^{\mu\sigma}) \frac{D_{R\omega}}{D_{A\omega}}$$

Los números adimensionales que representan a las reacciones químicas

Número de Damköhler de la fase μ

(Relaciona la velocidad de reacción en la fase μ y la difusión de A en la región interna ω)

$$\Phi_\mu^2 = \frac{R_p^2 \varepsilon_{\mu\omega} k_\mu}{D_{A\omega}}$$

Número de Damköhler modificado de la fase μ

(Relaciona la velocidad de reacción en la fase μ , la difusión de A en la región interna ω , la geometría de las gotas de emulsión, el equilibrio químico en μ y el equilibrio entre las fases μ y σ)

$$\Phi_{B\mu}^2 = \frac{\Phi_\mu^2}{\alpha_B}$$

Número de Damköhler de la fase σ

(Relaciona la velocidad de reacción en la fase σ , la difusión de A en la región interna ω)

$$\Phi_\sigma^2 = \varepsilon_{\sigma\omega} \frac{R_p^2 k_\sigma K_{\text{eq}}^{\mu\sigma} C_o}{D_{A\omega}}$$

Número de Damköhler modificado de la fase σ

(Relaciona la velocidad de reacción en la fase σ , la difusión de A en la región interna ω , la geometría de las gotas de emulsión y el equilibrio entre las fases μ y σ)

$$\Phi_{R\sigma}^2 = (\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{\text{eq}}^{\mu\sigma}) \frac{\Phi_\sigma^2}{\varepsilon_{\sigma\omega}}$$

Tabla 3.2 (Continuación) Números adimensionales

Números adimensionales que relacionan fenómenos de transporte y reacciones químicas

Relación entre el equilibrio químico en la fase μ , el equilibrio físico entre las fases μ y σ , y la geometría de las gotas de emulsión

$$\alpha_B = \frac{K_\mu \varepsilon_{\mu\omega}}{(\varepsilon_{\mu\omega} + \varepsilon_{\sigma\omega} K_{eq}^{\mu\sigma})}$$

Números adimensionales que relacionan fenómenos de transporte y reacciones químicas

Relación entre la difusión del producto B y el soluto A en la región interna ω y el equilibrio químico en la fase μ

$$\delta_{BA} = \frac{K_\mu \varepsilon_{\mu\omega} D_{B\omega}}{D_{A\omega}}$$

Relación entre la difusión del producto B , el soluto A , la geometría de la gota de emulsión y el equilibrio entre las fases μ y σ)

$$\Delta_{BA} = \frac{\delta_{BA}}{\alpha_B}$$

Después de este proceso se puede resumir que el modelo matemático para la dinámica de la separación del soluto A en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque agitado por lotes está compuesto por una ecuación diferencial ordinaria que necesita conocer la concentración de A en la superficie de las gotas de emulsión por lo que es indispensable resolver un sistema de 3 ecuaciones diferenciales parciales con una no linealidad. Una simplificación más a dicho modelo es posible al suponer que el reactivo R se encuentra en mucho mayor concentración que el soluto A , $U_R^\omega \gg U_A^\omega$, por lo que el sistema se reduce a un problema lineal de 2 ecuaciones diferenciales parciales. Para ello se introduce la constante:

$$\beta = K_{eq}^{\mu\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega\sigma}^\sigma, \quad (3.37)$$

la cual permite que la cinética de la reacción reversible sea de pseudoprimer orden tal que el modelo matemático queda expresado de la siguiente manera:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(U_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (3.38)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial U_\omega^A}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} \right) \right) - \Phi_\mu^2 (U_\omega^A - U_\omega^B) - \Phi_\sigma^2 U_\omega^A \quad (3.39)$$

Ecuación de transporte de B en la región ω :

$$\frac{\partial U_\omega^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^B}{\partial \xi} \right) \right) + \Phi_{B\mu}^2 (U_\omega^A - U_\omega^B) \quad (3.40)$$

Sujetas a las mismas condiciones de frontera que el problema no lineal, la única modificación es que en el número de Damköhler de la fase σ tiene la participación constante de la concentración inicial del reactivo R :

$$\Phi_{\sigma}^2 = \varepsilon_{\sigma\omega} \frac{R_p^2 k_{\sigma} \beta}{\mathcal{D}_{A\omega}}, \quad \beta = K_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle_{\omega}^{\sigma}, \quad (3.41)$$

Finalmente para el estudio de la dinámica de la separación de un soluto en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque por lotes con agitación se clasifica al sistema de ecuaciones (3.29)-(3.36) como *modelo completo no lineal* y al sistema de ecuaciones (3.38)-(3.40), (3.33), (3.34) y (3.36) como *modelo completo lineal*, ambos modelos deben resolverse numéricamente, lo cual se expone más adelante.

3.3 Deducción de modelos aproximados

Una vez desarrollados los modelos de estudio se utilizará al modelo completo lineal para deducir dos modelos aproximados con soluciones analíticas; la característica que se busca en los modelos aproximados es que simplifiquen el problema y por consiguiente se cuente con soluciones sencillas sin perder los aspectos fundamentales del sistema de emulsión doble. Como se realizó en la sección anterior y se introduce en la Figura 3.2, es necesario en el proceso de promediado suponer que la concentración del soluto A a lo largo de la gota de emulsión puede ser representada por una concentración promedio. Para ello es necesario recordar la definición del volumen de cada gota,

$$\mathcal{V}_{\omega,i} = \frac{3}{4} \pi (R_p)^3 \quad (3.42)$$

para después proponer el operador de promediado sobre dicho volumen tal que:

$$\langle \zeta \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega,i}} \int_{V_{\omega,i}} \zeta dV = \frac{3}{4\pi (R_p)^3} \int_{V_{\omega,i}} \zeta dV \quad (3.43)$$

Este operador de promediado en su forma adimensional se expresa de la siguiente manera:

$$\langle \zeta \rangle = 3 \int_{\xi=0}^{\xi=1} [\xi^2 \cdot \zeta(\xi)] d\xi \quad (3.44)$$

El desarrollo anterior permite introducir a este análisis las concentraciones adimensionales promedio de A y B :

$$\langle U_{\omega}^A \rangle(\tau) = 3 \int_{\xi=0}^{\xi=1} [\xi^2 U_{\omega}^A(\xi, \tau)] d\xi \quad (3.45)$$

$$\langle U_{\omega}^B \rangle(\tau) = 3 \int_{\xi=0}^{\xi=1} [\xi^2 U_{\omega}^B(\xi, \tau)] d\xi \quad (3.46)$$

Como se aprecia, esta concentración adimensional promedio sólo depende del tiempo; esta es una suposición fuerte dentro del análisis de la dinámica de la separación de A ya que se está considerando que la dependencia espacial de la concentración de A en las gotas de emulsión es despreciable. Aplicando el operador (3.44) a las ecuaciones (3.38), (3.39) y (3.40) se obtiene:

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = 3 \frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} - \Phi_\mu^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) - \Phi_\sigma^2 \langle U_\omega^A \rangle \quad (3.47)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^B \rangle}{d\tau} = 3\Lambda_{BA} \frac{\partial U_\omega^B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} + \Phi_{B\mu}^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) \quad (3.48)$$

En el primer término del lado izquierdo de ambas ecuaciones se intercambi6 la integraci6n y diferenciaci6n debido a que el volumen de cada gota de emulsi6n est6 fijo y no depende del tiempo. Aplicando las condiciones de frontera (3.33) y (3.34) a (3.47) y (3.48) respectivamente se obtiene:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p (U_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A) \quad (3.49)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = 3Bi (U_f^A - U_\omega^A \Big|_{\xi=1}) - \Phi_\mu^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) - \Phi_\sigma^2 \langle U_\omega^A \rangle \quad (3.50)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^B \rangle}{d\tau} = \Phi_{B\mu}^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) \quad (3.51)$$

De esta manera se logra reducir al modelo completo lineal a un sistema de ecuaciones ordinarias, ahora bien de la misma manera que sucedi6 en la deducci6n del modelo completo, es necesario trabajar con la concentraci6n promedio local de regi6n ω evaluada en la superficie de la gota de emulsi6n, $U_\omega^A \Big|_{\xi=1}$, para que las ecuaciones anteriores est6n en funci6n s6lo de concentraciones promedio se descompone a las concentraciones promedio locales en las concentraciones promedio y sus desviaciones:

$$U_\omega^A(\xi, \tau) = \langle U_\omega^A \rangle(\tau) + \tilde{U}_\omega^A(\xi, \tau) \quad (3.52)$$

$$U_\omega^B(\xi, \tau) = \langle U_\omega^B \rangle(\tau) + \tilde{U}_\omega^B(\xi, \tau) \quad (3.53)$$

A partir de este momento, la forma y desarrollo de los 2 modelos aproximados que se presentan en este trabajo dependen de la forma en la que se aborde el estudio de la concentraci6n promedio local de A en la regi6n ω evaluada en la superficie de la gota de emulsi6n. *El modelo aproximado I* supone que las desviaciones de las concentraciones promedio son despreciables, es decir la concentraci6n local de A evaluada en la superficie de las gotas de emulsi6n es igual a la concentraci6n promedio por lo que el *modelo aproximado I* queda establecido como un sistema de 3 ecuaciones ordinarias, dependientes del tiempo:

Ecuaci6n de transporte de A en el tanque por lotes con agitaci6n:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p (\langle U_\omega^A \rangle - U_f^A) \quad (3.54)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = 3Bi(U_f^A - \langle U_\omega^A \rangle) - \Phi_\mu^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) - \Phi_\sigma^2 \langle U_\omega^A \rangle \quad (3.55)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^B \rangle}{d\tau} = \Phi_{B\mu}^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) \quad (3.56)$$

La ecuaciones (3.54)-(3.56) están sujeta las condiciones iniciales:

$$U_f^A = 1, \quad \langle U_\omega^A \rangle = 0, \quad \langle U_\omega^B \rangle = 0 \quad (3.57)$$

Por otra parte el *modelo aproximado II* considera incluir la influencia de las desviaciones de la concentración promedio por lo que conlleva a plantear y resolver el problema de las desviaciones de la concentración promedio \tilde{U}_ω^A ; cabe señalar que debido a que el objetivo al deducir modelos aproximados es tener soluciones analíticas fue necesario no incluir en el *modelo aproximado II* la participación de la reacción irreversible en la fase σ ya que este término no permite que el sistema de ecuaciones que definen el problema de las desviaciones pueda desacoplarse y como consecuencia no se pueda resolver analíticamente, por lo tanto la ecuación (3.50) se reduce a:

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = 3Bi(U_f^A - U_\omega^A|_{\xi=1}) - \Phi_\mu^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) \quad (3.58)$$

El primer paso, en la deducción del modelo aproximado II, es obtener las ecuaciones que definen a las desviaciones de las concentraciones promedio por lo que se procede a restar de las ecuaciones de las concentraciones locales (3.39) y (3.40), no olvidando que en (3.39) debe eliminarse el término de la reacción en la fase σ , las ecuaciones de las concentraciones promedio (3.58) y (3.51) respectivamente, obteniendo:

$$\frac{\partial \tilde{U}_\omega^A}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} \right) \right) - 3Bi(U_f^A - U_\omega^A|_{\xi=1}) - \Phi_\mu^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial \tilde{U}_\omega^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \tilde{U}_\omega^B}{\partial \xi} \right) \right) + \Phi_{B\mu}^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) \quad (3.60)$$

En el segundo término del lado derecho de (3.59) aún se encuentra la concentración local de A evaluada en la superficie de la región ω , despejando la concentración de (3.49) y sustituyéndola en (3.59) se obtiene:

$$\frac{\partial \tilde{U}_\omega^A}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_\omega^A}{\partial \xi} \right) \right) + \frac{3Bi}{\psi_p} \left(\frac{dU_f^A}{d\tau} \right) - \Phi_\mu^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) \quad (3.61)$$

Debido a que la derivada temporal de la concentración promedio de la región η se toma como una fuente, es posible proponer que el segundo término del lado derecho de (3.61) sea la constante Ω , obteniendo como resultado:

$$\frac{\partial \tilde{U}_\omega^A}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \tilde{U}_\omega^A}{\partial \xi} \right) \right) + \Omega - \Phi_\mu^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) \quad (3.62)$$

Es decir Ω se define como:

$$\Omega = \frac{3Bi}{\psi_p} \left(\frac{dU_f^A}{d\tau} \right) \quad (3.63)$$

Al observar las ecuaciones diferenciales parciales (3.60) y (3.62) se aprecia un problema igual de complejo que el modelo completo lineal, por lo que para simplificar la solución del problema de las desviaciones de las concentraciones promedio, se propone estado cuasiestacionario reduciendo el problema tal que:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\tilde{U}_\omega^A}{d\xi} \right) - \Phi_\mu^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) + \Omega = 0 \quad (3.64)$$

$$\Delta_{BA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\tilde{U}_\omega^B}{d\xi} \right) \right) + \Phi_{B\mu}^2 (\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B) = 0 \quad (3.65)$$

Un paso más en la simplificación de este problema, es proponer un cambio de variable que permita pasar de un sistema de coordenadas esférica a coordenadas cartesianas, por lo tanto se establecen las variables:

$$V_\omega^A = \xi \tilde{U}_\omega^A \quad (3.66)$$

$$V_\omega^B = \xi \tilde{U}_\omega^B \quad (3.67)$$

Y aplicando las nuevas variables dependientes a (3.64) y (3.65) se tiene:

$$\frac{d^2 V_\omega^A}{d\xi^2} - \Phi_\mu^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) + \Omega \xi = 0 \quad (3.68)$$

$$\Delta_{BA} \frac{d^2 V_\omega^B}{d\xi^2} + \Phi_{B\mu}^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) = 0 \quad (3.69)$$

Con el objeto de sumar y factorizar a (3.68) y (3.69) es necesario dividir entre α_B a (3.69) tal que:

$$\delta_{BA} \frac{d^2 V_\omega^B}{d\xi^2} + \Phi_\mu^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) = 0 \quad (3.70)$$

Y hecho lo anterior se obtiene:

$$\frac{d^2}{d\xi^2} (V_\omega^A + \delta_{BA} V_\omega^B) + \Omega \xi = 0 \quad (3.71)$$

Integrando la ecuación (3.71) se llega a:

$$V_{\omega}^A + \delta_{BA} V_{\omega}^B = -\frac{\Omega \xi^3}{6} + C_I \xi + C_{II} \quad (3.72)$$

De la expresión anterior será necesario conocer a las constantes C_I y C_{II} . Para ello se sabe, de resolver el problema (3.64) y (3.65) sin cambio de variable, que C_{II} es cero, por lo tanto (3.72) puede reducirse a:

$$V_{\omega}^A + \delta_{BA} V_{\omega}^B = -\frac{\Omega \xi^3}{6} + C_I \xi \quad (3.73)$$

Si se sustituye (3.73) en (3.70) y después de algunos pasos algebraicos se obtiene la ecuación de transporte para el producto B:

$$\frac{d^2 V_{\omega}^B}{d\xi^2} - (\Phi_{\mu}^2 + \Phi_{B\mu}^2) V_{\omega}^B + C_I \Phi_{B\mu}^2 \xi - \frac{\Phi_{B\mu}^2 \Omega}{6} \xi^3 = 0 \quad (3.74)$$

Estableciendo que:

$$\lambda^2 = \Phi_{\mu}^2 + \Phi_{B\mu}^2 \quad (3.75)$$

La ecuación (3.74) adquiere la siguiente forma:

$$\frac{d^2 V_{\omega}^B}{d\xi^2} - \lambda^2 V_{\omega}^B + C_I \Phi_{B\mu}^2 \xi - \frac{\Phi_{B\mu}^2 \Omega}{6} \xi^3 = 0 \quad (3.76)$$

La solución de la ecuación diferencial (3.76) es:

$$V_{\omega}^B = C_2 \sinh(\lambda \xi) + C_3 \cosh(\lambda \xi) + \frac{\Phi_{B\mu}^2}{\lambda^2} \left(C_1 \xi - \frac{1}{2\lambda^2} \Omega \xi - \frac{1}{6} \Omega \xi^3 \right) \quad (3.77)$$

Y por lo tanto, al sustituir (3.77) en (3.73) se obtiene:

$$V_{\omega}^A = C_1 \xi - \frac{1}{6} \Omega \xi^3 - \delta_{BA} \left(C_2 \sinh(\lambda \xi) + C_3 \cosh(\lambda \xi) + \frac{\Phi_{B\mu}^2}{\lambda^2} \left(C_1 \xi - \frac{1}{2\lambda^2} \Omega \xi - \frac{1}{6} \Omega \xi^3 \right) \right) \quad (3.78)$$

Ahora bien, para encontrar el valor de las constantes presentes en (3.77) y (3.78) se hace uso de las condiciones de frontera establecidas en el modelo completo, pero con el cambio de variable de tal forma que:

En $\xi=1$:

$$\frac{dV_{\omega}^A}{d\xi} = V_{\omega}^A - \frac{\Omega}{3}, \quad \frac{dV_{\omega}^B}{d\xi} - V_{\omega}^B = 0 \quad (3.79)$$

En $\xi=0$:

$$V_{\omega}^A = 0, \quad V_{\omega}^B = 0 \quad (3.80)$$

Y para cerrar el problema de las desviaciones adecuadamente se establece que:

$$\left\langle \frac{V_\omega^A}{\xi} \right\rangle + \delta_{BA} \left\langle \frac{V_\omega^B}{\xi} \right\rangle = 0 \quad (3.81)$$

Obteniendo:

$$C_1 = \frac{1}{10} \Omega \quad (3.82)$$

$$C_2 = \frac{\Phi_{B\mu}^2 \Omega}{3\lambda^2 (\lambda \cosh(\lambda) - \sinh(\lambda))} \quad (3.83)$$

$$C_3 = 0 \quad (3.84)$$

Una vez resuelto el problema de las desviaciones, es posible evaluar la concentración del soluto en la superficie de las gotas de emulsión:

$$U_\omega^A(1, \tau) = \langle U_\omega^A \rangle(\tau) + \tilde{U}_\omega^A(1, \tau) \quad (3.85)$$

Donde:

$$\tilde{U}_\omega^A(1, \tau) = \left(\frac{\delta_{BA} \Phi_{B\mu}^2}{\lambda^2} \left(\frac{1}{15} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\sinh(\lambda)}{3(\lambda \cosh(\lambda) - \sinh(\lambda))} \right) - \frac{1}{15} \right) \Omega \quad (3.86)$$

Introduciendo (3.82) y (3.83) a (3.86) se establece a la concentración de A evaluada en la superficie de las gotas de emulsión (3.85) se expresa:

$$U_\omega^A \Big|_{\xi=1} = \langle U_\omega^A \rangle + \Lambda \frac{dU_f^A}{d\tau} \quad (3.87)$$

Donde:

$$\Lambda = \frac{3Bi}{\psi_p} \left(\frac{\delta_{BA} \Phi_{B\mu}^2}{\lambda^2} \left(\frac{1}{15} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\sinh(\lambda)}{3(\lambda \cosh(\lambda) - \sinh(\lambda))} \right) - \frac{1}{15} \right) \quad (3.88)$$

Sustituyendo (3.87) en las ecuaciones (3.49) y (3.58) se obtiene:

$$(1 - \Lambda \psi_p) \frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p (\langle U_\omega^A \rangle - U_f^A) \quad (3.89)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = -3Bi \langle U_\omega^A \rangle - \Phi_\mu^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) + 3Bi \left(U_f^A - \Lambda \frac{dU_f^A}{d\tau} \right) \quad (3.90)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^B \rangle}{d\tau} = \Phi_{B\mu}^2 (\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle) \quad (3.91)$$

Con las condiciones iniciales definidas en (3.57).

Hasta este punto ya se han deducido 4 modelos para el estudio de la dinámica de la separación de A, que se dividen en dos modelos completos que tienen solución numérica y dos modelos aproximados con solución analítica. En las secciones anteriores se abordará a detalle la solución de cada uno de ellos.

3.4 Solución analítica de los modelos aproximados

Para la solución de ambos modelos aproximados se utilizó la transformada de la Laplace y las condiciones iniciales (3.57) para reducir los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (3.54)-(3.56) y (3.89)-(3.91) a sistemas de ecuaciones algebraicas en el dominio de Laplace, es decir en el dominio s :

Para el modelo aproximado I:

$$\bar{U}_f^A(s) = \frac{1 + \psi_p \bar{U}_\omega^A}{s + \psi_p} \quad (3.92)$$

$$\bar{U}_\omega^A(s) = \frac{3Bi\bar{U}_f^A + \Phi_\mu^2 \bar{U}_\omega^B}{s + \Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2} \quad (3.93)$$

$$\bar{U}_\omega^B(s) = \frac{\Phi_{B\mu}^2 \bar{U}_\omega^A}{s + \Phi_{B\mu}^2} \quad (3.94)$$

Para el modelo aproximado II:

$$\bar{U}_f^A(s) = \frac{1 + \psi_p \bar{U}_\omega^A - \Lambda \psi_p}{s(1 - \Lambda \psi_p + \psi_p)} \quad (3.95)$$

$$U_\omega^A(s) = \frac{3B_i \Lambda + 3B_i(1 - \Lambda s) \bar{U}_f^A + \Phi_\mu^2 U_\omega^B}{s + 3B_i + \Phi_\mu^2} \quad (3.96)$$

$$\bar{U}_\omega^B(s) = \frac{\Phi_\mu^2 \bar{U}_\omega^A}{s\alpha_B + \Phi_\mu^2} \quad (3.97)$$

Estos sistemas de ecuaciones ordinarias pueden ser desacoplados, lo cual permite encontrar la solución para cada una de las concentraciones de las especies involucradas en el dominio s . Posteriormente se hace uso de la fórmula Heaveside para obtener la inversa de la transformada de Laplace y con ella la solución.

$$U_f^A(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_f^A(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=3} \frac{P_f^A(\alpha_k)}{Q_f^A(\alpha_k)} \exp(\alpha_k \tau) \quad (3.98)$$

$$U_\omega^A(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_\omega^A(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=4} \frac{P_\omega^A(\mu_k)}{Q_\omega^A(\mu_k)} \exp(\mu_k \tau) \quad (3.99)$$

$$U_\omega^B(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_\omega^B(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=4} \frac{P_\omega^B(\beta_k)}{Q_\omega^B(\beta_k)} \exp(\beta_k \tau) \quad (3.100)$$

De esta manera, las concentraciones de A y B en el dominio s están dadas por los polinomios $P(s)$ y $Q(s)$, en las expresiones anteriores los subíndices de estos polinomios indican la región que representan y los superíndices, el compuesto. Cada uno de estos polinomios tienen orden de potencias enteras, el orden de los polinomios $Q(s)$ es n y es mayor que el orden m de los polinomios $P(s)$. Ahora bien las singularidades aisladas de los polinomios $Q(s)$ están representadas por α_k , μ_k , β_k respectivamente de tal forma que cada polinomio tiene n singularidades. Las primeras derivadas de los polinomios $Q(s)$ están representadas por Q' . En el Apéndice B se encuentran las expresiones de los polinomios mencionados.

3.3 Solución numérica del modelo matemático completo

En esta sección se presentan las soluciones numéricas del modelo completo lineal y no lineal mediante el método de Crank-Nicholson.

Se empieza por el modelo lineal por ser el más sencillo, recordando que este modelo está descrito por las ecuaciones (3.38) a (3.40) sujeto a las condiciones de frontera (3.33) y (3.34) y a las condiciones iniciales (3.36). Con la finalidad de facilitar el proceso de discretización de las ecuaciones mencionadas, una vez más se recurre al cambio de variable para convertir el problema de coordenadas cilíndricas en un sistema en coordenadas cartesianas, por consiguiente se definen las nuevas variables como:

$$V_\omega^A = \xi U_\omega^A \quad (3.101)$$

$$V_\omega^B = \xi U_\omega^B \quad (3.102)$$

De esta manera el modelo lineal se transforma a:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(V_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (3.103)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 V_\omega^A}{\partial \xi^2} - \Phi_\mu^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) - \Phi_\sigma^2 V_\omega^A \quad (3.104)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_\omega^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \frac{\partial^2 V_\omega^B}{\partial \xi^2} + \Phi_{B\mu}^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) \quad (3.105)$$

Sujetas a las condiciones de frontera en $\xi=1$:

$$\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} = Bi U_f^A + (1 - Bi) V_\omega^A \quad (3.106)$$

$$\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \xi} - V_{\omega}^B = 0 \quad (3.107)$$

y en $\xi = 0$:

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \xi} - \frac{V_{\omega}^A}{\xi^2} = 0 \quad (3.108)$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \xi} - \frac{V_{\omega}^B}{\xi^2} = 0 \quad (3.109)$$

Tal y como se presentan las condiciones de frontera (3.108) y (3.109) no conviene usarse porque en $\xi = 0$ se indeterminan, sin embargo es posible proponer lo siguiente:

$$V_{\omega}^A = 0 \quad (3.110)$$

$$V_{\omega}^B = 0 \quad (3.111)$$

Finalmente, las condiciones iniciales:

$$U_f^A = 1, \quad V_{\omega}^A = 0, \quad V_{\omega}^B = 0 \quad (3.112)$$

Una vez establecido el nuevo sistema de ecuaciones es oportuno también fijar la malla computacional que se utilizará en el método de diferencias finitas, por lo tanto en la Tabla 3.3 se presenta la distribución de los N puntos o nodos en que está dividida la malla y su interpretación física.

Tabla 3.3 Componentes de la malla computacional

Número de nodo (j)	Área representada
1	Condición de frontera en $\xi = 0$
2 hasta $N-2$	Región homogénea ω (interior de la gota de emulsión)
$N-1$	Condición de frontera en $\xi = 1$ (superficie de la gota de emulsión)
N	Región homogénea η (fluido contenido en el tanque)

Además de la malla computacional, es necesario definir la nomenclatura útil en la discretización del sistema de ecuaciones. En primer lugar las variables independientes son los incrementos en la posición y el tiempo que especifican la separación entre los puntos de la malla en la región ω y la separación que hay entre cada instante, respectivamente.

$$\Delta \xi = \frac{1}{N-2} \quad (3.113)$$

$$\Delta \tau = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{N_{\tau} - 1} \quad (3.114)$$

En (3.114) $\tau_{m\acute{a}x}$ representa el tiempo máximo y N_{τ} es el número total de instantes que hay en el estudio. También se hará uso del subíndice j para especificar la posición y el subíndice k para indicar instantes, de tal forma que se fija:

$$\xi_j = (j-1)\Delta \xi, \quad \tau_k = (k-1)\Delta \tau \quad (3.115)$$

Y por último se introducen los parámetros numéricos,

$$r = \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2}, \quad p = \frac{\Delta\tau}{2} \quad (3.116)$$

el parámetro r juega gran importancia en la solución numérica pues su valor se relaciona con la estabilidad del método numérico. Establecido lo anterior, es posible discretizar cada una de las ecuaciones del sistema formado por (3.103)-(3.111) recordando que el método de Crank-Nicholson es un método de segundo orden en el tiempo y diferencias centrales en la posición.

En el Apéndice C se presenta todo el desarrollo de la discretización de las ecuaciones (3.103)-(3.111) y el diagrama de bloques para la solución de este problema. En la solución del modelo matemático no lineal se hace uso de la malla computacional (Tabla 3.3), las variables independientes (3.113)-(3.115) y los parámetros numéricos (3.116) utilizados en la solución del modelo lineal. En este caso también se utiliza a las variables definidas en (3.101) y (3.102) adicionando el cambio para la concentración de R :

$$V_\omega^R = \xi U_\omega^R \quad (3.117)$$

de modo que las ecuaciones (3.29)-(3.35) se transforman en:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(V_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (3.118)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 V_\omega^A}{\partial \xi^2} - \Phi_\mu^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi} V_\omega^A V_\omega^R \quad (3.119)$$

Ecuación de transporte de B en la región ω :

$$\frac{\partial V_\omega^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \frac{\partial^2 V_\omega^B}{\partial \xi^2} + \Phi_{B\mu}^2 (V_\omega^A - V_\omega^B) \quad (3.120)$$

Ecuación de transporte de R en la región ω :

$$\frac{\partial V_\omega^R}{\partial \tau} = \Delta_{RA} \frac{\partial^2 V_\omega^R}{\partial \xi^2} - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi} V_\omega^A V_\omega^R \quad (3.121)$$

Sujetas a las condiciones de frontera en $\xi=1$:

$$\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} = Bi U_f^A + (1 - Bi) V_\omega^A \quad (3.122)$$

$$\frac{\partial V_\omega^B}{\partial \xi} - V_\omega^B = 0 \quad (3.123)$$

$$\frac{\partial V_{\omega}^R}{\partial \xi} - V_{\omega}^R = 0 \quad (3.124)$$

y en $\xi=0$:

$$V_{\omega}^A = 0 \quad (3.125)$$

$$V_{\omega}^B = 0 \quad (3.126)$$

$$V_{\omega}^R = 0 \quad (3.127)$$

Con las condiciones iniciales:

$$U_f^A = 1, \quad V_{\omega}^A = 0, \quad V_{\omega}^B = 0, \quad V_{\omega}^R = 1.25\xi \quad (3.128)$$

Ahora bien, este modelo definido por el sistema de ecuaciones (3.118)-(3.128), se resolvió utilizando el método de Rictmeyer, el desarrollo de este procedimiento se presenta en el Apéndice C.

A lo largo de este capítulo se dedujeron los modelos completos y aproximados que se retomarán en el capítulo cuatro para el estudio de la dinámica de la separación de A en un sistema de emulsión doble contenido en un tanque agitado por lotes. Estos modelos se estudiaron a un nivel de escala III y tienen incorporada a través de propiedades y coeficientes efectivos información del nivel de escala II, es decir de lo que ocurre en el transporte de A en una ED analizando el sistema como 2 regiones homogéneas en lugar de 3 fases líquidas.

Capítulo 4

Análisis y comparación de resultados

4.1 Análisis paramétrico basado en un caso real

El fenol es un compuesto orgánico tóxico de gran relevancia en la industria química [63]. Él o sus derivados se utilizan en la producción de plásticos, fármacos, resinas, pinturas entre otros [64, 65]. Las aguas residuales de dichos procesos contienen grandes concentraciones de fenol que deben ser tratadas antes de su disposición final, ya que se ha demostrado que concentraciones por arriba de 5mg/L de fenol en agua dañan y pueden llegar a destruir ecosistemas acuáticos [66]. Las aguas residuales contaminadas con fenol se han tratado por biodegradación, descomposición térmica, adsorción, pervaporación, extracción líquido-líquido, separación con membranas líquidas soportadas y procesos con ED [67, 68], siendo este último una alternativa viable y que se ha estudiado desde 1974 [11]. La separación de fenol en agua mediante ED generalmente se propone con transporte aumentado por reacción química de tipo I y se han estudiado diferentes fases orgánicas que funcionan como la membrana líquida en una ED [69].

Ahora bien, para el análisis y comparación de los resultados obtenidos con los modelos matemáticos completos y aproximados que se presentan en el capítulo tres, se eligió como caso de estudio la separación de fenol de una disolución acuosa a 25°C, en forma particular se retoma el estudio experimental que en 1996 presentaron Park y col. donde la separación del fenol ocurre gracias al transporte aumentado por reacción química del tipo I y II [70]. En la Tabla 4.1 se alistan las sustancias involucradas en este proceso:

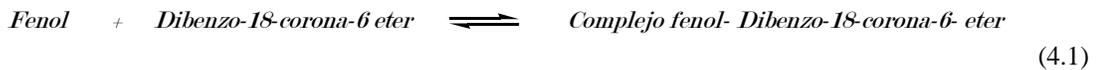
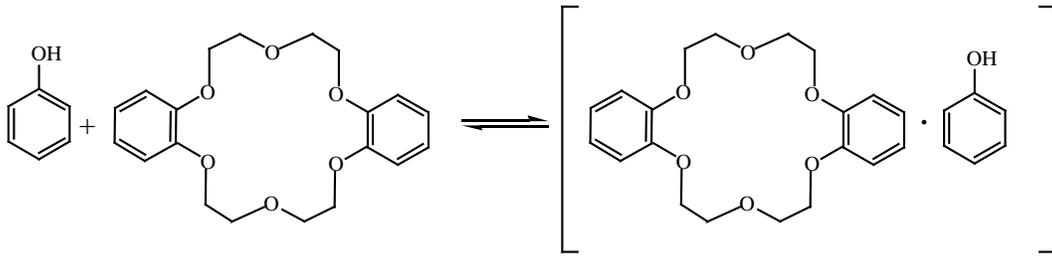
Tabla 4.1 Sustancias que integran la ED del caso estudio [70]

<i>Función</i>	<i>Sustancia</i>
Fase externa (γ)	Disolución acuosa de fenol (diferentes concentraciones)
Fase membrana líquida (μ)	Benceno (C_6H_6)
Fase globular (σ)	Disolución acuosa de hidróxido de sodio (diferentes concentraciones)
Soluto <i>A</i>	Fenol (C_6H_6O)
Acarreador <i>C</i>	Dibenzo-18-corona-6-eter o DBC ($C_{20}H_{24}O_6$)
Complejo <i>B</i>	Complejo Fenol- Dibenzo-18-corona-6-eter ($C_6H_6O-C_{20}H_{24}O_6$)
Reactivo <i>R</i>	Hidróxido de Sodio (NaOH)
Producto <i>P</i>	Fenolato de sodio (C_6H_5NaO)

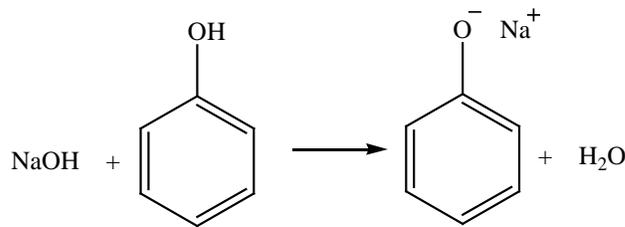
Como se aprecia en la información anterior, el sistema está constituido por una ED del tipo A/O/A. El soluto de interés es el fenol y es parcialmente soluble en agua y totalmente soluble en benceno, el agua y el benceno son poco solubles en comparación con el agua y fenol. El acarreador que es el

DBC y el complejo fenol-DBC son poco solubles en agua, el hidróxido de sodio y el fenolato de sodio son altamente solubles en agua.

El mecanismo de separación ocurre cuando el fenol disuelto en la fase- γ se difunde hasta la interfase $fase-\gamma/fase-\mu$ y reacciona selectivamente con el acarreador DBC, para formar el complejo fenol-DBC, como se muestra en la ecuación (4.1), este es el denominado transporte aumentado por reacción química tipo II. Dicho complejo se transporta por difusión a lo largo de la fase- μ hasta la interfase $fase-\mu/fase-\sigma$ donde debido a la diferencia de concentraciones, se lleva a cabo la reacción en sentido contrario liberándose el fenol.



Ya liberado el fenol en la interfase $fase-\mu/fase-\sigma$, este soluto tiene contacto con el NaOH de la fase- σ e inmediatamente se lleva a cabo la reacción ácido-base, ecuación (4.2), para obtener como producto fenolato de sodio que es insoluble en la fase- μ , por lo que el fenol queda atrapado en la fase- σ en forma de sal. Cuando ocurre esta última reacción se habla de transporte aumentado por reacción química tipo I.



Ahora bien, las propiedades físicas de los compuestos involucrados en este proceso de separación se obtuvieron en algunos casos por estimación y otros tomados de datos experimentales. En primer lugar, las difusividades moleculares del soluto A , el complejo B y el reactivo R se calcularon con la ecuación de Wilke y Chang [71]:

$$\mathcal{D}_{CD} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_D M_D)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_D \nu_C^{0.6}}, \quad (4.3)$$

donde el subíndice C representa al soluto y el subíndice D al disolvente. El peso molecular del disolvente se expresa como M_D , ψ_D es el parámetro de asociación de D , μ_D viscosidad de D , en cp,

v_C es el volumen molar del soluto C , y T es la temperatura absoluta en K. En la Tabla 4.2 se enlistan los valores obtenidos:

Tabla. 4.2 Difusividades moleculares de las sustancias involucradas en el caso de estudio*

<i>Sustancia 1(C)</i>	<i>Sustancia 2 (D)</i>	<i>Difusividad molecular x10⁵ (cm²/s)</i>
Fenol (A)	Agua (fase γ)	0.9
Fenol (A)	Benceno (fase μ)	1.9
Complejo Fenol-DBC (B)	Benceno (fase μ)	0.8
NaOH (R)	Agua (fase σ)	1.8

*Números redondeados

Las difusividades efectivas de A , B y R en la región ω se calcularon mediante la ecuación (4.4) propuesta por Ochoa-Tapia y col. en 1994 [72], quienes obtuvieron una expresión para la difusividad efectiva en coordenadas cilíndricas para sistemas celulares, resolviendo el problema de cerradura, que proviene de aplicar el método del promedio volumétrico en las ecuaciones de transporte del sistema de estudio, utilizando la celda unitaria de Chang.

$$D_{\text{eff}} = \frac{3\bar{\kappa} - 2\varepsilon_{\beta}(\bar{\kappa} - 1) + 4\varepsilon_{\beta}\varepsilon_{\kappa}^{-1/3}(4\pi/3)^{1/3}\alpha_{\kappa}}{3 - \varepsilon_{\beta}(\bar{\kappa} - 1) + 2(3 - \varepsilon_{\beta})\varepsilon_{\kappa}^{-1/3}(4\pi/3)^{1/3}\alpha_{\kappa}} \mathcal{D}_{\beta} \quad (4.4)$$

En esta expresión se encuentran las fracciones volumétricas de las fases β (fase μ) y κ (fase σ) y los parámetros $\bar{\kappa}$ y α_{κ} ,

$$\bar{\kappa} = \frac{\mathcal{D}_{\kappa} K_{eq}}{\mathcal{D}_{\beta}}, \quad \alpha_{\kappa} = \frac{\mathcal{D}_{\sigma}}{lk}, \quad (4.5)$$

que relacionan las difusividades moleculares del compuesto de interés en las fases involucradas, la permeabilidad de la membrana (k), el coeficiente de distribución (K_{eq}) y el diámetro de la celda unitaria (l). En el caso de la difusividad efectiva del complejo B se recupera la expresión de Maxwell mientras que para el producto R , es decir NaOH, la difusividad efectiva es cero ya que la fase- σ no es porosa y el NaOH no se difunde a otra fase.

Por otra parte los datos tomados de los experimentos realizados por Park y col. [70] son el coeficiente de distribución de fenol en la fase- μ y fase- σ ($K_{eq}^{\mu\sigma}$) con un valor de 2.08 y los coeficientes de transferencia de masa de fenol en la fase- γ y en la fase- μ , en el caso del primero, el valor es de 2.38×10^{-5} m/s y para la fase- μ los autores proponen la siguiente relación según la concentración de DBC en kmol/m^3 (C_{DBC}):

$$k_m = (3.5 \times 10^{-3} C_{DBC} + 1.15 \times 10^{-5}) \text{m/s}, \quad (4.6)$$

y sugieren un rango de concentración inicial de DBC en la fase- μ que va desde 1 hasta 15 moles/ m^3 por lo que para fines de esta tesis se tomó un valor de 1.5 moles/m^3 . Posteriormente, estos valores se tomaron como los valores de las permeabilidades efectivas en las regiones η y ω respectivamente ($P_{\text{eff}}^{\eta}, P_{\text{eff}}^{\omega}$), y así fue posible calcular la constante de equilibrio efectiva:

$$K_{\text{eff}}^{\eta\omega} = \frac{P_{\text{eff}}^{\eta}}{P_{\text{eff}}^{\omega}} \quad (4.7)$$

Los valores de las constantes cinéticas de la reacción reversible (4.1) que proponen en [70] son, para la reacción hacia adelante $k_f = 1318.7 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ y para la reacción hacia atrás $k_r = 0.341 \text{ s}^{-1}$.

Ahora bien, como se estableció en el capítulo anterior, los modelos matemáticos presentados en este trabajo están basados en la suposición de reacción de pseudoprimer orden por lo que se expresó a la reacción en la fase- μ como:

$$R_{\mu} = -k_{\mu}C_A + k_{-1}C_B, \quad (4.8)$$

donde se retoma el valor de k_I para obtener a la constante de velocidad de reacción en la fase- μ :

$$k_{\mu} = k_1 C_{CDB} \text{ s}^{-1} \quad (4.9)$$

Y por consiguiente la constante de equilibrio químico en la fase- μ :

$$K_{\mu} = \frac{k_{\mu}}{k_{-1}} \quad (4.10)$$

La constante de velocidad de la reacción en la fase- σ se fijó como $k_{\sigma}=300 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$

Para la configuración del sistema de estudio se estableció un radio de la gota de emulsión de $5.08 \times 10^{-4} \text{ m}$; el volumen de la región externa η , delimitado por el tanque agitado, es de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$; el volumen de la región ω es $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$; y las fracciones volumétricas $\varepsilon_{\mu\omega} = 0.9$, $\varepsilon_{\sigma\omega} = 0.1$. La concentración inicial de fenol en la región externa η es de 200 mol/m^3 y la concentración inicial de hidróxido de sodio en la fase globular es de 250 mol/m^3

La permeabilidad efectiva que incluye la información de la permeabilidad de la región η y los efectos de la convección debido al agitación en el tanque se estableció con un valor de $2.38 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, el mismo que para P_{eff}^{η} .

4.2 Estudio de la dinámica de la separación del soluto A en el sistema de ED contenido en un tanque agitado

Una vez propuesto el caso de estudio y los valores de los parámetros involucrados en el proceso de separación de fenol de una disolución acuosa a 25°C con transporte facilitado por reacción química del tipo I y II, fue posible calcular los números adimensionales necesarios para estudiar, a través del modelo no lineal completo presentado en el capítulo tres, la influencia de las variables y fenómenos que participan en la dinámica de la separación de este compuesto en un sistema de ED contenido en un tanque por lotes y con agitación. Estos números se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 4.3 Número adimensionales utilizados para el análisis de la separación de fenol mediante ED

<i>Números que representan a los fenómenos difusivo</i>	
Número de Biot modificado	$\psi_p = 6$
Número de Biot	$Bi = 23$
<i>Números que representan a las reacciones químicas</i>	
Número de Damköhler en la fase μ	$\Phi_{\mu}^2 = 368$
Número de Damköhler modificado en la fase μ	$\Phi_{B\mu}^2 = 78$
Número de Damköhler en la fase σ	$\Phi_{\sigma}^2 = 2578$

Tabla 4.3 (Continuación) Número adimensionales utilizados para el análisis de la separación de fenol mediante ED*

<i>Números que relacionan fenómenos de transporte y reacciones químicas</i>	
Relación de equilibrio químico de la reacción en la fase- μ y el equilibrio físico entre la fases μ y σ	$\alpha_B = 5$
Relación de difusividades de B y A y el equilibrio químico en la fase μ	$\delta_{BA} = 2.6$
Relación de difusividades entre B y A	$\Delta_{BA} = 0.6$
<i>/Concentraciones iniciales</i>	
$U_{A,0}^f = 1, U_{A,0}^\omega = 0, U_{B,0}^\omega = 0, U_{R,0}^\omega = 1.25$	
<i>Números redondeados</i>	

Por consiguiente, la dinámica de la separación de fenol se presenta gráficamente en la Figura 4.1 donde la concentración del soluto A en la región externa η disminuye conforme pasa el tiempo desde 1, que es el valor inicial de la concentración adimensional de A , $U_f^A(\tau=0)$, hasta un valor constante o concentración de equilibrio, que es 0.614 y se obtiene en $\tau \geq 1.5$ que corresponde a tiempos mayores de 7 min. Para continuar analizando este proceso es útil conocer el porcentaje de separación del soluto A presente en la región η , el cual se define como:

$$\% \text{ de separación de } A = 100(U_f^A(0) - U_f^A(\tau)) \quad (4.11)$$

Por lo tanto, el valor de la concentración de equilibrio corresponde a un porcentaje de separación de A presente en la región η de 38.63%. Este último valor equivale a la máxima separación que se puede obtener, utilizando los valores de la Tabla 4.3, ya que el proceso de separación alcanzó el equilibrio. Simultáneamente, en la gota de emulsión o región interna ω la transferencia de masa del soluto A , aumentada debido a las reacciones químicas (4.1) y (4.2), depende no sólo del tiempo sino de la posición por lo que la concentración de A en ω aumenta a lo largo de la gota de emulsión conforme pasa el tiempo. Esto se observa en la Figura 4.2a donde la concentración de A va aumentando desde la superficie de la gota de emulsión, en $\xi=1$, hasta el centro de ésta en $\xi=0$. Desde los primeros instantes la concentración de A en la superficie se acerca al valor de la concentración en el equilibrio de A en ω , mientras que en el centro de la gota la concentración sigue siendo cero. Al paso del tiempo el soluto A va transfiriéndose a lo largo de la gota hasta que en $\tau=1.5$ y en adelante, se tiene la misma concentración en cualquier punto de la gota de emulsión, es decir el proceso ha llegado al equilibrio, el valor de esta concentración adimensional de A en ω para este caso es de 0.614.

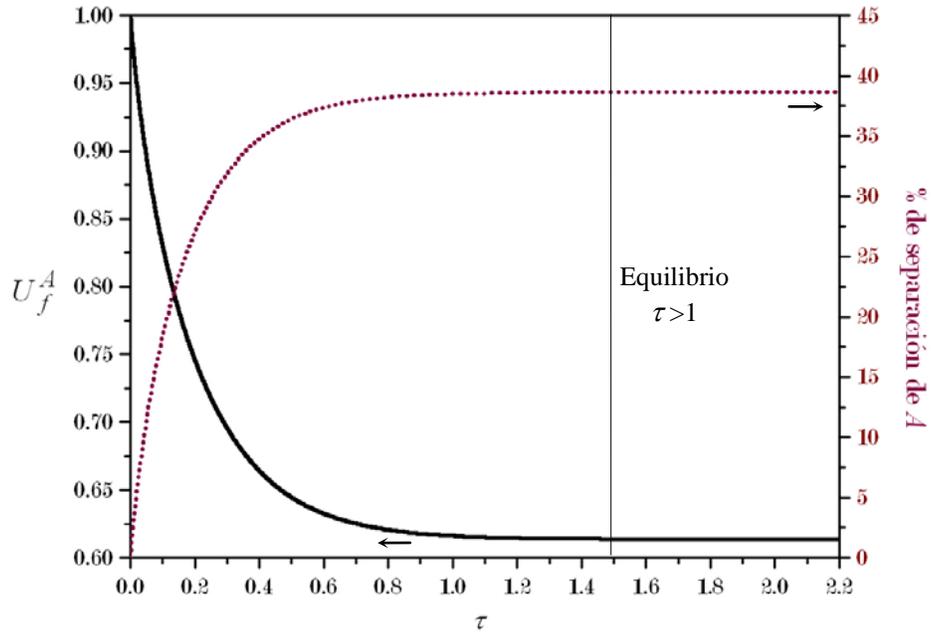


Figura 4.1 — Dinámica de la separación del soluto A en la región externa η
 Evolución del porcentaje de separación del soluto A de la región externa η

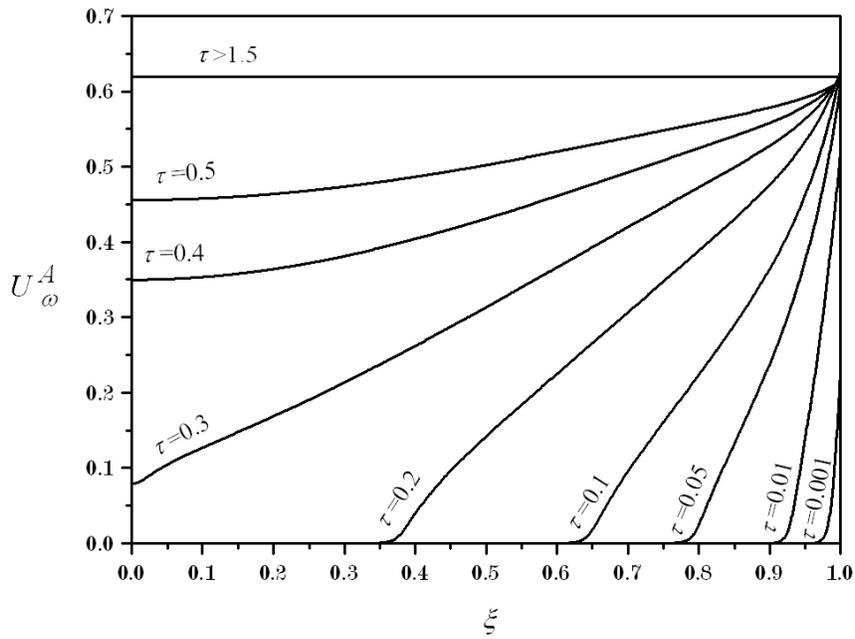


Figura 4.2a Perfil de concentración del soluto A en la gota de emulsión

La dinámica de la transferencia de masa del complejo B en la gota de emulsión, es parecida a la del soluto A en la misma región; en la Figura 4.2b se muestra cómo desde los primeros instantes aparece B en la superficie de la gota de emulsión y gradualmente va aumentando su concentración a lo largo de la burbuja, hasta que nuevamente en $\tau > 1.5$ se llega al equilibrio. La diferencia entre la

transferencia de A y B en la región ω es que B , que es el producto de la reacción reversible (4.1), aparece gradualmente en la gota.

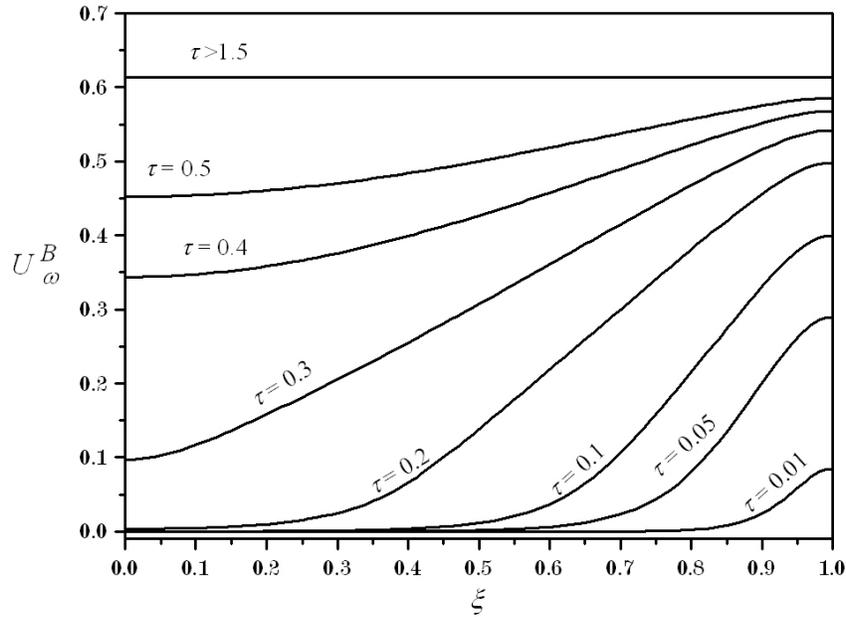


Figura 4.2b Perfil de concentración del complejo B en la gota de emulsión

Por último, se presenta el comportamiento del reactivo R en la región ω , que según se observa en la Figura 4.2c disminuye rápidamente de 1.25, que es el valor inicial de la concentración adimensional de R , hasta 0 en $\tau > 0.3$. El consumo de R empieza en la superficie de la gota de emulsión y conforme se va agotando también se va avanzando a lo largo de la gota hasta que en $\tau > 0.4$ se ha consumido todo el reactivo R presente en la región ω .

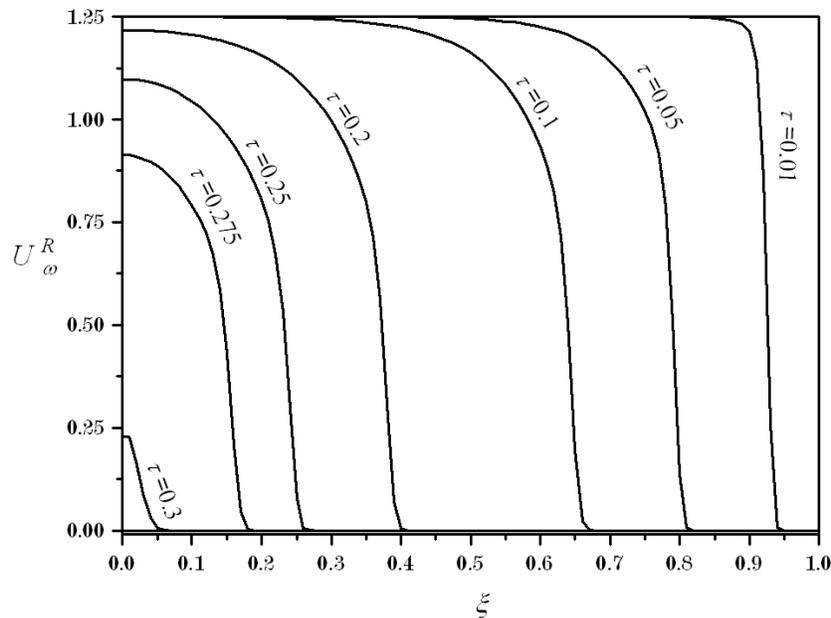


Figura 4.2c Perfil de concentración del reactivo R en la gota de emulsión

Ahora bien, con la finalidad de reafirmar o presentar de forma general lo que sucede en la gota de emulsión, a continuación en la Figura 4.3 se muestran los perfiles de las concentraciones adimensionales promedio $\langle U_{\omega}^A \rangle$, $\langle U_{\omega}^B \rangle$, $\langle U_{\omega}^R \rangle$, para el soluto A , el complejo B y el reactivo R en la región interna ω respectivamente. La concentración adimensional inicial del reactivo R , disminuye hasta agotarse rápidamente, mientras que el soluto A y el complejo B aparecen en la región ω en los primeros minutos e incrementan su concentración conforme pasa el tiempo hasta llegar a un valor máximo, en este momento el proceso en general llega al equilibrio. Es necesario destacar que después de $\tau > 0.3$ ya sólo la reacción reversible ocurre en el proceso de separación.

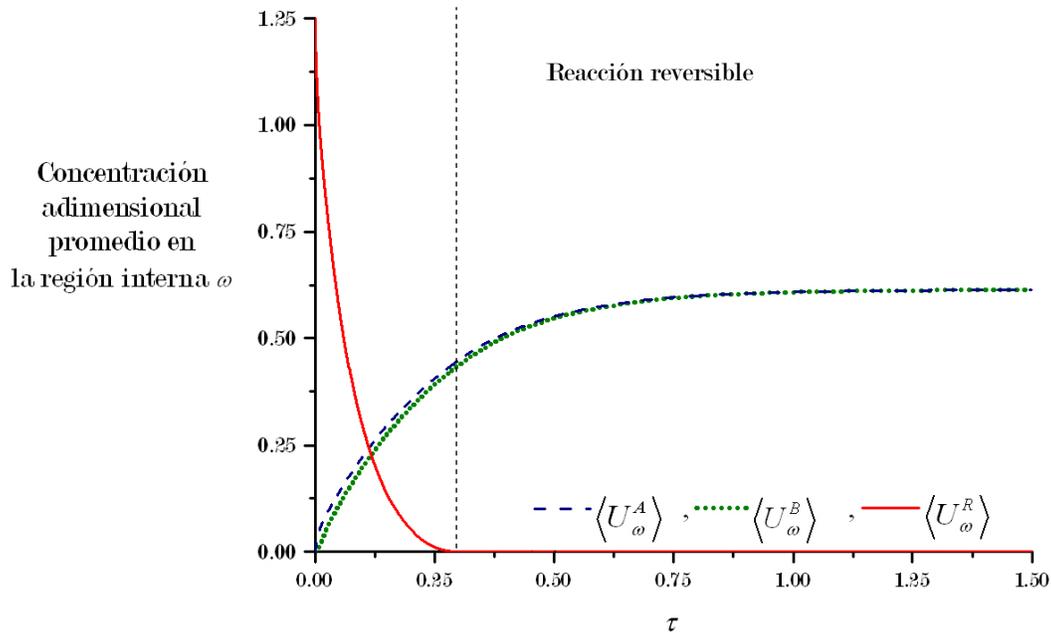


Figura 4.3. Perfiles de concentración adimensional promedio de A , B y R en la región interna ω .

Como se ha mencionado la separación de A de la región externa η , depende de la termodinámica, los fenómenos difusivos y la cinética del sistema en cuestión, ahora bien, cómo afecta al proceso de separación la configuración del sistema de ED, las condiciones de operación y en qué situaciones se obtienen altos porcentajes de separación se abordará a continuación. Para fines de esta tesis dicha configuración se dividió en 6 aspectos que habitualmente son los que se manipulan en estudios experimentales de separaciones con ED:

1. Concentración inicial de reactivo R en la fase- σ
2. Tamaño de la burbuja de emulsión
3. Proporción de fase- μ y fase- σ que conforman la región interna ω
4. Constante de distribución del soluto A en la fase μ y σ
5. Permeabilidad efectiva incluyendo convección
6. Constante de equilibrio efectiva en la interregión $\eta\omega$

4.2.1 Concentración inicial de reactivo R en la fase σ

El porcentaje de separación de soluto A en la región externa depende fuertemente de la cantidad inicial de reactivo R presente en la fase σ , ya que esto mantiene el gradiente de concentración de A entre la región externa η y la región interna ω por más tiempo; En la Figura 4.4 se observa que al utilizar disoluciones de NaOH (R) con concentraciones por arriba de 0.5 molar (M) como fase- σ , se obtienen porcentajes de separación de A del 50% o más. En el caso de estudio la concentración adimensional inicial de R es de 1.25 que equivale a una disolución de NaOH a 0.25 M como fase- σ .

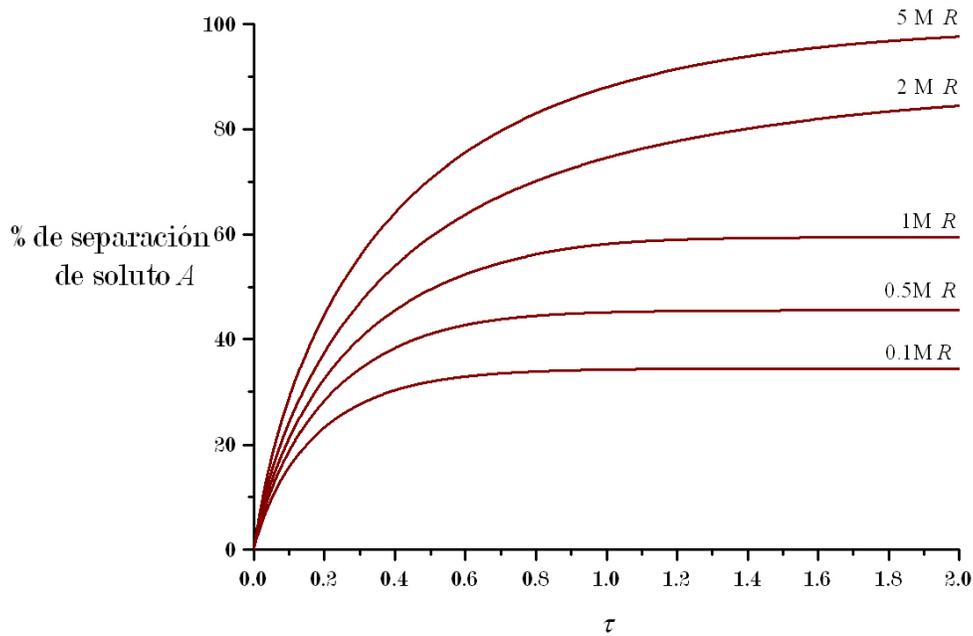


Figura 4.4. Efecto de la concentración inicial de reactivo R (NaOH) sobre la evolución del porcentaje de separación del soluto A de la región externa η como función del tiempo. Conservando constantes todos los valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3

Cabe señalar que al aumentar la cantidad de reactivo R en la fase- σ también se alargan los tiempos de separación, por ejemplo, en los casos donde la concentración inicial de R fue de 2M y 5M en $\tau = 2$ aún no se alcanza el equilibrio como si sucede para los demás casos presentes en la Figura 4.4. Por otra parte, al aumentar la concentración del reactivo R existe un mayor consumo de soluto A en ω por lo que esto se ve reflejado en la cantidad de complejo B y soluto A que permanecen en la gota de emulsión. Esta idea puede comprobarse al comparar la Figura 4.3 con la 4.5 donde la única diferencia es la cantidad inicial de reactivo R que se emplea, 0.25M para la primera y 1M para la segunda que equivale a una concentración adimensional de R de 5. En el caso donde se ocupó 0.25M al llegar al estado estacionario se obtuvo un valor de 0.614 para las concentraciones de adimensionales promedio de A y B , para el caso donde se utilizó 1M el valor de $\langle U_{\omega}^A \rangle$ y $\langle U_{\omega}^B \rangle$ es de 0.405

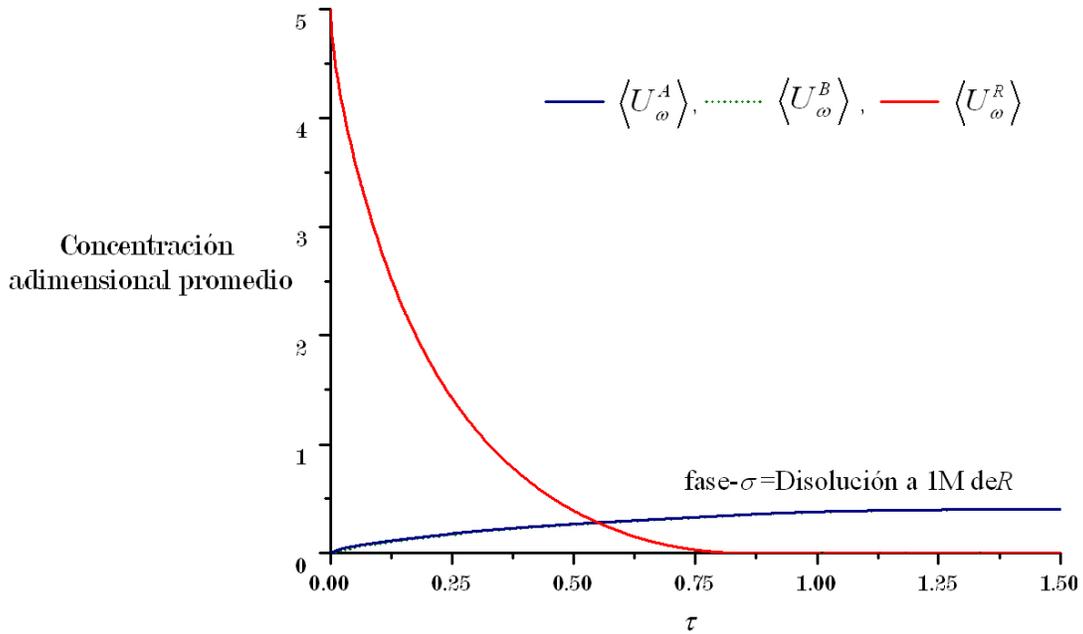


Figura 4.5. Perfiles de concentración adimensional promedio de A, B y R en la región interna ω utilizando una concentración inicial de 1M para el reactivo R. Conservando constantes todos los valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3

4.2.2 Tamaño de la gota de emulsión

Otro aspecto a considerar en la formación de las ED es su tamaño ya que de este depende el área de contacto donde se lleva a cabo el transporte del soluto a separar. Generalmente, es posible referirse al tamaño de las gotas de emulsión por medio de su radio (R_p) que, como se mencionó, varía de 0.1-2 mm dependiendo de la velocidad con la que se agite el tanque, los tensoactivos que se utilicen para estabilizar al sistema de ED, y propiedades físicas de las ED como la viscosidad [1, 10]. Para los modelos matemáticos que se presentan en esta tesis, el valor de R_p afecta a los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ y con ello al proceso de separación. En este sentido en la Figura 4.6 se muestran los perfiles de concentración de A en la región η para 4 diferentes radios de gota de emulsión y en la tabla 4.4 los valores de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$.

Tabla 4.4 Números adimensionales Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ para diferentes configuraciones en el proceso de separación con ED*

R_p (mm)	Bi	ψ_p	$\Phi_{\mu}^2 \times 10^{-3}$	$\Phi_{\sigma}^2 \times 10^{-3}$
0.1	4	1	1×10^{-2}	8×10^{-2}
0.125	5	1.2	2×10^{-2}	0.1
0.2	8	1.9	4.4×10^{-2}	0.3
0.3	11.8	3	0.1	0.7
0.5	19.6	4.9	0.3	2
1	39.3	9.7	1.1	7.7
2	78.6	19.4	4.4	30.1

Tabla 4.4 (Continuación) Números adimensionales Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ para diferentes configuraciones en el proceso de separación con ED*

$\varepsilon_{\mu\omega}$	Bi	ψ_p	$\Phi_{\mu}^2 \times 10^{-3}$	$\Phi_{\sigma}^2 \times 10^{-3}$
0.9	23	6	0.4	2.6
0.7	29.8	8.8	0.4	10
0.5	13.4	39.1	0.35	22
$K_{eq}^{\mu\sigma}$	Bi	ψ_p	$\Phi_{\mu}^2 \times 10^{-3}$	$\Phi_{\sigma}^2 \times 10^{-3}$
5	21	6.5	0.34	6
10	18.1	7.7	0.3	10
20	13.7	8.9	0.2	15
P_{eff} (m/seg)	Bi	ψ_p		
1×10^{-6}	1	0.24		
2×10^{-6}	2	0.47		
1×10^{-5}	9.6	2.4		
1×10^{-4}	95.8	23.7		
0.001	958	237		
$K_{eff}^{\eta\omega}$	Bi			
0.1	0.85			
1	8.5			
10	85			

*Números redondeados

En la Tabla 4.4 se observa que entre mayor sea R_p , mayores serán los 4 números adimensionales involucrados, lo cual se ve reflejado en la rapidez con la que se lleva a cabo la separación, es decir, conforme aumente el valor de los números de Bi , ψ_p , menor será la resistencia al transporte externo comparado con la resistencia al transporte interno, por lo tanto el paso limitante será la transferencia de masa en la región ω . Lo mismo sucede con los números de damköhler $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$, ya en la medida en que estos aumentan, mayor es la rapidez con la que ocurren las reacciones químicas lo cual mantiene un gradiente de la concentración de A entre las dos regiones. Todo lo anterior se observa en la Figura 4.6 donde claramente se muestra que entre mayor es el radio de la gota de emulsión, R_p , menor es el tiempo necesario para que el soluto A presente en la región η se transfiera.

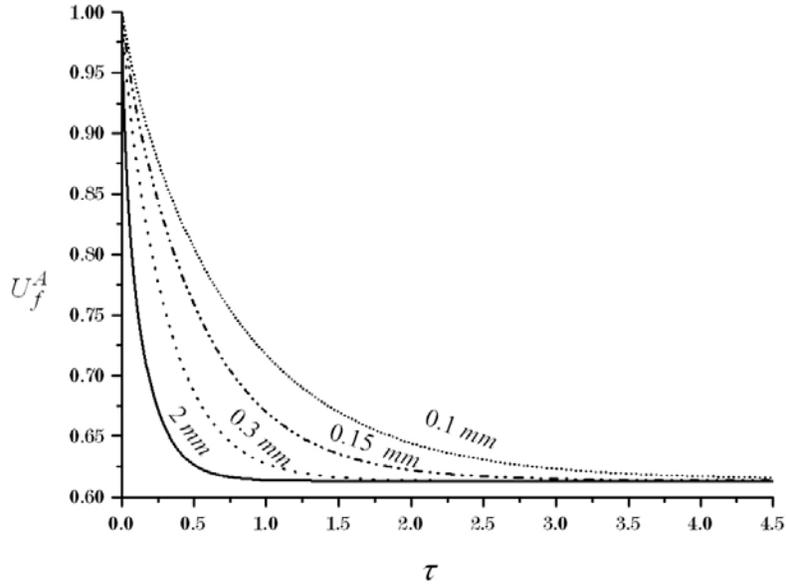


Figura 4.6. Efecto del radio de la gota de emulsión sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η . Utilizando los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$, $\Phi_{\sigma\omega}^2$ de la tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3.

Para reforzar la idea anterior se presenta la Figura 4.7, en ella se advierte el efecto que tiene el tamaño de la gota de emulsión en el tiempo necesario para alcanzar el porcentaje total de separación de A . Por ejemplo, para el caso de un R_p igual 2 mm, el equilibrio se alcanza a $\tau > 1$, sin embargo cuando R_p tiene el valor de 0.1 mm es hasta $\tau > 4$ cuando se llega al equilibrio. Por otra parte, siguiendo con el análisis de la Figura 4.7 es claro que el tamaño de la gota de emulsión no influye en el porcentaje total de separación de A de la región η .

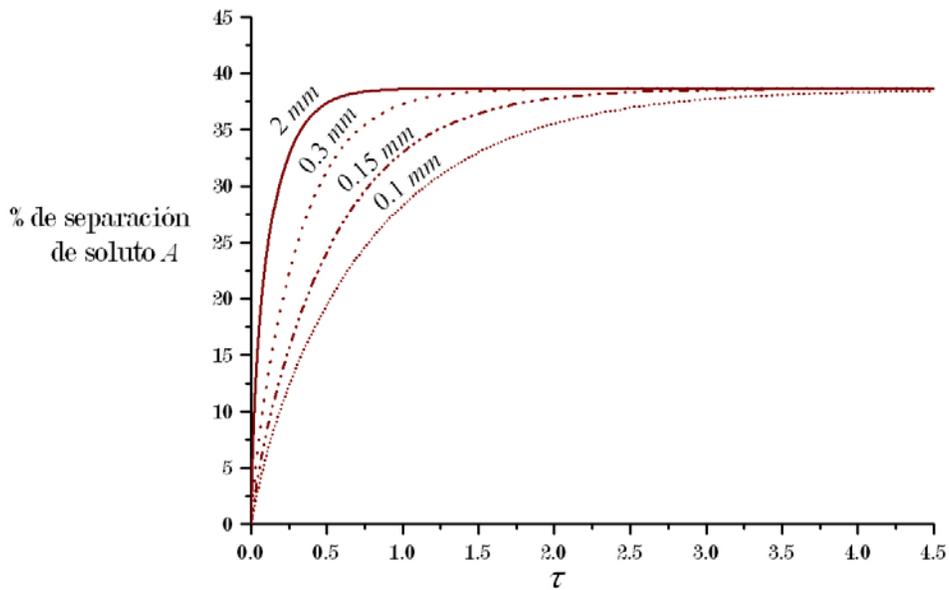


Figura 4.7. Efecto del radio de la gota de emulsión sobre la evolución del porcentajes de separación de A en la región externa η . Utilizando los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$, $\Phi_{\sigma\omega}^2$ de la Tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la Tabla 4.3.

4.2.3 Proporción de fase- μ y fase- σ que conforman la región interna ω

Como se ha establecido, el volumen de la región interna ω está conformado por los volúmenes de las fases μ y σ de la ED en diferentes proporciones. Para el caso de estudio propuesto en la sección 4.1 dicho volumen es de $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de éste, el 90% corresponde a la fase μ y el restante a la fase σ , es decir $\varepsilon_{\mu\omega}=0.9$ y $\varepsilon_{\sigma\omega}=0.1$. Trabajando con el modelo no lineal es posible conocer cuál es la influencia que estas proporciones tienen en la dinámica de la separación de A de la región externa. En Figura 4.8 se aprecia el cambio de los perfiles de concentración de A en la región externa a través del tiempo, cuando se varían las fracciones volumétricas de las fases involucradas. Como se aprecia, los cambios en la concentración en el equilibrio y el tiempo en el que se llega a éste varían ligeramente entre un caso y otro. En la Tabla 4.4 se puede apreciar que los cambios en los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ conforme cambian las fracciones volumétricas de las fases μ y σ son muy pequeños lo cual explica el porqué no existen cambios significativos en la dinámica de la separación de A, aunque si es notorio que al disminuir la proporción de fase μ en el volumen de ω , existe una reducción en el porcentaje de separación de A. El efecto de $\varepsilon_{\mu\omega}$ y $\varepsilon_{\sigma\omega}$ sobre las difusividades efectivas de A y B así como a α_B , δ_{BA} se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Números adimensionales para diferentes configuraciones en el proceso de separación con ED*

$\varepsilon_{\mu\omega}$	$D_{A\omega} \times 10^9 \text{ (m}^2/\text{seg)}$	$D_{B\omega} \times 10^{10} \text{ (m}^2/\text{seg)}$	α_B	δ_{BA}
0.9	1.6	8.1	5	2.6
0.7	1.2	5.8	3	1.9
0.5	0.9	3.8	1.9	1.2
$K_{eq}^{\mu\sigma}$	$D_{A\omega} \times 10^9 \text{ (m}^2/\text{seg)}$	$D_{B\omega} \times 10^{10} \text{ (m}^2/\text{seg)}$	α_B	δ_{BA}
2.08	1.6	8.1	5	2.6
5	1.7	8.1	4	2.4
10	2.04	8.1	3	2.08
20	2.7	8.1	2	1.6

*Números redondeados

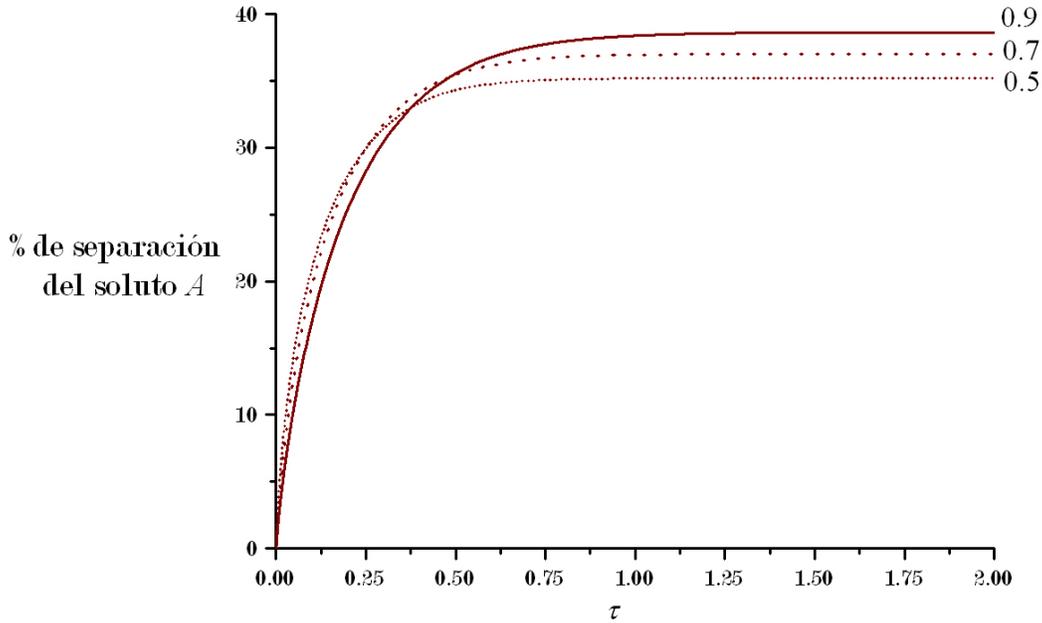


Figura 4.8. Efecto de la fracción volumétrica $\varepsilon_{\mu\omega}$ sobre la evolución del porcentaje de separación del soluto A en la región η . Utilizando los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$, $\Phi_{\sigma\omega}^2$ de la Tabla 4.4 y los números adimensionales de la Tabla 4.5. Las condiciones iniciales son las mismas que en la Tabla 4.3

4.2.4 Constante de distribución del soluto A entre las fase μ y σ

El coeficiente de distribución del soluto A entre las fases μ y σ puede variar dependiendo las condiciones iniciales de los compuestos involucrados y los tensoactivos que se ocupen, para el caso de estudio el valor de dicha constante es de 2.08 y como se mencionó en secciones anteriores se obtuvo experimentalmente [35]. Entre mayor sea este coeficiente de distribución mayor es la solubilidad de A en la fase μ comparado con la fase σ , esto influye fuertemente en el sistema pues su estado termodinámico cambia; en la Figura 4.9 se observa que al aumentar este coeficiente de distribución también incrementa el porcentaje de separación del soluto A en la región η , sin embargo los tiempos de separación son casi los mismos y para $\tau > 1.5$ ya se ha llegado al equilibrio en todos los casos. En este sentido se observa en la Tabla 4.4 que los valores adimensionales que contienen la información de la velocidad por transferencia de masa y reacción química son muy parecidos por lo que es de esperarse que los tiempos de separación no sean tan alejados entre sí. Ahora bien en la Tabla 4.5 se muestran el efecto que el coeficiente de distribución tiene la difusividad efectiva de A en ω , en la relación del equilibrio químico y el físico α_B y en la relación entre las difusividades efectivas δ_{BA} .

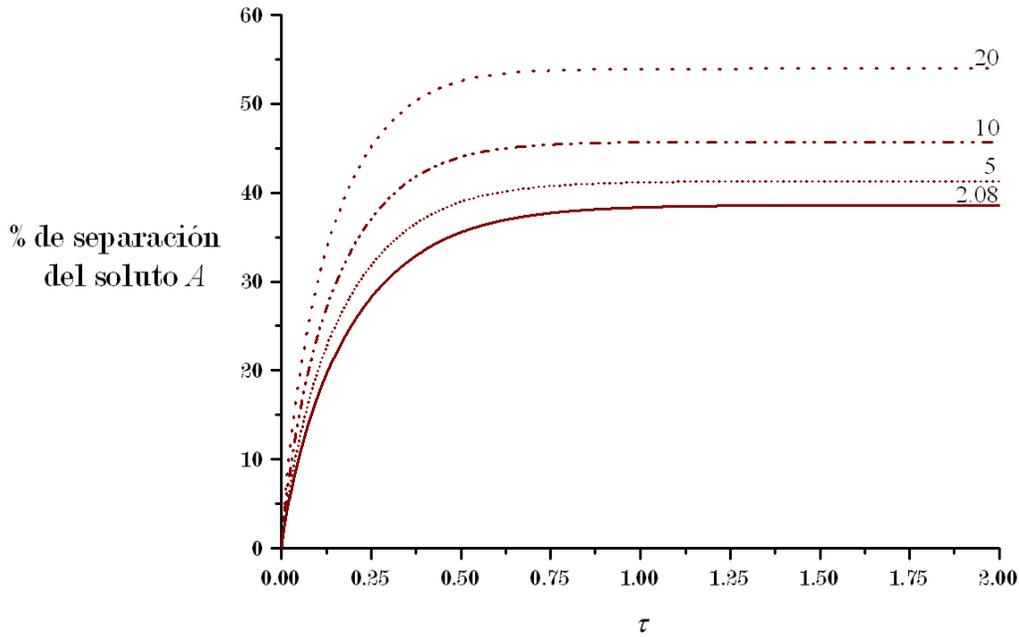


Figura 4.9. Efecto de los coeficientes de distribución de A en las fases μ y σ $K_{eq}^{\mu\sigma}$ sobre la evolución del porcentaje de separación de A en la región externa η . Utilizando los números adimensionales de la Tabla 4.4 y 4.5

4.2.5 Permeabilidad efectiva incluyendo convección

La agitación que se aplica al tanque por lotes, afecta al proceso de separación no sólo en el tamaño de las gotas de emulsión sino también al transporte de masa por convección que está implícito en la permeabilidad efectiva que se utiliza en los modelos presentados en este trabajo. En la Figura 4.10 se observa que al aumentar esta variable, que incluye a la permeabilidad efectiva en la región η (P_{eff}^{η}) y los efectos de la convección del sistema, disminuye el tiempo de separación del soluto A . Por otro lado, para permeabilidades por debajo de 2×10^{-6} m/s se llega al equilibrio en $\tau > 7$, es decir en tiempos mayores a 27 min aproximadamente. Ahora bien la permeabilidad efectiva del sistema afecta fuertemente a los números de Bi y ψ_p (Tabla 4.4), en este sentido entre más pequeña sea la permeabilidad efectiva del sistema, menor serán los números de Biot y Biot modificado, lo cual indica que existe una fuerte resistencia a la transferencia de masa en la región η y por consecuencia los tiempos de separación de A en dicha región son más largos.

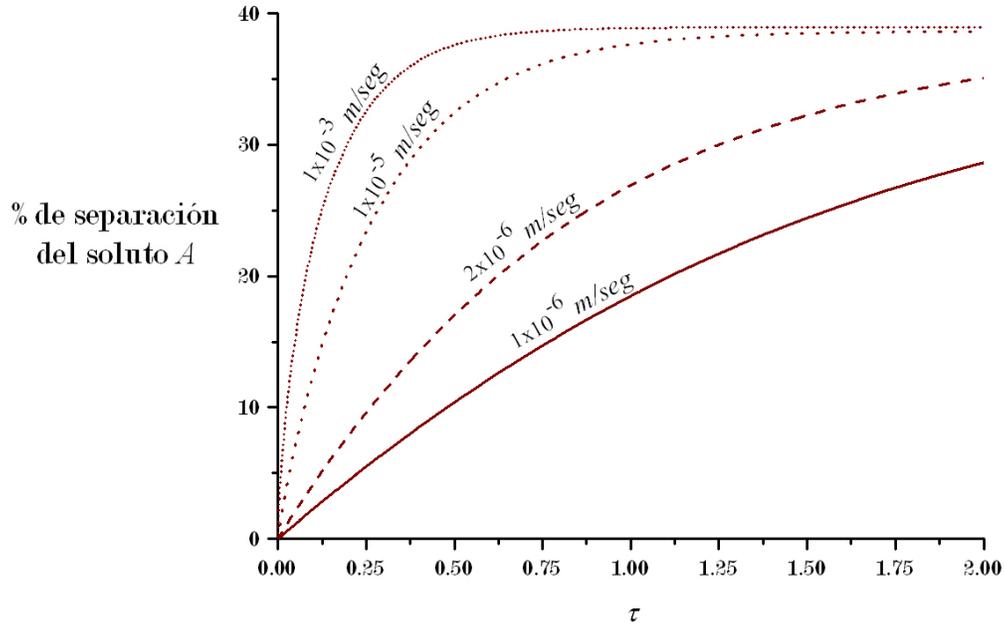


Figura 4.10. Efecto del coeficiente de permeabilidad efectiva y convección P_{eff} sobre la evolución del porcentaje de separación de A. Utilizando los números de Bi , ψ_p de la Tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la Tabla 4.3

4.2.6 Constante de equilibrio efectiva en la interregión $\eta\omega$

Las permeabilidades del soluto A en las interfases $\gamma\mu$ y $\mu\sigma$ ($P_{\gamma\mu}$ y $P_{\sigma\mu}$) en una ED dependen de las propiedades físicas de cada fase así como de los tensoactivos que se utilizan para estabilizar las ED e impedir su coalescencia; estos tensoactivos pueden disminuir la resistencia a la transferencia de masa en las interfases además de ayudar a aumentar la solubilidad del soluto en alguna de las fases. Ahora bien, las permeabilidades efectivas de las regiones homogéneas η y ω P_{eff}^{η} y P_{eff}^{ω} contienen información importante de las permeabilidades del soluto A en ambas interfases y podemos conocer la relación que hay entre ambas, con la ayuda de la constante de equilibrio efectiva, que se presentó en la ecuación (4.7). En el caso de estudio se asigna una $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ de 2.8, es decir se establece que la permeabilidad efectiva en la región η es casi 3 veces el valor de la permeabilidad efectiva en la región ω , el efecto de esto se observa en el Bi como se verá más adelante. Por otra parte, recordando la definición de la ecuación (3.11) la $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ también está relacionada con la concentración inicial de A en la fase γ por lo que entre menor sea esta constante, más diluida será la fase continua y por ende la región η .

Retomando la idea del efecto que tiene esta constante en el número de Bi , en la Tabla 4.4 se percibe que entre menor es la $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ también lo es el valor de Bi lo que indica, como ya se mencionó en las secciones 4.2.2 y 4.2.5, una alta resistencia externa a la transferencia de masa en comparación con la resistencia interna, sin embargo en la Figura 4.11 se aprecia que este hecho no contribuye en la rapidez con la que ocurre la separación ya que en todos los casos a $\tau > 1$ se llega al equilibrio.

Para explicar el efecto en el porcentaje de separación que produce la $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ con base en la idea de que influye en la concentración promedio inicial de A en η , $\{C_{\bar{A}}\}_{\eta}$, se propone el siguiente ejercicio. Tomando una concentración inicial de fenol, $C_{A,0}$, de 200 mol/m^3 y un valor de 10 para la $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ se obtiene una $\{C_{\bar{A}}\}_{\eta}$ de 2000 mol/m^3 , es decir la fase γ es una disolución de fenol a 2M. En este caso el porcentaje de separación esta por abajo del 15%, lo cual es poco favorable. El comportamiento es el contrario cuando $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ es 0.1 ya que la disolución de fenol es muy diluida con una molaridad de 0.02 y un porcentaje de separación por arriba del 95%. Basándose en este comportamiento, una posible explicación es que a entre más diluida sea la disolución de la fase continua por ende poca la cantidad de soluto a separar es factible que los porcentajes de separación sean altos.

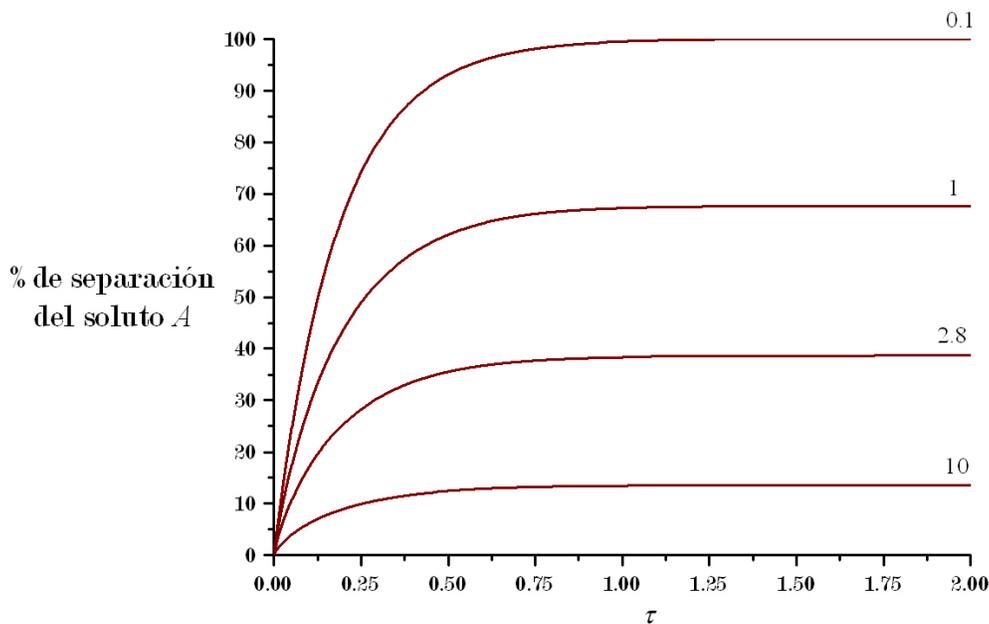


Figura 4.11 Efecto del coeficiente de equilibrio efectivo $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ sobre la evolución del porcentaje de separación de A en la región externa η . Utilizando los números de Bi de la Tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la Tabla 4.3

4.3 Comparación entre las soluciones de los modelos aproximados y los modelos completos lineal y no lineal

Una vez analizada la dinámica de la separación del soluto A en el sistema de ED con ayuda del modelo no lineal completo es del interés de esta tesis comparar dichos resultados con los modelos lineal completo y principalmente con los modelos aproximados ya que se buscan las condiciones a las que los modelos aproximados con soluciones sencillas pueden predecir el comportamiento promedio de los procesos de separación con ED. De esta manera en la Figura 4.12 se presentan los perfiles de concentración del soluto A en la región externa η calculados con los modelos no lineal y

lineal completos y los modelos aproximados tipo I, que incluye transporte aumentado por ambas reacciones, y del tipo II donde el transporte aumentado se debe sólo a la reacción reversible. Cada uno de estos modelos utilizó los valores de los números adimensionales para la separación de fenol presentes en la Tabla 4.4. Al observar la Figura 4.12, se advierte que los modelos lineal y no lineal completos no son comparables debido a que producen diferentes dinámicas de separación; este comportamiento es el esperado ya que la suposición de considerar al reactivo R constante en el modelo lineal es muy fuerte. La única situación en donde estos modelos pueden compararse es cuando en el modelo no lineal se establezcan concentraciones iniciales de R muy altas, aproximadamente de $10M$, situación que en la realidad no es posible o por lo menos no existen experiencias en donde esto se lleve a cabo.

Por otra parte, los modelos lineal completo y aproximado tipo I, que incluyen el transporte aumentado por reacciones químicas en las fases μ y σ , coinciden en el valor de la concentración adimensional de A en el equilibrio que es cero, consecuencia de que a lo largo del proceso de separación siempre existe un gradiente de concentración entre las regiones η y ω provocado por la reacción irreversible entre A y R , esta reacción se lleva a cabo hasta que A se agota. El modelo aproximado tipo I comparado con el modelo lineal completo tiene un error promedio a lo largo del proceso de separación de 42% pues a pesar de que el comportamiento de la dinámica entre ambos modelos es parecido, los tiempos de separación varían. En la dinámica de separación obtenida con el modelo lineal completo se llega al equilibrio a $\tau > 0.75$ pero para el modelo aproximado tipo I es hasta $\tau > 1.75$ cuando se alcanza el equilibrio.

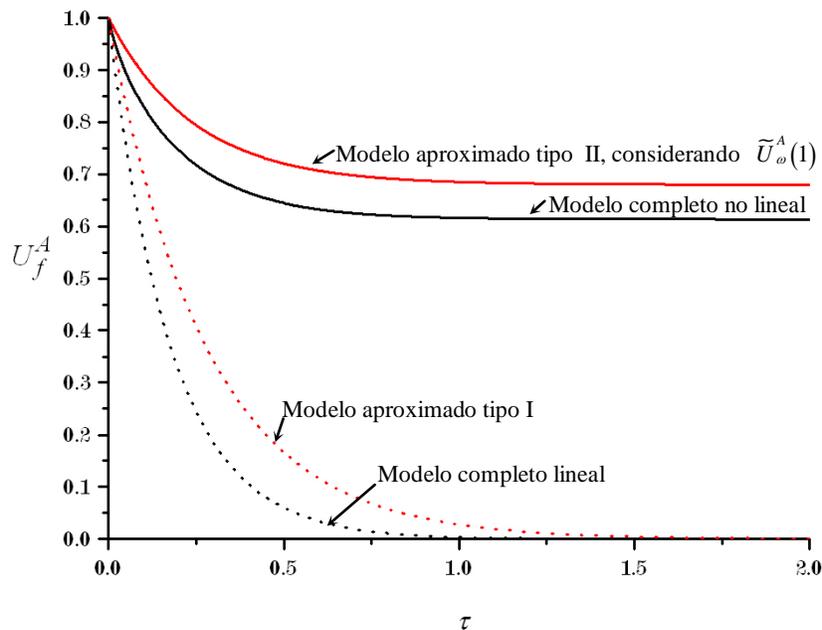


Figura 4.12 Dinámica de la separación de A en la región externa η obtenida con diferentes modelos matemático. Utilizando los valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3

Ahora bien, los modelos no lineal completo y aproximado tipo II son mucho más parecidos, sin embargo no son comparables debido a que en el primero se consideran las reacciones químicas en las fases μ y σ y en el segundo sólo la reacción en la fase- μ . En este sentido el error promedio entre ambos modelos aumenta conforme lo hace la concentración inicial del reactivo R . Por ejemplo en la

Figura 4.12 el modelo no lineal completo considera una concentración inicial de R de 0.25M y el error promedio de la separación de A entre ambos modelos es de 10.4% pero si la concentración inicial de R se incrementara hasta 1M en el modelo no lineal completo, el error promedio entre este modelo y el aproximado tipo II aumentaría a 53%. Siguiendo esta lógica la mejor comparación entre ambos modelos es cuando se supone que el modelo no lineal completo considera sólo la reacción reversible en la fase- μ , lo que nos da un error promedio de 1.03% entre los resultados del modelo aproximado tipo II y el modelo completo no lineal que considera sólo reacción reversible (Figura 4.13).

Siguiendo con el análisis de las relaciones que existen entre los diferentes modelos, en la Figura 4.13 se comparan el modelo aproximado tipo II, que considera las desviaciones de la concentración promedio, el modelo aproximados tipo I, que no considera las desviaciones y el modelo no lineal completo; cabe señalar que para que esta comparación tenga sentido fue necesario considerar sólo reacción reversible en la fase μ en los 2 últimos modelos. Analizando las dinámicas de separación que estos 3 modelos ofrecen se destaca el hecho de que se llega a concentraciones de A muy parecidas en el equilibrio, sin embargo nuevamente la rapidez con la que suceden los procesos varía considerablemente. En la dinámica del modelo tipo I, se llega al equilibrio a partir de $\tau = 0.4$ pero para los otros dos modelos no se llega a este punto hasta después de un valor de $\tau > 0.9$.

La Figura 4.13 también nos permite entender la importancia que tiene el calcular las desviaciones de la concentración promedio de A en la superficie de la gota de emulsión, $\tilde{U}_\omega^A(1)$, ya que se observa como la dinámica del modelo aproximado tipo II mejora las predicciones de la dinámica de separación del soluto A al compararlo con la dinámica del modelo completo. El error promedio entre las dinámicas de ambos modelos se encuentra alrededor del 0.5 a 15%, dependiendo de las condiciones de operación a las que se lleve a cabo el proceso de separación.

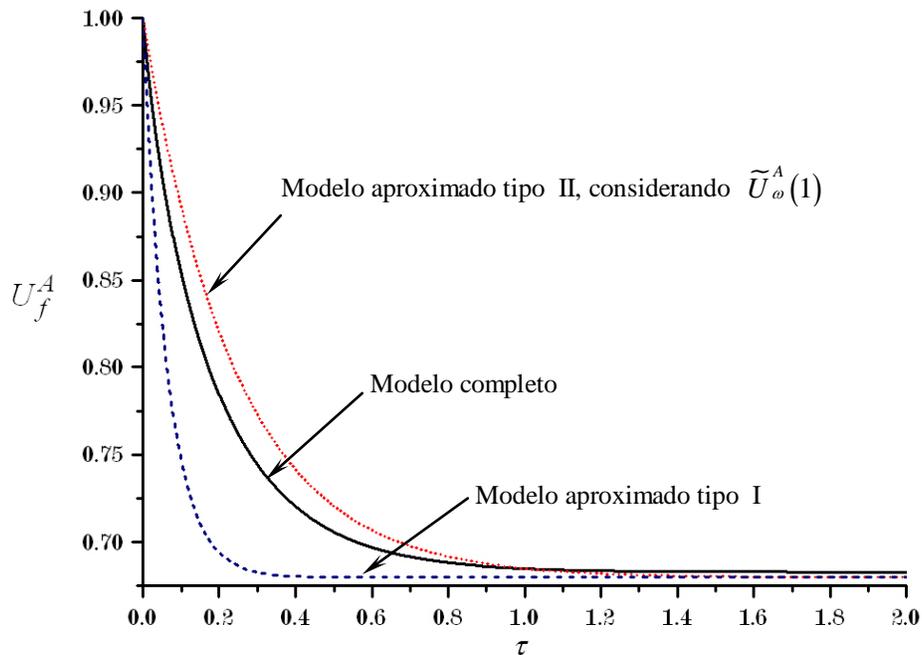


Figura 4.13 Dinámica de la separación de A en la región externa η obtenida con 3 diferentes modelos. Los 3 modelos consideran transporte aumentado por la reacción química reversible. Para obtener las dinámicas se utilizaron los valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3

Una vez encontrado que el modelo aproximado tipo II es el que mejores predicciones arroja con base en el modelo completo, se tiene como finalidad conocer en qué proporción se ajustan los resultados de ambos modelos, de tal forma que se conozcan las condiciones de operación, de un proceso de separación con ED en un tanque agitado, a las cuales el modelo aproximado tipo II puede utilizarse con seguridad de que este predice correctamente la dinámica de separación, por ello a continuación se presentan 4 figuras en las que se establecen condiciones de operación diferentes y se obtienen los porcentajes del error promedio de las dinámicas de separación de ambos modelos.

En primer lugar en la Figura 4.14 se presentan 2 casos de dinámicas de separación a diferentes radios de gota de emulsión. En estas dos situaciones se encontró que para el radio más grande, es decir cuando se tienen números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$ y $\Phi_{\sigma\omega}^2$ muy altos el error promedio es de 14% y en la situación contraria, cuando el radio de burbuja de emulsión es muy pequeño al igual que los números adimensionales ya mencionados, el error promedio se reduce a 0.2%.

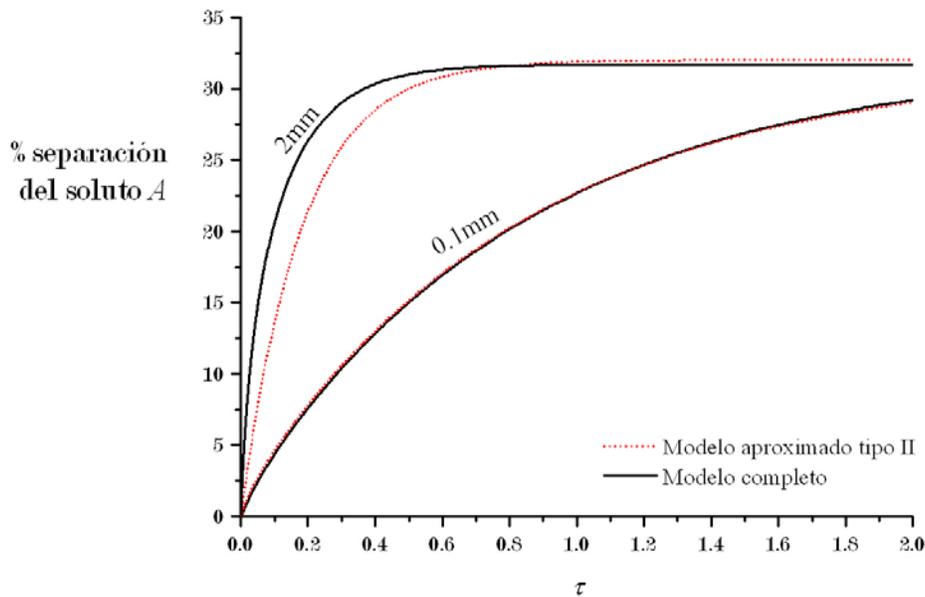


Figura 4.14 Efecto de radio de la gota de emulsión sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η . Para obtener estos resultados se utilizaron los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$, $\Phi_{\sigma\omega}^2$ de la tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la tabla 4.3. El modelo completo sólo considera a la reacción reversible en la fase μ

Este mismo ejercicio se repitió ahora variando la constante de equilibrio efectiva, en la Figura 4.15a se muestra que esta para un valor de 0.1 de esta constante se obtuvo un ajuste con un error del 0.3%. Al incrementar $K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$ el error hasta un 10%. Analizando de la misma forma la Figura 4.15b se advierte que una variación en la fracción volumétrica de la región ω no influye en el error promedio al comparar los resultados de ambos modelos, este error promedio oscila entre 6%. Finalmente en la Figura 4.15c se muestra el efecto del coeficiente de distribución en las fases μ y σ y se observa que el error promedio disminuye al aumentar el coeficiente de distribución.

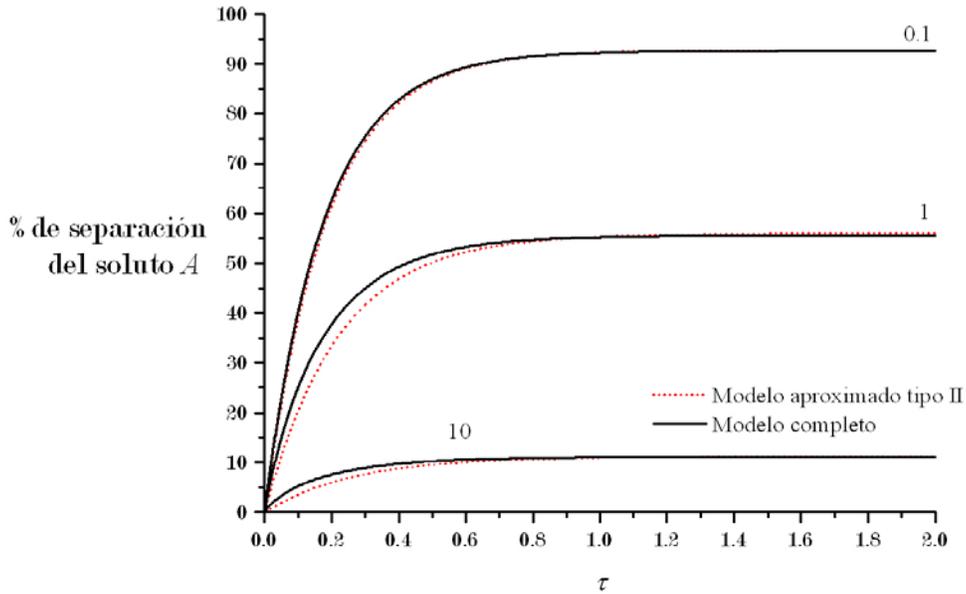


Figura 4.15a Efecto de la constante de equilibrio efectiva $K_{\text{eff}}^{\eta_{\infty}}$ sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η . Para obtener estos resultados se utilizaron los números de Bi de la Tabla 4.4 y conservando los demás valores de los números adimensionales del caso de estudio presentados en la Tabla 4.3. El modelo completo sólo considera a la reacción reversible en la fase μ

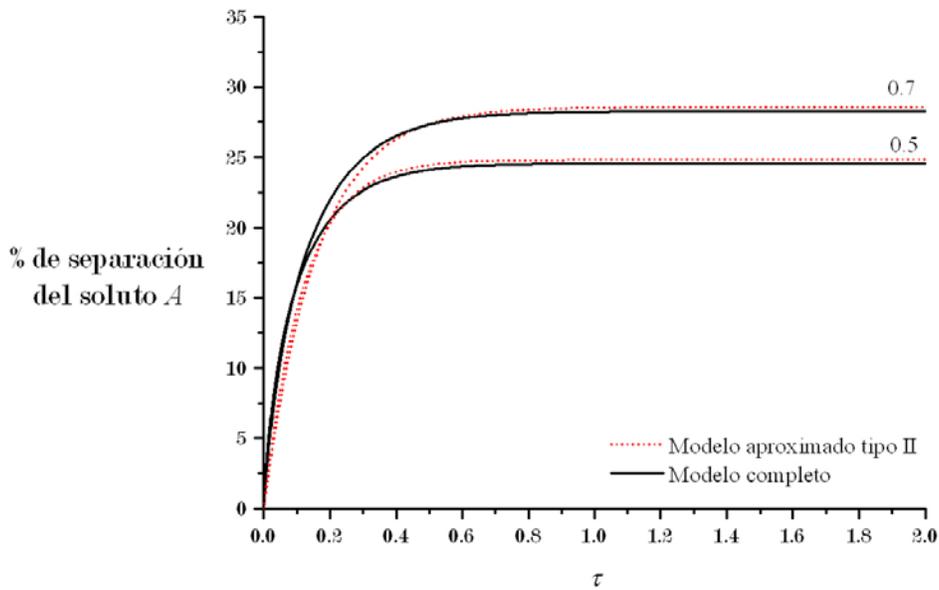


Figura 4.15b. Efecto de la fracción volumétrica $\varepsilon_{\mu_{\infty}}$ sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η . Para obtener estos resultados se utilizaron los números de Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu_{\infty}}^2$, $\Phi_{\sigma_{\infty}}^2$ de la Tabla 4.4 y los números adimensionales de la Tabla 4.5. El modelo completo sólo considera a la reacción reversible en la fase μ

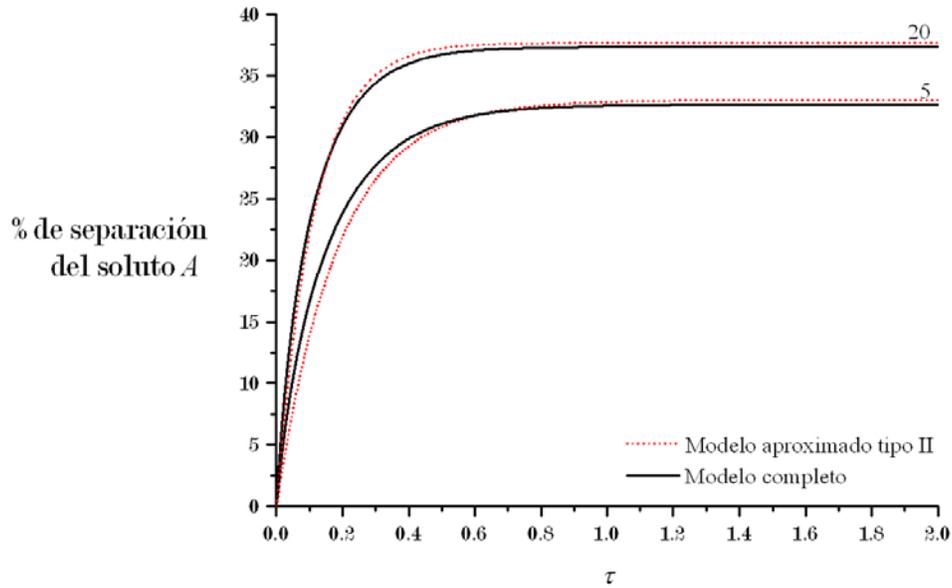


Figura 4.15c Efecto del coeficiente de distribución de A en las fases μ y σ , $K_{eq}^{\mu\sigma}$, sobre la dinámica de la separación de A en la región externa η . Para obtener estos resultados se utilizaron los números adimensionales de la Tabla 4.4 y 4.5. El modelo completo sólo considera a la reacción reversible en la fase μ

Basándose en lo presentado, se concluye que el modelo aproximado tipo II predice con un error promedio de 1% comparado con el modelo completo cuando la configuración del sistema de ED y las condiciones de operación son a Bi , ψ_p , $\Phi_{\mu\omega}^2$, $\Phi_{\sigma\omega}^2$ pequeños, por ejemplo cuando el radio de la gota de emulsión es pequeña al igual que la constante de equilibrio efectiva.

Conclusiones

En este trabajo se dedujeron y evaluaron diferentes modelos matemáticos que describen aspectos fundamentales de la separación de un soluto en un sistema de ED contenido en un tanque por lotes con agitación, incluyendo transporte aumentado por reacción química irreversible en la fase globular (reacción tipo I) y reacción reversible en la fase membrana líquida (reacción tipo II). Estos modelos se clasificaron en modelos completos lineal y no lineal con soluciones numéricas y modelos aproximados I y II con soluciones analíticas.

A partir del modelo completo lineal, que supone que la reacción irreversible en la fase globular (fase- σ) es de pseudoprimer orden, se dedujo un modelo aproximado que supone que la concentración a lo largo de gota de emulsión es representada por una concentración promedio. Por la forma en la que se solucionó este modelo aproximado, fue necesario hacer la siguiente clasificación:

Modelo aproximado I: Se despreció el efecto de las desviaciones de la concentración promedio en la superficie de la burbuja de emulsión y debido a esto, la concentración puntal evaluada en dicha superficie quedó representada por la concentración promedio: $U_{\omega}^A|_{\xi=1} = \langle U_{\omega}^A \rangle$

Modelo aproximado II: Se tomó en cuenta la contribución de las desviaciones de la concentración promedio en la gota de emulsión por lo que la concentración puntal evaluada en la superficie de la gota de emulsión quedó representada por: $U_{\omega}^A|_{\xi=1} = \langle U_{\omega}^A \rangle + \tilde{U}_{\omega}^A|_{\xi=1}$. Sin embargo, para poder resolver analíticamente el problema se consideró sólo transporte aumentado por reacción química reversible en la fase membrana líquida (fase- μ).

Ahora bien, con el objeto de entender los aspectos fundamentales de los procesos de separación con ED, se analizó a través del modelo completo no lineal, la dinámica de la separación de fenol de una disolución acuosa en un sistema de ED donde se llevó a cabo transporte aumentado por reacciones químicas reversible e irreversible. En este estudio se encontró que las variables que afectan fuertemente al proceso de separación son la concentración inicial de reactivo R en la fase- σ , la cantidad inicial de soluto en la fase externa y el tamaño de la gota de emulsión. Este tipo de análisis fue posible a que todos los modelos presentados en este trabajo se basaron en el modelo de dos regiones homogéneas que fue deducido rigurosamente lo que permite conocer de una manera más clara cuáles y cómo funciona las variables que afectan al sistema de ED. Por ejemplo a diferencia de los modelos que proponen que la reacción irreversible en la fase σ es instantánea, en los modelos completos y aproximados es posible conocer el efecto del transporte aumentado por reacción química en la gota de emulsión.

Al comparar los resultados del modelo completo lineal y el no lineal se obtuvo un error por arriba del 100% con esto se puede concluir que la suposición de mantener constante la concentración del reactivo R en la fase globular es muy fuerte, experimentalmente se tendrían que considerar concentraciones exageradamente grandes de reactivo R , lo cual en la realidad es muy poco

probable. También se encontró que el modelo aproximado I, que considera ambas reacciones químicas, reproduce en buena medida la dinámica de separación de A en un sistema de ED obtenida mediante el modelo completo lineal.

El modelo aproximado II, que considera sólo reacción reversible, reproduce muy bien la tendencia de la dinámica de la separación obtenida con el modelo no lineal completo cuando se elimina la contribución de la reacción irreversible. Dicho error en promedio va desde 13-0.2 %, los porcentajes de error más pequeños se obtienen cuando existe una mayor resistencia al transporte externo, que da como resultado que el proceso de separación sea relativamente lento. De esta forma se comprobó que al incluir el efecto de las desviaciones de la concentración promedio en el modelo aproximado II existe una mejora en la predicción del proceso transitorio de separación. El modelo aproximado II es muy útil sobre todo cuando los números de Biot, Biot modificado y los números de Damköhler son pequeños.

Una de las aportaciones más importantes de este trabajo es que se demostró la utilidad de modelos aproximados con soluciones analíticas ya que predicen en buena medida procesos de separación con ED. Adicionalmente con soluciones de este tipo se conoce de manera inmediata la solución buscada y no como en los modelos de soluciones numéricas donde es necesario conocer toda la historia del proceso.

Con lo logrado en este proyecto de investigación es de interés seguir encontrando modelos matemáticos aproximados basados en modelos rigurosos que permitan describir procesos de separación con ED y que proporcionen información suficiente para el diseño de este tipo de procesos, en este sentido cómo continuación a este proyecto se plantea poder resolver con la misma metodología el modelo aproximado no lineal, que queda descrito como:

En la región externa, contenida en el tanque:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(U_\omega^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (5.1)$$

En la gota de emulsión:

$$\frac{d\langle U_\omega^A \rangle}{d\tau} = 3Bi \left(U_f^A - U_\omega^A \Big|_{\xi=1} \right) - \Phi_\mu^2 \left(\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle \right) - \Phi_\sigma^2 \langle U_\omega^R \rangle \langle U_\omega^A \rangle \quad (5.2)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^B \rangle}{d\tau} = \Phi_{B\mu}^2 \left(\langle U_\omega^A \rangle - \langle U_\omega^B \rangle \right) \quad (5.3)$$

$$\frac{d\langle U_\omega^R \rangle}{d\tau} = \Phi_{R\sigma}^2 \langle U_\omega^A \rangle \langle U_\omega^R \rangle \quad (5.4)$$

Donde, el problema de las desviaciones de las concentraciones promedio en estado cuasiestacionario queda definido de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dU_\omega^A}{d\xi} \right) - 3Bi \left(U_f^A - U_\omega^A \Big|_{\xi=1} \right) - \Phi_\mu^2 \left(\tilde{U}_\omega^A - \tilde{U}_\omega^B \right) = 0 \quad (5.5)$$

$$\Delta_{BA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dU_{\omega}^B}{d\xi} \right) \right) + \Phi_{B\mu}^2 \left(\tilde{U}_{\omega}^A - \tilde{U}_{\omega}^B \right) = 0 \quad (5.6)$$

$$\Delta_{RA} \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dU_{\omega}^R}{d\xi} \right) \right) - \Phi_{R\sigma}^2 \tilde{U}_{\omega}^A \tilde{U}_{\omega}^R = 0 \quad (5.7)$$

Aunque estos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias deberán resolverse numéricamente, su solución es más sencilla que la solución numérica del modelo completo no lineal y como se ha visto en este trabajo, si se incluye la corrección de las desviaciones de las concentraciones promedio es probable que el modelo aproximado propuesto prediga con un error aceptable lo que ocurre en un proceso de separación con cinéticas no lineales en un sistema de emulsión doble.

Nomenclatura

$\mathcal{A}_{\eta\omega}$	Área de la región homogénea η , m^2
$\mathcal{A}_{\text{paredes}}$	Área de las paredes que forman el tanque agitado, m^2
$\mathcal{A}_{\text{agitador}}$	Área del agitador del tanque agitado, m^2
$\mathcal{A}_{\eta\omega}$	Área de de la interface $\eta\omega$, m^2
C_{ij}	Concentración puntual de la especie i (A, B, R) en la fase $j(\sigma, \mu, \gamma)$, mol/m^3
$\{C_A\}_\alpha$	Concentración volumétrica promedio para la región homogénea α (η, ω), mol/m^3
$\langle C_{ij} \rangle_\omega^j$	Concentración promedio intrínseca de la especie i (A, B, R) en la fase $j(\sigma, \mu, \gamma)$, mol/m^3
$\langle C_A^f \rangle$	Concentración promedio del soluto A en el fluido (fase- η), de un tanque agitado, mol/m^3
\tilde{C}_{ij}	Desviaciones de la concentración promedio de la especie i (A, B, R) en la región j (η, ω)
C_0	Concentración inicial del soluto A en la región homogénea ω , mol/m^3
\mathcal{D}_{Ay}	Difusividad molecular de A , en la fase γ , m^2/s
$\mathbf{D}_{i\omega}$	Tensor de difusividad de la especie i (A, B, R) en la región homogénea ω , m^2/s
$\varepsilon_{j\omega}$	Fracción hueca de la fase $j(\sigma, \mu, \gamma)$ en la región homogénea ω
K_μ	Constante de equilibrio de reacción de la fase μ
$K_{\text{eq}}^{\mu\sigma}$	Constante de distribución del soluto A entre las fases μ y σ
$K_{\text{eff}}^{\eta\omega}$	Coefficiente efectivo de equilibrio para la interregión $\omega\eta$
k_μ	Constante de velocidad de reacción en la fase μ , $\text{m}^3/\text{mol s}$
k_σ	Constante de velocidad de reacción en la fase σ , s^{-1}
$\mathbf{n}_{\mu\gamma}$	Vector unitario normal dirigido de la fase μ a la fase γ
$\mathbf{n}_{\mu\sigma}$	Vector unitario normal dirigido de la fase μ a la fase σ
$\mathbf{n}_{\eta\omega}$	Vector unitario normal dirigido de la región η a la región ω
N_A	Flux molar de la especie A , $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$
$P_{\sigma\mu}$	Permeabilidad de la interfase $\sigma\mu$
$P_{\gamma\mu}$	Permeabilidad de la interfase $\gamma\mu$
P_{eff}^η	Permeabilidad efectiva para la región homeogénea η , m/s
P_{eff}	Permeabilidad efectiva para el sistema de ED contenido en el tanque agitado, m/s
R_j	Tasa de reacción para la fase $j(\sigma, \mu)$, $\text{mol}(\text{s m}^3)^{-1}$
$\langle R \rangle_\omega$	Tasa de reacción efectiva para la región homogénea ω , $\text{mol}(\text{s m}^3)^{-1}$
r	Radio de la partícula

t	Tiempo, s
U_f^A	Concentración adimensional del soluto A en la fase η en el reactor de tanque agitado.
U_j^i	Concentración adimensional de la especie $i(A, B)$ en la región $j(\eta, \omega)$
V_j	Volumen de la fase $j(\sigma, \mu, \gamma)$, m^3
\mathcal{V}_j	Volumen de la región homogénea $j(\eta, \omega)$, contenido en un tanque agitado, m^3
ξ	Posición radial adimensional
τ	Tiempo adimensional

Referencias

- [1]V. S. Kislik, *Liquid Membranes. Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater treatment*, Elsevier, Great Britain, 2010
- [2]W. S. Ho, T. A. Hatton, E. N. Lightfoot, N. N. Li, Batch Extraction with liquid surfactant membranes: A diffusion controlled model, *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, 28 (1982) 662-670
- [3]P. Strover, P. P. Varanasi, Transport Processes in Liquid Membranes: Double Emulsion Separation Systems, *Separation and Purification Methods*, 11 (1982) 29-69.
- [4]N. N. Li, Separating hydrocarbons with liquid membranes, US Patent 3,410,794 (1968)
- [5]N. N. Li, Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10 (1971) 215-221
- [6]R. P. Chan, N. N. Li, Separations of organic compounds by liquid membrane processes, *Journal of Membrane Science*, 1 (1976) 129-142
- [7]E. S. Matulevicius, N. N. Li, Facilitated transport through liquid membranes, *Separation & Purification Reviews*, 4 (1975) 73-96
- [8]N. N. Li, Facilitated transport through liquid membranes-an extended abstract, *Journal of Membrane Science*, 3 (1978) 265-269
- [9]J. D. Way, R.D. Noble, T. M. Flynn, D. E. Sloan, Liquid membrane transport: a survey, *Journal of Membrane Science*, 12 (1982) 239-259
- [10]A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. Sastre, *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press. Taylor & Francis Group, Estados Unidos, 2009
- [11]R. P. Chan, N. N. Li, Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Separation Science*, 9 (1974) 505-519
- [12]A. Hachemaoui, K. Belhamel, y Hans-Jörg Bart, Emulsion liquid membrane extraction of Ni(II) and Co(II) from acidic chloride solutions using bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, *Journal of Coordination Chemistry*, 63 (2010) 2337-2348
- [13]M. A. Malik, M. A. Hashim y F. Nabi, Extraction of Metal Ions by ELM Separation Technology, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012) 346-356
- [14]D. Pimentel-González, S. Revah, R. Campos-Montiel, O. Monroy-Hermosillo, E.J. Vernon-Carter, A laboratory study of the biodegradation of MTBE solubilised in water by a microbial consortium entrapped in a water-in-oil-in-water double emulsion, *Process Biochemistry* 43 (2008), 1239-1243
- [15]Development of an emulsion liquid membrane system for separation of acetic acid from succinic acid, S. C. Lee, K-S Hyun, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 333-339
- [16]Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic liquid (RTIL) carrier, S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009) 254-262
- [17]M. T. A. Reis, O. M. F. de Freitas, L. M. Ferreira and J. M. R. Carvalho, Extraction of 4-Hydroxycinnamic Acid from Aqueous Solution by Emulsion Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 841-860
- [18]A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 973-981

- [19]A. Hachemaoui, K. Belhamel y H-J. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of Ni(II) and Co(II) from acidic chloride solutions using bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, *Journal of Coordination Chemistry*, 63 (2010) 2337–2348
- [20]A. Manzak y O. Tutkun, Extraction of Citric Acid Through an Emulsion Liquid Membrane Containing Aliquat 336 as Carrier, *Separation Science and Technology*, 39 (2004) 2497–2512
- [21]M. L. F. Gameiro, P. Bento, M. R. C. Ismael, M. T. A. Reis, J M.R. Carvalho, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, *Journal of Membrane Science* 293 (2007) 151–160
- [22]A. Choudhury , S. Sengupta , C. Bhattacharjee y S. Datta, Extraction of Hexavalent Chromium from Aqueous Stream by Emulsion Liquid Membrane (ELM), *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 178–185
- [23]F. Valenzuela, C. Araneda, F. Vargas, C. Basualto, J. Sapag, Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 102-108
- [24]P. S. Kanekar, S. J. Wagh y V. V. Mahajani, Process Intensification via Liquid Emulsion Membrane Technique in Extraction and Enrichment of Rhodium (III) from Chloride Media, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 562–571
- [25]Kabita Chakrabarty, Prabirkumar Saha, Alope Kumar Ghoshal, Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 360 (2010) 34-39
- [26]R. A. Kumbasar and O. Tutkun, Selective Separation of Gallium from Acidic Leach Solutions by Emulsion Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 2825–2847
- [27]R. A. Kumbasar, Selective extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using tributylphosphate as carrier, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 875–882
- [28]M. T. A. Reis, O.M.F. Freitas, S. Agarwal, L.M. Ferreira, M. R.C. Ismael, R. Machado, J.M.R. Carvalho, Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 986– 994
- [29]S. Datta, P.K. Bhattacharya, N. Verma, Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 226 (2003) 185–201
- [30]C. S. Kedari, S. S. Pandit, S. D. Chowta y U.Jambunathan, Recovery of Plutonium(IV) from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane Containing 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester as Ion Transporter, *Separation Science and Technology*, 40 (2005) 2509–2526
- [31]S. C. Lee, Extraction of succinic acid from simulated media by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 381 (2011) 237– 243
- [32]E. Mohagheghi, I. Alemzadeh y M. Vossoughi, Study and Optimization of Amino Acid Extraction by Emulsion Liquid Membrane, *Separation Science and Technology*, 43 (2008) 3075–3096
- [33]F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, and J. Sapag, J. Romero, J. Sánchez and G. Rios, Separation of Zinc Ions from an Acidic Mine Drainage using a Stirred Transfer Cell–Type Emulsion Liquid Membrane Contactor, *Separation Science and Technology*, 42 (2007) 363–377
- [34]S. J. Kim y S. C. Kim, Separation of Valuable Bicyclic Aromatic Components from Light Cycle Oil by an Emulsion Liquid Membrane, *Separation Science and Technology*, 39 (2004) 1093–1109
- [35]M. Chakraborty, P. Ivanova-Mitseva y Hans-Jörg Bart, Selective Separation of Toluene from n-Heptane via Emulsion Liquid Membranes Containing Substituted Cyclodextrins as Carrier, *Separation Science and Technology*, 4 (2006) 3539–3552

- [36]S. Gupta, M. Chakraborty y Z. V. P. Murthy, Response Surface Modelling and Optimization of Mercury Extraction through Emulsion Liquid Membrane, *Separation Science and Technology*, 46 (2011) 2332–2340
- [37]S. V. Yadav y V. V. Mahajani, Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process for Vanadium (IV) Enrichment: Process Intensification, *Separation Science and Technology*, 42 (2007) 1283–1303
- [38]A. Dâas, O. Hamdaoui, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 360–368
- [39]R. A. Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1141–1147
- [40]P. S. Kankekar, S. J. Wagh, V. V. Mahajani, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 441–448
- [41]C. Das, M. Rungta, G. Arya, S. DasGupta, S. De, Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 365–371
- [42]S. C. Lee, H. C. Kim, Batch and continuous separation of acetic acid from succinic acid in a feed solution with high concentrations of carboxylic acids by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 367 (2011) 190–196
- [43]R. K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]+[NTf2]– as stabilizer and TOMAC as extractant, *Desalination* 278 (2011) 50–56
- [44]A. Bhowal, G. Bhattacharyya, B. Inturu, S. Datta, Continuous removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane in a modified spray column, *Separation and Purification Technology* 99 (2012) 69–76
- [45]A. L. Ahmad, Adhi Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability, *Desalination* 287 (2012) 30–34
- [46]K. M. M. S. Begum, S. Venkatesan y N. Anantharaman, Emulsion Liquid Membrane Pertraction of Metal Ions from Aqueous Solutions and Electroplating Effluent Using Rotating Disk Contactor, *Chemical Engineering Communications*, 199 (2012) 1575–1595
- [47]S. M. Mousavi, S. Kiani, M. R. Farmad, A. Hemati, y B. Abbasi, Extraction of Arsenic(V) from Water Using Emulsion Liquid Membrane, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012) 123–129
- [48]J. Berrios, D. L. Pyle, G. Aroca, Gibberellic acid extraction from aqueous solutions and fermentation broths by using emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 91–98
- [49]Y. S. Ng, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal, *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 255–260
- [50]A. Balasubramanian, S. Venkatesan, Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM]+[PF6] in Tributyl phosphate, *Desalination*, 289 (2012) 27–34
- [51]W. Peng, H. Jiao, H. Shi, C. Xu, The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions, *Desalination* 286 (2012) 372–378
- [52]H. F. Aly, A. K. Ghonaim, S. Abdel-Wanes y A. T. Kasem, Modeling of Pertraction of Cadmium(II) by ELM of Co(III)dicarbollide in Xylene Using Nitrilotriacetic Acid as Stripping Agent, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012) 1077–1082
- [53] R. P. Chan y N.N. Li, Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Separation Science*, 9 (1974) 505–519
- [54] L. Boyadzhiev, T. Sapundzhiev, E. Bezenshek, Modeling of carrier-mediated extraction, *Separation Science*, 12 (1977) 541–551,

- [55] R. S. Baird, A. L. Bunge, R. D. Noble, Batch Extraction of amines using emulsion liquid membranes: Importance of reaction reversibility, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 33 (1987) 43-53
- [56] Pieter Stroeve, P. P. Varanasi, Extraction with double emulsions in batch reactor: Effect of continuous-phase resistance, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 30 (1984) 1007-1009
- [57] S. Datta, A. Mukhopadhyay, S. K. Sanyal, Facilitated transport through a liquid surfactant membrane with continuous phase resistance: Role of drop size distribution, *Separation Science And Technology*, 28 (1993) 1327-1340
- [58] E. M. Morales-Zárte, F. J. Váldez-Parada, B. Goyeau, J. A. Ochoa-Tapia, Diffusion and reaction in three-phase systems: Average transport equations and jump boundary conditions, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 307-332
- [59] E. M. Morales-Zárte, *Difusión y reacción en sistemas de emulsión doble*, tesis doctoral UAM-I, 2008
- [60] S. Whitaker, The species mass jump conditions at a singular surface, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 1677-1685
- [61] S. Whitaker, *The Method of Volume Averaging*, Kluwer Academic Publishers, USA, 1999
- [62] J. Bear, A. H. -D. Cheng, *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*, Springer, Nueva York, 2010
- [63] C. Yang, Y. Qian, L. Zhang, J. Feng, Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006) 179-185
- [64] M. Weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, Phenol, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2005
- [65] M. T. A. Reis, O. M. F. de Freitas, M. R. C. Ismael, J. M. R. Carvalho, Recovery of phenol from aqueous solutions using liquid membranes with Cyanex 923, *Journal of Membrane Science*, 302 (2007) 313-324
- [66] N. C. Saha, F. Bhunia, A. Kaviraj, Toxicity of phenol to fish and aquatic ecosystems, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63 (1999) 195-202
- [67] H. Jiang, Y. Fang, Y. Fu, Q-X. Guo, Studies on the extraction of phenol in wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B101 (2003) 179-190
- [68] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capata, I. Ostrowska, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination*, 163 (2004) 287-296
- [69] R. P. Chan, N. N. Li, Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Separation Science*, 9 (1974) 505-519
- [70] S.W. Park, C. F. Kaseger, J. B. Moon, J. H. Kim, Mass transfer of phenol through supported liquid membrane, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13 (1996) 596-605
- [71] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill, Elsevier, Nueva York, 2001
- [72] J. A. Ochoa-Tapia, P. Stroeve, S. Whitaker, Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 709-726

Apéndice A

Estado del arte de los procesos de separación con Emulsiones Dobles

Los procesos de separación mediante ED son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales, remoción de iones metálicos, remoción de materiales radioactivos o desechos nucleares, así como en procesos bioquímicos [14-52]. La mayoría de estos procesos se han estudiado a nivel laboratorio, siendo pocos los casos donde se aplican a nivel planta piloto o comercialmente para remoción de iones metálicos como cobre, cadmio y zinc o en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fenol [10]. A continuación, en la Tabla A. 1 se presentan algunos de las más recientes aplicaciones que existen a nivel mundial en el campo de los procesos de separación con emulsiones dobles.

Tabla A.1 Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Biodegradación de aguas residuales contaminadas con MTBE. Experimental [14]	Remoción de ácido acético de una disolución acuosa con ácido succínico. Experimental [15]
<i>Fase Externa</i>	Agua con MTBE	Disolución de ácido acético ácido y succinico
<i>Fase membrana líquida</i>	Sustancia oleaginosa y Span 80	Queroseno, C9232 y Amberlite LA-2
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa con consorcio bacteriano	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Mecanismo simple	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2008	2010
<i>País</i>	México	República de Corea
<i>Aplicación</i>	Separación de benzimidazol de una disolución acuosa. Experimental [16]	Extracción de ácido 4-hidroxynámico de una solución acuosa. Experimental y teórico [17]
<i>Fase Externa</i>	Disolución diluida de benzimidazol	Disolución de ácido 4-hidroxynámico
<i>Fase membrana líquida</i>	Mezcla de n-heptano/queroseno, cloruro de tri-n-octil-metil - amonio	Isodecanol ECA4360J, and Shellsol T
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido clorhídrico	Disolución acuosa de NaOH
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo I y II
<i>Año</i>	2009	2006
<i>País</i>	India	Portugal
<i>Aplicación</i>	Extracción de colorante aniónico de una disolución acuosa. Experimental [18]	Extracción de Ni(II) y Co(II) de una disolución de ácido clorhídrico. Experimental [19]
<i>Fase Externa</i>	Disolución de colorante aniónico (Congo Red)	Disolución de ácido clorhídrico con Ni(II) y Co(II)
<i>Fase membrana líquida</i>	Hexano	Keroseno y ácido di(2-etlhexil) fosfórico
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa con alguna de las siguientes bases: NaOH, NH ₄ OH o Na ₂ CO ₃	Disolución acuosa de ácido clorhídrico
<i>Transporte</i>	Mecanismo simple	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2010	2010
<i>País</i>	Argelia	Alemania y Argelia

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Extracción de ácido cítrico de una disolución acuosa. Experimental [20]	Extracción de cobre de una disolución de amoníaco. Experimental y Teórico [21]
<i>Fase Externa</i>	Disolución de ácido acético	Disolución de sulfato de amonio, amoníaco y sulfato de cobre
<i>Fase membrana líquida</i>	Hidrocarburos alifáticos	Parafinas con β -dicetona LIX 54 y cetoxima LIX 84-I
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de carbonato de sodio	Disolución acuosa de ácido sulfúrico
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo I y II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2004	2007
<i>País</i>	Turquía	Portugal
<i>Aplicación</i>	Remoción de cromo hexavalente de una disolución acuosa. Experimental [22]	Recuperación de cobre del drenaje de minas. Experimental [23]
<i>Fase Externa</i>	Disolución de dicromato de potasio	Muestras de drenaje de minas de cobre
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con Aliquat 336	Keroseno con LIX-860 N-IC
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de hidróxido de sodio	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo I y II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2010	2009
<i>País</i>	India	Chile
<i>Aplicación</i>	Extracción de Rodio (III) de una disolución con cloro Experimental. [24]	Extracción de lignosulfonato de una disolución ácida. Experimental [25]
<i>Fase Externa</i>	Disolución de cloruro de rodio (III)	Disolución de lignosulfato de sodio
<i>Fase membrana líquida</i>	Parafinas con ácido di(2-ethylhexil) fosfórico	Dicloroetano con trioctilamina
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido perclórico	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo I y II
<i>Año</i>	2010	2010
<i>País</i>	India	India

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Separación de galio de lixiviados ácidos de una planta de Zinc (CINKUR. Co). Experimental [26]	Extracción selectiva de cromo (VI) de disoluciones ácidas. Experimental [27]
<i>Fase Externa</i>	Lixiviados ácidos con galio, zinc, cobalto, níquel, cadmio, cobre y aluminio.	Disolución de ácido clorhídrico con cromo
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con fosfato de tributilo	Keroseno con fosfato de tributilo
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido clorhídrico o sulfúrico	Disolución acuosa de carbonato de amonio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2006	2010
<i>País</i>	Turquía	Turquía
<i>Aplicación</i>	Eliminación de una mezcla de fenol, tirosol y ácido p-cumárico de una disolución acuosa. Experimental [28]	Eliminación de anilina de una disolución acuosa. Experimental y Teórico [29]
<i>Fase Externa</i>	Disolución con fenol, tirosol y	Disolución ácida con anilina
<i>Fase membrana líquida</i>	Mezcla de hidrocarburos parafínicos y aromáticos	Hidrocarburos parafínicos
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de hidróxido de sodio	Disolución acuosa de ácido clorhídrico
<i>Transporte</i>	Simple	Aumentado por reacción química Tipo I
<i>Año</i>	2011	2003
<i>País</i>	Portugal	India
<i>Aplicación</i>	Recuperación de plutonio (IV) de disoluciones acuosas. Experimental [30]	Extracción de ácido succínico de una disolución acuosa. Experimental [31]
<i>Fase Externa</i>	Disoluciones con nitratos y plutonio	Disolución de ácido succínico
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con ácido fosfónico, (2etilhexil)-, mono(2etilhexil) éster	Keroseno con aminas
<i>Fase Interna</i>	Disoluciones acuosa de ácido nítrico y oxálico	Disoluciones acuosa de carbonato de sodio o hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2005	2011
<i>País</i>	India	República de Corea

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Extracción de fenilalanina de disoluciones acuosas. Experimental y Teórico[32]	Separación de iones Zinc del drenaje ácido de minas . Experimental [33]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa con fenilalanina	Muestras de drenaje ácido de una mina de cobre
<i>Fase membrana líquida</i>	Mezcla de parafina, keroseno y ácido di(2-etilhexil) fosfórico	Keroseno y ácido di(2-etilhexil) fosfórico
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido clorhídrico	Disolución acuosa de ácido sulfúrico
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2008	2007
<i>País</i>	Iran	Chile y Francia
<i>Aplicación</i>	Separación de compuestos aromáticos bicíclicos de aceite de ciclo ligero. Experimental [34]	Separación de Tolueno de n-Heptano. Experimental [35]
<i>Fase Externa</i>	Aceite de ciclo ligero con hidrocarburos parafínicos de carbonos 10-12	Mezcla de n-heptano y tolueno
<i>Fase membrana líquida</i>	Disolución acuosa con dimetil sulfóxido y hexano.	Disolución acuosa con α -ciclodextrina y β -ciclodextrina
<i>Fase Interna</i>	Aceite de ciclo ligero	n-Dodecano
<i>Transporte</i>	Simple	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2004	2006
<i>País</i>	Corea del Sur	Alemania
<i>Aplicación</i>	Extracción de mercurio de disolución acuosa. Experimental y Teórico [36]	Extracción de vanadio (IV) de una disolución acuosa. Experimental y Teórico [37]
<i>Fase Externa</i>	Agua con mercurio II	Disolución acuosa con vanadio (IV)
<i>Fase membrana líquida</i>	Tolueno con ácido di(2-etilhexil) fosfórico	n-Dodecano con ácido di(2-etilhexil) fosfórico
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa con ácido sulfúrico y tiourea	Disolución acuosa de ácido sulfúrico
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2011	2007
<i>País</i>	India	India

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Extracción de bifenol A de una disolución acuosa. Experimental [38]	Extracción de cromo (VI) de disoluciones ácidas. Experimental [39]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa con bifenol A	Disoluciones con ácido clorhídrico y zinc, níquel, cobalto, cadmio y cromo (VI)
<i>Fase membrana líquida</i>	Hexano	Keroseno con trioctilfosfina óxido
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de alguna de las siguientes bases: NaOH, NH ₄ OH, Na ₂ CO ₃	Disolución acuosa de carbonato de amonio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo I	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2010	2009
<i>País</i>	Argelia	Turquía
<i>Aplicación</i>	Recuperación de Rutenio de una disolución acuosa. Experimental [40]	Remoción de los colorantes azul de metileno y violeta cristal de una disolución acuosa. Experimental [41]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa con cloruro de rutenio	Disolución acuosa con mezcla de azul de metileno y violeta cristal
<i>Fase membrana líquida</i>	Mezcla de hidrocarburos parafínicos y trietilamina	n-Heptano
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido perclorhídrico	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo I
<i>Año</i>	2010	2008
<i>País</i>	India	India
<i>Aplicación</i>	Separación de ácido acético de una disolución acuosa de ácido succínico. Experimental [42]	Remoción de cromo de aguas residuales. Experimental [43]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa de ácido acético y succínico	Disolución acuosa con cromo
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con poliaminas	Keroseno con líquidos iónico
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de hidróxido de sodio	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo I y II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2011	2011
<i>País</i>	Sur Corea	Malasia

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Separación de cromo (VI) de una disolución acuosa. Experimental y teórico [44]	Extracción de cadmio de una disolución acuosa. Experimental [45]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa de dicromato de potasio	Disolución acuosa de cloruro de cadmio
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno, decanol y aliquat 336	Keroseno con trioctilamina
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de hidróxido de sodio	Disolución acuosa de amoniaco
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2012	2012
<i>País</i>	India	Malasia e Indonesia
<i>Aplicación</i>	Extracción de cromo (III), cobre (II) y zin (II) de aguas residuales de procesos con galvanoplastia. Experimental [46]	Extracción de arsénico (V) de una disolución acuosa. Experimental [47]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa de cromo (III), cobre (II) y zin (II) o aguas residuales de procesos con galvanoplastia	Disolución acuosa de ácido sulfúrico
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con di (2-etilhexil) fosfato	Hidrocarburos parafínicos con cyanex 921
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido sulfúrico	Disolución acuosa de sulfato de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo II
<i>Año</i>	2012	2012
<i>País</i>	India	Irán
<i>Aplicación</i>	Extracción de ácido giberélico de disoluciones acuosas y caldos de fermentación. Experimental y Teórico [48]	Extracción de fenol de una disolución acuosa. Experimental [49]
<i>Fase Externa</i>	Caldos de fermentación y disoluciones acuosas con ácido giberélico	Disolución acuosa de fenol
<i>Fase membrana líquida</i>	n-Heptano con aliquat 336	Keroseno con cyanex 923
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de cloruro de potasio	Disolución acuosa de hidróxido de sodio
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	Aumentado por reacción química Tipo I y II
<i>Año</i>	2010	2010
<i>País</i>	Chile y Reino Unido	Malasia

Tabla A.1 (Continuación) Procesos de separación con emulsiones dobles

Características	Aplicación de procesos de separación con ED	Aplicación de procesos de separación con ED
<i>Aplicación</i>	Separación de fenol y compuestos derivados de una disolución acuosa. Experimental [50]	Separación de piridina de una disolución acuosa. Experimental [51]
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa con fenol, p-clorofenol, , 2,4-diclorofenol, 2,4,6-tricolofenol, pentaclorofenol	Disolución acuosa de piridina
<i>Fase membrana líquida</i>	Keroseno con líquidos iónicos	Keroseno
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de hidróxido de sodio	Disolución de ácida (ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico)
<i>Año</i>	Aumentado por reacción química Tipo I y II	Aumentado por reacción química Tipo I
<i>País</i>	2012	2012
	India	China
<i>Aplicación</i>	Extracción de cadmio (II) de una disolución acuosa. Experimental y Teórico [52]	
<i>Fase Externa</i>	Disolución acuosa con cadmio.	
<i>Fase membrana líquida</i>	Xileno con cobalto dicarbolide	
<i>Fase Interna</i>	Disolución acuosa de ácido nitriloacético	
<i>Transporte</i>	Aumentado por reacción química Tipo II	
<i>Año</i>	2012	
<i>País</i>	Egipto	

Apéndice B

Solución de los modelos aproximados

Aplicando el operador de Laplace (B.1),

$$\bar{\zeta}(s) = \int_0^{\infty} e^{-s\tau} \zeta(\tau) d\tau \quad (\text{B.1})$$

a las ecuaciones (3.54)-(3.56), se obtienen las siguientes expresiones:

$$(s + \psi_p) \bar{U}_f^A = U_f^A(0) + \psi_p \bar{U}_\omega^A \quad (\text{B.2})$$

$$(s + \Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2) \bar{U}_\omega^A = U_\omega^A(0) + 3Bi \bar{U}_f^A + \Phi_\mu^2 \bar{U}_\omega^B \quad (\text{B.3})$$

$$(s + \Phi_{B\mu}^2) \bar{U}_\omega^B = U_\omega^B(0) + \Phi_{B\mu}^2 \bar{U}_\omega^A \quad (\text{B.4})$$

Donde $\bar{U}_f^A(s)$, $\bar{U}_\omega^A(s)$ y $\bar{U}_\omega^B(s)$ son las concentraciones de A y B en el dominio de Laplace, s . Utilizando las condiciones iniciales (3.57) las ecuaciones anteriores pueden reescribirse tal que, es decir se recuperan las ecuaciones (3.92)-(3.94):

$$\bar{U}_f^A(s) = \frac{1 + \psi_p \bar{U}_\omega^A}{s + \psi_p} \quad (\text{B.5})$$

$$\bar{U}_\omega^A(s) = \frac{3Bi \bar{U}_f^A + \Phi_\mu^2 \bar{U}_\omega^B}{s + \Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2} \quad (\text{B.6})$$

$$\bar{U}_\omega^B(s) = \frac{\Phi_{B\mu}^2 \bar{U}_\omega^A}{s + \Phi_{B\mu}^2} \quad (\text{B.7})$$

Con el procedimiento anterior se logro reducir el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (3.54)-(3.56) a un sistema de ecuaciones algebraicas y con esto es posible desacoplar dicho sistema. Ahora bien, para encontrar la solución del sistema de ecuaciones (B.5)-(B.7) en el dominio de τ , se hace uso de la formula de Heaveside de tal forma que:

$$U_f^A(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_f^A(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{P_f^A(\alpha_k)}{Q_f^A(\alpha_k)} \exp(\alpha_k \tau) \quad (\text{B.8})$$

$$U_\omega^A(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_\omega^A(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{P_\omega^A(\mu_k)}{Q_\omega^A(\mu_k)} \exp(\mu_k \tau) \quad (\text{B.9})$$

$$U_\omega^B(\tau) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{U}_\omega^B(s) \right\} = \sum_{k=1}^{k=n} \frac{P_\omega^B(\beta_k)}{Q_\omega^B(\beta_k)} \exp(\beta_k \tau) \quad (\text{B.10})$$

De esta manera, las concentraciones de A y B en el dominio s están dadas por los polinomios $P(s)$ y $Q(s)$, en las expresiones anteriores los subíndices de estos polinomios indican la región que representan y los superíndices, el compuesto. Cada uno de estos polinomios tienen un orden de potencias enteras, el orden de los polinomios $Q(s)$ es n y es mayor que el orden m de los polinomios $P(s)$. Ahora bien las singularidades aisladas de los polinomios $Q(s)$ están representadas por α_k, μ_k, β_k respectivamente de tal forma que cada polinomio tiene n singularidades. Las primeras derivadas de los polinomios $Q(s)$ están representadas por Q' .

Trabajando con (B.5)-(B.7) podemos obtener los polinomios mencionados:

En la región η :

$$P_f^A = s^3 + (\Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2 + \Phi_{\mu B}^2 + \psi_p)s^2 + ((\Phi_\sigma^2 + 3Bi)\Phi_{\mu B}^2 + \psi_p(\Phi_\sigma^2 + \Phi_\mu^2 + \Phi_{\mu B}^2 + 3Bi))s + (\Phi_\sigma^2 + 3Bi)\Phi_{\mu B}^2\psi_p \quad (B.11)$$

$$Q_f^A = s^4 + (\Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + 2\psi_p)s^3 + ((3Bi + \psi_p + 2\Phi_\sigma^2 + 2\Phi_\mu^2 + 2\Phi_{B\mu}^2)\psi_p + (3Bi + \Phi_\sigma^2)\Phi_{B\mu}^2)s^2 + (\psi_p(\Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + \Phi_\sigma^2) + (3Bi + 2\Phi_\sigma^2)\Phi_{B\mu}^2)\psi_p s + \Phi_\sigma^2\Phi_{B\mu}^2\psi_p^2 \quad (B.12)$$

$$Q_f^A = 4s^3 + 3(3Bi + \Phi_\sigma^2 + \Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + 2\psi_p)s^2 + 2((3Bi + \psi_p + 2\Phi_\sigma^2 + 2\Phi_\mu^2 + 2\Phi_{B\mu}^2)\psi_p + (3Bi + \Phi_\sigma^2)\Phi_{B\mu}^2)s + (\psi_p(\Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + \Phi_\sigma^2) + (3Bi + 2\Phi_\sigma^2)\Phi_{B\mu}^2)\psi_p \quad (B.13)$$

En la región ω :

Soluto A:

$$P_\omega^A = 3Bis + 3Bi\Phi_{B\mu}^2 \quad (B.14)$$

$$Q_\omega^A = s^3 + (\Phi_\sigma^2 + 3Bi + \Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + \psi_p)s^2 + (\Phi_\sigma^2\Phi_{B\mu}^2 + 3Bi\Phi_{B\mu}^2 + \Phi_\sigma^2\psi_p + \Phi_\mu^2\psi_p + \Phi_{B\mu}^2\psi_p)s + \Phi_\sigma^2\Phi_{B\mu}^2\psi_p \quad (B.15)$$

$$Q_\omega^A = 3s^2 + 2(3Bi + \Phi_\sigma^2 + \Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2 + \psi_p)s + (\Phi_\sigma^2 + 3Bi)\Phi_{B\mu}^2 + (\Phi_\sigma^2 + \Phi_\mu^2 + \Phi_{B\mu}^2)\psi_p \quad (B.16)$$

Acarreador B:

$$P_\omega^B = 3Bi\Phi_{B\mu}^2s + 3Bi(\Phi_{B\mu}^2)^2 \quad (B.17)$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\omega}^B &= s^4 + \left(\Phi_{\sigma}^2 + 3Bi + \Phi_{\mu}^2 + 2\Phi_{B\mu}^2 + \psi_p \right) s^3 \\
 &+ \left(\Phi_{B\mu}^2 \left(6Bi + \Phi_{B\mu}^2 + 2\psi_p + 2\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 \right) + \psi_p \left(\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 \right) \right) s^2 \\
 &+ \left(3Bi\phi_{\mu} + \Phi_{\sigma}^2 \Phi_{B\mu}^2 + \left(2\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 + \Phi_{B\mu}^2 \right) \psi_p \right) \Phi_{B\mu}^2 s + \Phi_{\sigma}^2 \left(\Phi_{B\mu}^2 \right)^2 \psi_p
 \end{aligned} \tag{B.18}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\omega}^B &= 4s^3 + 3 \left(\Phi_{\sigma}^2 + 3Bi + \Phi_{\mu}^2 + 2\Phi_{B\mu}^2 + \psi_p \right) s^2 \\
 &+ 2 \left(\Phi_{B\mu}^2 \left(6Bi + \Phi_{B\mu}^2 + 2\psi_p + 2\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 \right) + \psi_p \left(\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 \right) \right) s \\
 &+ \left(3Bi\Phi_{B\mu}^2 + \Phi_{\sigma}^2 \Phi_{B\mu}^2 + \left(2\Phi_{\sigma}^2 + \Phi_{\mu}^2 + \Phi_{B\mu}^2 \right) \psi_p \right) \Phi_{B\mu}^2
 \end{aligned} \tag{B.19}$$

Para obtener las singularidades α_k , μ_k , β_k se resolvió el sistema de polinomios (B.12), (B.15) y (B.18) cada una de ellos igualados a cero. Para el caso de α_k y β_k , el valor de n , es 4. Para μ_k , este valor es de 3. Cabe señalar que los valores numéricos de estas singularidades dependen de los números adimensionales Bi , ψ_p , Φ_{μ}^2 , $\Phi_{B\mu}^2$, Φ_{σ}^2

Este mismo procedimiento se realizó para solucionar el sistema de ecuaciones (3.89)-(3.91), aplicando el operador (B.1) y las mismas condiciones de frontera (3.57) tal que se tiene:

$$\bar{U}_f^A(s) = \frac{1 + \psi_p \bar{U}_{\omega}^A - \Lambda \psi_p}{s(1 - \Lambda \psi_p + \psi_p)} \tag{B.20}$$

$$U_{\omega}^A(s) = \frac{3B_i \Lambda + 3B_i (1 - \Lambda s) \bar{U}_f^A + \Phi_{\mu}^2 U_{\omega}^B}{s + 3B_i + \Phi_{\mu}^2} \tag{B.21}$$

$$\bar{U}_{\omega}^B(s) = \frac{\Phi_{\mu}^2 \bar{U}_{\omega}^A}{s\alpha_B + \Phi_{\mu}^2} \tag{B.22}$$

De este sistema de ecuaciones se obtienen los siguientes polinomios:

En la región η :

$$\begin{aligned}
 P_f^A &= \alpha_B \left(1 - \Lambda \psi_p \right)^2 s^3 + \left(1 - \Lambda \psi_p \right) \left(\alpha_B \left(3Bi + \psi_p \right) + \Phi_{\mu}^2 \left(1 + \alpha_B \right) \left(1 - \psi_p \Lambda \right) \right) s^2 \\
 &+ \left(3Bi\alpha_B \psi_p + \Phi_{\mu}^2 \left(1 - \Lambda \psi_p \right) \left(3Bi + \psi_p \left(1 + \alpha_B \right) \right) \right) s + 3Bi\psi_p \Phi_{\mu}^2
 \end{aligned} \tag{B.23}$$

$$\begin{aligned}
 Q_f^A &= \alpha_B \left(1 - \Lambda \psi_p \right)^2 s^4 + \left(1 - \Lambda \psi_p \right) \left(\alpha_B \left(3Bi + 2\psi_p \right) + \Phi_{\mu}^2 \left(1 + \alpha_B \right) \left(1 - \Lambda \psi_p \right) \right) s^3 \\
 &+ \left(\Phi_{\mu}^2 \left(1 - \Lambda \psi_p \right) \left(3Bi + 2\psi_p \left(1 + \alpha_B \right) \right) + \alpha_B \psi_p \left(3Bi + C_f \right) \right) s^2 \\
 &+ \psi_p \Phi_{\mu}^2 \left(3Bi + \psi_p \left(1 + \alpha_B \right) \right) s
 \end{aligned} \tag{B.24}$$

$$\begin{aligned}
Q_f^A &= 4\alpha_B (1 - \Lambda \psi_p)^2 s^3 + 3(1 - \Lambda \psi_p) \left(\alpha_B (3Bi + 2\psi_p) + \Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B) (1 - \Lambda \psi_p) \right) s^2 \\
&\quad + 2 \left(\Phi_\mu^2 (1 - \Lambda \psi_p) (3Bi + 2\psi_p (1 + \alpha_B)) + \alpha_B \psi_p (3Bi + C_f) \right) s \\
&\quad + \psi_p \Phi_\mu^2 (3Bi + \psi_p (1 + \alpha_B))
\end{aligned} \tag{B.25}$$

En la región ω :

$$P_\omega^A = 3Bi\alpha_B s + 3Bi\Phi_\mu^2 \tag{B.26}$$

$$Q_\omega^A = \alpha_B (1 - \Lambda \psi_p) s^3 + \left(\alpha_B (3Bi + \psi_p) + \Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B) (1 - \Lambda \psi_p) \right) s^2 + \Phi_\mu^2 (3Bi + \psi_p (1 + \alpha_B)) s \tag{B.27}$$

$$Q_\omega^A = 3\alpha_B (1 - \Lambda \psi_p) s^2 + 2 \left(\alpha_B (3Bi + \psi_p) + \Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B) (1 - \Lambda \psi_p) \right) s + \Phi_\mu^2 (3Bi + \psi_p (1 + \alpha_B)) \tag{B.28}$$

$$P_\omega^B = 3Bi\alpha_B \Phi_\mu^2 s + 3Bi(\Phi_\mu^2)^2 \tag{B.29}$$

$$\begin{aligned}
Q_\omega^B &= \alpha_B^2 (1 - \Lambda \psi_p) s^4 + \alpha_B \left(\alpha_B (3Bi + \psi_p) + (1 - \Lambda \psi_p) (1 + \Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B)) \right) s^3 \\
&\quad + \Phi_\mu^2 \left(\Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B) (1 - \psi_p \Lambda) + \alpha_B (6Bi + \psi_p (2 + \alpha_B)) \right) s^2 \\
&\quad + (\Phi_\mu^2)^2 (3Bi + \psi_p (1 + \alpha_B)) s
\end{aligned} \tag{B.30}$$

$$\begin{aligned}
Q_\omega^B &= 4\alpha_B^2 (1 - \Lambda \psi_p) s^3 + 3\alpha_B \left(\alpha_B (3Bi + \psi_p) + (1 - \Lambda \psi_p) (1 + \Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B)) \right) s^2 \\
&\quad + 2\Phi_\mu^2 \left(\Phi_\mu^2 (1 + \alpha_B) (1 - \psi_p \Lambda) + \alpha_B (6Bi + \psi_p (2 + \alpha_B)) \right) s \\
&\quad + (\Phi_\mu^2)^2 (3Bi + \psi_p (1 + \alpha_B))
\end{aligned} \tag{B.31}$$

Nuevamente para obtener las singularidades α_k , μ_k , β_k se resolvió el sistema de polinomios (B.24), (B.27) y (B.30) cada una de ellos igualados a cero. Para el caso de α_k y β_k , el valor de n , es 4. Para μ_k , este valor es de 3. En este caso los valores numéricos de estas singularidades dependen de los números adimensionales Bi , ψ_p , Φ_μ^2 , α_B

Apéndice C

Solución numérica de los modelos completos

C.1 Solución numérica del modelo completo lineal

En esta sección se presentan las soluciones numéricas del modelo completo lineal y no lineal mediante el método de Crank-Nicholson.

Se empieza por el modelo lineal por ser el más sencillo, recordando que este modelo está descrito por las ecuaciones (3.38) a (3.40) sujeto a las condiciones de frontera (3.33) y (3.34) y a las condiciones iniciales (3.36). Con la finalidad de facilitar el proceso de discretización de las ecuaciones mencionadas, una vez más se recurre al cambio de variable para convertir el problema de coordenadas cilíndricas en un sistema en coordenadas cartesianas, por consiguiente se definen las nuevas variables como:

$$V_{\omega}^A = \xi U_{\omega}^A \quad (C.1)$$

$$V_{\omega}^B = \xi U_{\omega}^B \quad (C.2)$$

De esta manera el modelo lineal se transforma a:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(V_{\omega}^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (C.3)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 V_{\omega}^A}{\partial \xi^2} - \Phi_{\mu}^2 (V_{\omega}^A - V_{\omega}^B) - \Phi_{\sigma}^2 V_{\omega}^A \quad (C.4)$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \frac{\partial^2 V_{\omega}^B}{\partial \xi^2} + \Phi_{B\mu}^2 (V_{\omega}^A - V_{\omega}^B) \quad (C.5)$$

Sujetas a las condiciones de frontera en $\xi=1$:

$$\frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \xi} = Bi U_f^A + (1 - Bi) V_{\omega}^A \quad (C.6)$$

$$\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \xi} - V_{\omega}^B = 0 \quad (C.7)$$

y en $\xi=0$:

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \xi} - \frac{V_{\omega}^A}{\xi^2} = 0 \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \xi} - \frac{V_{\omega}^B}{\xi^2} = 0 \quad (\text{C.9})$$

Tal y como se presentan las condiciones de frontera (C.8) y (C.9) no conviene usarse porque en $\xi=0$ se indeterminan, sin embargo es posible proponer lo siguiente:

$$V_{\omega}^A = 0 \quad (\text{C.10})$$

$$V_{\omega}^B = 0 \quad (\text{C.11})$$

Finalmente, las condiciones iniciales:

$$U_f^A = 1, \quad V_{\omega}^A = 0, \quad V_{\omega}^B = 0 \quad (\text{C.12})$$

Una vez establecido el nuevo sistema de ecuaciones es oportuno también fijar la malla computacional que se utilizará en el método de diferencias finitas, por lo tanto en la Tabla 3.3 se presenta la distribución de los N puntos o nodos en que está dividida la malla y su interpretación física.

Tabla 3.3 Componentes de la malla computacional

Número de nodo (j)	Área representada
1	Condición de frontera en $\xi=0$
2 hasta $N-2$	Región homogénea ω (interior de la gota de emulsión)
$N-1$	Condición de frontera en $\xi=1$ (superficie de las gota de emulsión)
N	Región homogénea η (fluido contenido en el tanque)

Además de la malla computacional, es necesario definir la nomenclatura útil en la discretización del sistema de ecuaciones. En primer lugar las variables independientes son los incrementos en la posición y el tiempo que especifican la separación entre los puntos de la malla en la región ω y la separación que hay entre cada instante, respectivamente.

$$\Delta \xi = \frac{1}{N-2} \quad (\text{C.13})$$

$$\Delta \tau = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{N_{\tau}-1} \quad (\text{C.14})$$

En (C.14) $\tau_{m\acute{a}x}$ representa el tiempo máximo y N_{τ} es el número total de instantes que hay en el estudio. También se hará uso del subíndice j para especificar la posición y el subíndice k para indicar instantes, de tal forma que se fija:

$$\xi_j = (j-1)\Delta \xi, \quad \tau_k = (k-1)\Delta \tau \quad (\text{C.15})$$

Y por último se introducen los parámetros numéricos,

$$r = \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2}, \quad p = \frac{\Delta\tau}{2} \quad (\text{C.16})$$

el parámetro r juega gran importancia en la solución numérica pues su valor se relaciona con la estabilidad del método numérico. Establecido lo anterior, es posible discretizar cada una de las ecuaciones del sistema formado por (C.3)-(C.11) recordando que el método de Crank-Nicholson es un método de segundo orden en el tiempo y diferencias centrales en la posición.

Comenzando por la ecuación (C.4) que es válida en los nodos 2 hasta $N-2$ se tiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \tau}\right)_j^{k+\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 V_\omega^A}{\partial \xi^2}\right)_j^{k+1} + \left(\frac{\partial^2 V_\omega^A}{\partial \xi^2}\right)_j^k \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^{k+1} - (V_\omega^B)_j^{k+1} \right] - \frac{1}{2} \Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^k - (V_\omega^B)_j^k \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \Phi_\sigma^2 (V_\omega^A)_j^{k+1} - \frac{1}{2} \Phi_\sigma^2 (V_\omega^A)_j^k \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Si se desarrolla la ecuación (C.17) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{(V_\omega^A)_j^{k+1} - (V_\omega^A)_j^k}{\Delta\tau} &= \frac{1}{2} \left(\frac{(V_\omega^A)_{j+1}^{k+1} - 2(V_\omega^A)_j^{k+1} + (V_\omega^A)_{j-1}^{k+1}}{(\Delta\xi)^2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{(V_\omega^A)_{j+1}^k - 2(V_\omega^A)_j^k + (V_\omega^A)_{j-1}^k}{(\Delta\xi)^2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^{k+1} - (V_\omega^B)_j^{k+1} \right] - \frac{1}{2} \Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^k - (V_\omega^B)_j^k \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \Phi_\sigma^2 (V_\omega^A)_j^{k+1} - \frac{1}{2} \Phi_\sigma^2 (V_\omega^A)_j^k \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Repetiendo los pasos anteriores pero ahora para la ecuación de transporte del producto B en la región ω (C.5) se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_\omega^B}{\partial \tau}\right)_j^{k+\frac{1}{2}} &= \frac{\Delta_{BA}}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 V_\omega^B}{\partial \xi^2}\right)_j^{k+1} + \left(\frac{\partial^2 V_\omega^B}{\partial \xi^2}\right)_j^k \right] + \frac{1}{2} \Phi_{B\mu}^2 \left[(V_\omega^A)_j^{k+1} - (V_\omega^B)_j^{k+1} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \Phi_{B\mu}^2 \left[(V_\omega^A)_j^k - (V_\omega^B)_j^k \right] \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Si se desarrolla la ecuación (C.19) se llega a:

$$\begin{aligned}
 \frac{(V_{\omega}^B)^{k+1} - (V_{\omega}^B)^k}{\Delta \tau} &= \frac{\Delta_{BA}}{2} \left(\frac{(V_{\omega}^B)^{k+1} - 2(V_{\omega}^B)^k + (V_{\omega}^B)^{k-1}}{(\Delta \xi)^2} \right) \\
 &+ \frac{\Delta_{BA}}{2} \left(\frac{(V_{\omega}^B)^k - 2(V_{\omega}^B)^{k-1} + (V_{\omega}^B)^{k-2}}{(\Delta \xi)^2} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \Phi_{B\mu}^2 \left[(V_{\omega}^A)^{k+1} - (V_{\omega}^B)^{k+1} \right] \\
 &+ \frac{1}{2} \Phi_{B\mu}^2 \left[(V_{\omega}^A)^k - (V_{\omega}^B)^k \right]
 \end{aligned} \tag{C.20}$$

Factorizando las ecuaciones (C.18) y (C.20) e introduciendo los parámetros numéricos (C.16) se obtiene para los nodos $2 \leq j \leq N-2$:

Ecuación de transporte del soluto A:

$$\begin{aligned}
 -\frac{r}{2} (V_{\omega}^A)^{k+1}_{j-1} + (1+r+p\Phi_{\sigma}^2+p\Phi_{\mu}^2) (V_{\omega}^A)^{k+1}_j - p\Phi_{\mu}^2 (V_{\omega}^B)^{k+1}_j - \frac{r}{2} (V_{\omega}^A)^{k+1}_{j+1} \\
 = \frac{r}{2} (V_{\omega}^A)^k_{j-1} + (1-r-p\Phi_{\sigma}^2-p\Phi_{\mu}^2) (V_{\omega}^A)^k_j + p\Phi_{\mu}^2 (V_{\omega}^B)^k_j + \frac{r}{2} (V_{\omega}^A)^k_{j+1}
 \end{aligned} \tag{C.21}$$

Ecuación de transporte para el reactivo B:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta_{BA}}{2} r (V_{\omega}^B)^{k+1}_{j-1} - p\Phi_{B\mu}^2 (V_{\omega}^A)^{k+1}_j + (1+\Delta_{BA}r+p\Phi_{B\mu}^2) (V_{\omega}^B)^{k+1}_j - \frac{\Delta_{BA}}{2} r (V_{\omega}^B)^{k+1}_{j+1} \\
 = \frac{\Delta_{BA}}{2} r (V_{\omega}^B)^k_{j-1} + p\Phi_{B\mu}^2 (V_{\omega}^A)^k_j + (1-\Delta_{BA}r-p\Phi_{B\mu}^2) (V_{\omega}^B)^k_j + \frac{\Delta_{BA}}{2} r (V_{\omega}^B)^k_{j+1}
 \end{aligned} \tag{C.22}$$

Con la intención de desarrollar de (C.21) y (C.22) una ecuación en forma matricial, dichas ecuaciones se simplifican al introducir a los coeficientes:

$$C_{1,1j} (V_{\omega}^A)^{k+1}_{j-1} + A_{1,1j} (V_{\omega}^A)^{k+1}_j + A_{1,2j} (V_{\omega}^B)^{k+1}_j + B_{1,1j} (V_{\omega}^A)^{k+1}_{j+1} = D_{Aj}^k \tag{C.23}$$

$$C_{2,2j} (V_{\omega}^B)^{k+1}_{j-1} + A_{2,1j} (V_{\omega}^A)^{k+1}_j + A_{2,2j} (V_{\omega}^B)^{k+1}_j + B_{2,2j} (V_{\omega}^B)^{k+1}_{j+1} = D_{Bj}^k \tag{C.24}$$

para finalmente obtener:

$$\mathbf{C}_j \mathbf{V}_{j-1}^{k+1} + \mathbf{A}_j \mathbf{V}_j^{k+1} + \mathbf{B}_j \mathbf{V}_{j+1}^{k+1} = \mathbf{D}_j^k \quad 2 \leq j \leq N-2 \tag{C.25}$$

Esta ecuación, está formada por el vector dependiente de la posición (evaluado en 3 nodos diferentes) y el tiempo (evaluado en el instante $k+1$):

$$\mathbf{V}_l^{k+1} = \begin{bmatrix} (V_{\omega}^A)_l^{k+1} \\ (V_{\omega}^B)_l^{k+1} \end{bmatrix} \quad \text{donde } l = \begin{cases} j-1 \\ j \\ j+1 \end{cases} \tag{C.26}$$

que está multiplicado por matrices de los coeficientes introducidos en (C.23) y (C.24):

$$\mathbf{C}_j = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 \\ 0 & C_{2,2} \end{bmatrix}_j \quad \mathbf{A}_j = \begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} \\ A_{2,1} & A_{2,2} \end{bmatrix}_j \quad \mathbf{B}_j = \begin{bmatrix} B_{1,1} & 0 \\ 0 & B_{2,2} \end{bmatrix}_j$$

Donde: (C.27)

$$\begin{aligned} C_{1,1} &= -\frac{r}{2} & A_{1,1} &= 1 + r + p(\Phi_\sigma^2 + \Phi_\mu^2) & B_{1,1} &= -\frac{r}{2} \\ C_{2,2} &= -\Delta_{BA} \frac{r}{2} & A_{1,2} &= -p\Phi_\mu^2 & B_{2,2} &= -\Delta_{BA} \frac{r}{2} \\ & & A_{2,1} &= -p\Phi_{B\mu}^2 & & \\ & & A_{2,2} &= 1 + \Delta_{BA}r + p\Phi_{B\mu}^2 & & \end{aligned}$$

y por último al lado derecho de la ecuación un vector solución evaluado en el instante anterior k , y en los mismos 3 nodos de posición que en (C.26):

$$\mathbf{D}_j^k = \begin{bmatrix} D_A^k \\ D_B^k \end{bmatrix}_j$$

Donde: (C.28)

$$\begin{aligned} D_A^k &= \frac{r}{2}(V_\omega^A)_{j+1}^k + (1 - r - p(\Phi_\mu^2 + \Phi_\mu^2))(V_\omega^A)_j^k + p\Phi_\mu^2(V_p^B)_j^k + \frac{r}{2}(V_\omega^A)_{j-1}^k \\ D_B^k &= \frac{\Delta_{BA}}{2}r(V_\omega^B)_{j+1}^k + p\Phi_{B\mu}^2(V_\omega^A)_j^k + (1 - \Delta_{BA}r - p\Phi_{B\mu}^2)(V_\omega^B)_j^k + \frac{\Delta_{BA}}{2}r(V_\omega^B)_{j-1}^k \end{aligned}$$

Aplicando los mismos pasos en la discretización de las ecuaciones (C.6) y (C.7), que definen lo que sucede en la superficie de la gota de emulsión es decir el nodo $j=N-1$, se obtiene:

La ecuación de la condición de frontera para A en el nodo $N-1$:

$$\frac{(V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} - (V_\omega^A)_{N-2}^{k+1}}{\Delta\xi} = Bi(U_f^A)^{k+1} + (1 - Bi)(V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} \quad (C.29)$$

O bien,

$$[1 - \Delta\xi(1 - Bi)](V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} - (V_\omega^A)_{N-2}^{k+1} = \Delta\xi Bi(V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} \quad (C.30)$$

Donde se ha definido a la concentración de A en la fase η como:

$$(U_f^A)^{k+1} = (V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} \quad (C.31)$$

La ecuación de la condición de frontera para B en el nodo $N-1$:

$$\frac{(V_{\omega}^B)_{N-1}^{k+1} - (V_{\omega}^B)_{N-2}^{k+1}}{\Delta \xi} - (V_{\omega}^B)_{N-1}^{k+1} = 0 \quad (\text{C.32})$$

O bien,

$$(1 - \Delta \xi)(V_{\omega}^B)_{N-1}^{k+1} - (V_{\omega}^B)_{N-2}^{k+1} = 0 \quad (\text{C.33})$$

Reescribiendo las ecuaciones (C.32) y (C.33):

$$-(V_{\omega}^A)_{N-2}^{k+1} + [1 - \Delta \xi(1 - Bi)](V_{\omega}^A)_{N-1}^{k+1} - \Delta \xi Bi (V_{\omega}^A)_N^{k+1} = 0 \quad (\text{C.34})$$

$$-(V_{\omega}^B)_{N-2}^{k+1} + (1 - \Delta \xi)(V_{\omega}^B)_{N-1}^{k+1} = 0 \quad (\text{C.35})$$

Y de forma matricial:

$$\mathbf{C}_{N-1} \mathbf{V}_{N-2}^{k+1} + \mathbf{A}_{N-1} \mathbf{V}_{N-1}^{k+1} + \mathbf{B}_{N-1} \mathbf{V}_N^{k+1} = \mathbf{D}_{N-1}^k \quad j = N - 1 \quad (\text{C.36})$$

Donde las matrices de coeficientes y el vector solución se establecen como:

$$\mathbf{C}_{N-1} = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 \\ 0 & C_{2,2} \end{bmatrix}_{N-1} \quad \mathbf{A}_{N-1} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & 0 \\ 0 & A_{2,2} \end{bmatrix}_{N-1} \quad \mathbf{B}_{N-1} = \begin{bmatrix} B_{1,1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}_{N-1} \quad \mathbf{D}_{N-1} = \mathbf{0}$$

Donde: (C.37)

$$\begin{aligned} C_{1,1} &= -1 & A_{1,1} &= 1 - \Delta \xi(1 - Bi) & B_{1,1} &= -\Delta \xi Bi \\ C_{2,2} &= -1 & A_{2,2} &= 1 - \Delta \xi \end{aligned}$$

Realizando la discretización de las ecuaciones (C.10) y (C.11), que definen la frontera $j=1$, se tiene:

$$(V_{\omega}^A)_1^{k+1} = 0 \quad (\text{C.38})$$

$$(V_{\omega}^B)_1^{k+1} = 0 \quad (\text{C.39})$$

O bien de forma matricial:

$$\mathbf{A}_1 \mathbf{V}_1^{k+1} = \mathbf{D}_1 \quad j = 1 \quad (\text{C.40})$$

Con la matriz de coeficientes:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{1} \quad \mathbf{D}_1 = \mathbf{0} \quad (\text{C.41})$$

La última ecuación a discretizar es (C.3), que es la ecuación de A en la región η contenida en el tanque agitado, es decir definida en el nodo $j=N$:

$$\frac{(U_f^A)_N^{k+1} - (U_f^A)_N^k}{\Delta \tau} = \psi_p \left[(V_{\omega}^A)_{N-1}^{k+1} - (U_f^A)_N^{k+1} \right] \quad (\text{C.42})$$

O bien,

$$-\psi_p \Delta \tau (V_{\omega}^A)_{N-1}^{k+1} + (1 + \psi_p \Delta \tau) (V_{\omega}^A)_N^{k+1} = (V_{\omega}^A)_N^k \quad (\text{C.43})$$

En este caso es necesario fijar un valor para la componente que representa la concentración del producto B en el vector de la variable dependiente, por lo que se define que no hay producto B en la región η obteniendo:

$$\left(V_{\omega}^B\right)_N^{k+1} = 0 \quad (\text{C.44})$$

De forma matricial:

$$\mathbf{C}_N \mathbf{V}_{N-1}^{k+1} + \mathbf{A}_N \mathbf{V}_N^{k+1} = \mathbf{D}_N^k \quad j = N \quad (\text{C.45})$$

Las matrices de coeficientes se define como:

$$\mathbf{C}_N = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 \\ 0 & C_{2,2} \end{bmatrix}_N \quad \mathbf{A}_N = \begin{bmatrix} A_{1,1} & 0 \\ 0 & A_{2,2} \end{bmatrix}_N \quad \mathbf{D}_N^k = \begin{bmatrix} D_A^k \\ 0 \end{bmatrix}_N \quad (\text{C.46})$$

Donde:

$$\begin{aligned} C_{1,1} &= -\psi_p \Delta \tau & A_{1,1} &= 1 + \psi_p \Delta \tau & D_A^k &= \left(V_{\omega}^A\right)_N^k \\ C_{2,2} &= -1 & A_{2,2} &= 1 & & \end{aligned}$$

Las condiciones iniciales en $k=0$ expresadas como:

$$\left(V_{\omega}^A\right)_N^{k=0} = 1, \quad \left(V_{\omega}^A\right)_j^{k=0} = 0, \quad \left(V_{\omega}^B\right)_j^{k=0} = 0 \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (\text{C.47})$$

Una vez discretizadas el sistema de ecuaciones este se resolvió; en el diagrama de bloques presente en la Figura C.1 se muestran los pasos a seguir.

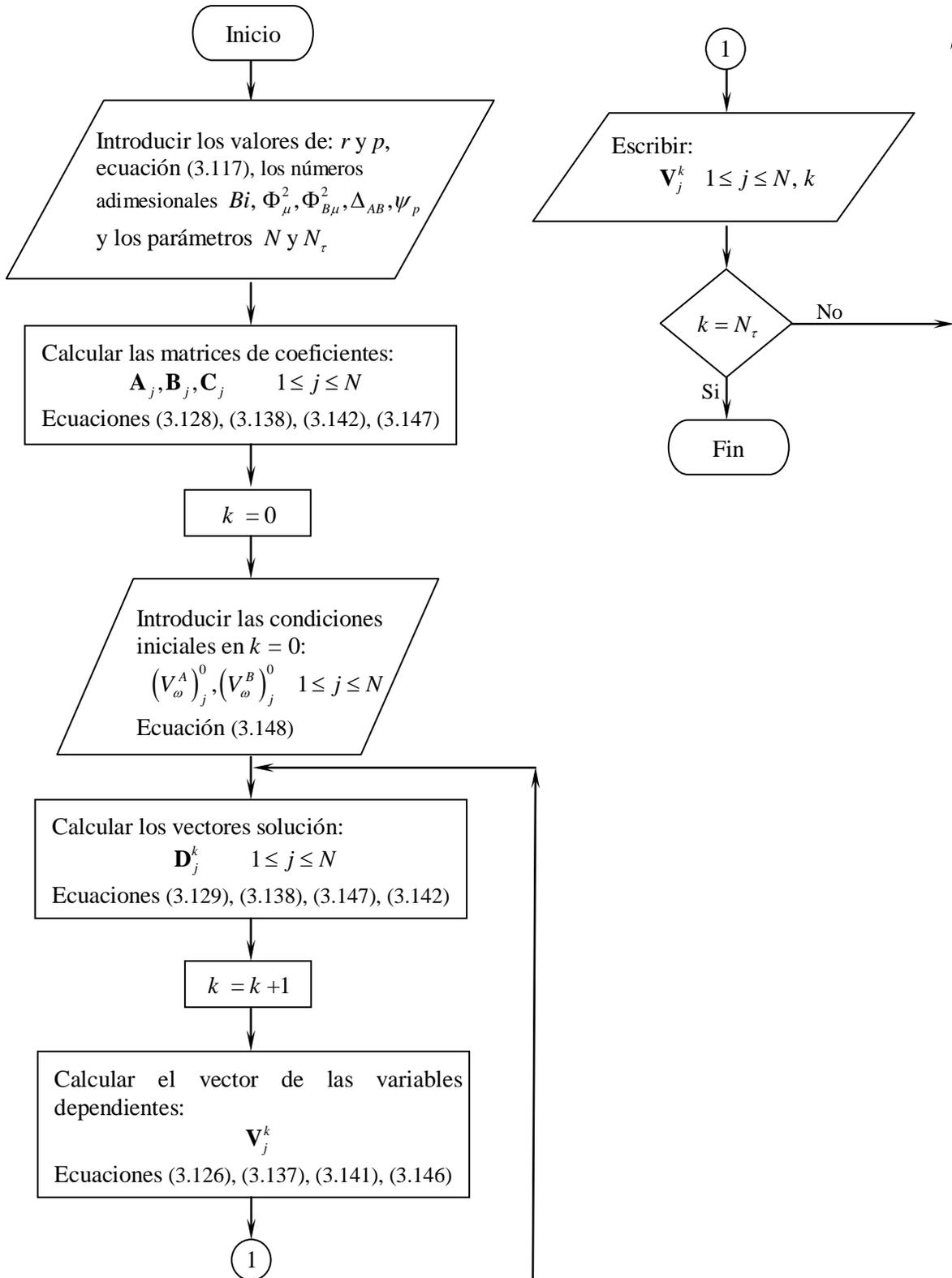


Figura C.1 Diagrama de bloques del programa para la solución del modelo completo lineal.

C.2 Solución numérica del modelo completo no lineal

En la solución del modelo matemático no lineal se hace uso de la malla computacional (Tabla 3.3), las variables independientes (C.13)-(C.15) y los parámetros numéricos (C.16) utilizados en la solución del modelo lineal. En este caso también se utiliza un cambio de variable:

$$V_{\omega}^A = \xi U_{\omega}^A \quad (\text{C.48})$$

$$V_{\omega}^B = \xi U_{\omega}^B \quad (\text{C.49})$$

$$V_{\omega}^R = \xi U_{\omega}^R \quad (\text{C.50})$$

de modo que las ecuaciones (3.29)-(3.36) se transforman en:

Ecuación de transporte de A en el tanque por lotes con agitación:

$$\frac{dU_f^A}{d\tau} = \psi_p \left(V_{\omega}^A \Big|_{\xi=1} - U_f^A \right) \quad (\text{C.51})$$

Ecuación de transporte de A en la región ω :

$$\frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 V_{\omega}^A}{\partial \xi^2} - \Phi_{\mu}^2 (V_{\omega}^A - V_{\omega}^B) - \frac{\Phi_{\sigma}^2}{\xi} V_{\omega}^A V_{\omega}^R \quad (\text{C.52})$$

Ecuación de transporte de B en la región ω :

$$\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \tau} = \Delta_{BA} \frac{\partial^2 V_{\omega}^B}{\partial \xi^2} + \Phi_{B\mu}^2 (V_{\omega}^A - V_{\omega}^B) \quad (\text{C.53})$$

Ecuación de transporte de R en la región ω :

$$\frac{\partial V_{\omega}^R}{\partial \tau} = \Delta_{RA} \frac{\partial^2 V_{\omega}^R}{\partial \xi^2} - \frac{\Phi_{\sigma}^2}{\xi} V_{\omega}^A V_{\omega}^R \quad (\text{C.54})$$

Sujetas a las condiciones de frontera en $\xi=1$:

$$\frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \xi} = Bi U_f^A + (1 - Bi) V_{\omega}^A \quad (\text{C.55})$$

$$\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \xi} - V_{\omega}^B = 0 \quad (\text{C.56})$$

$$\frac{\partial V_{\omega}^R}{\partial \xi} - V_{\omega}^R = 0 \quad (\text{C.57})$$

y en $\xi=0$:

$$V_{\omega}^A = 0 \quad (\text{C.58})$$

$$V_{\omega}^B = 0 \quad (\text{C.59})$$

$$V_{\omega}^R = 0 \quad (\text{C.60})$$

Con las condiciones iniciales:

$$U_f^A = 1, \quad V_{\omega}^A = 0, \quad V_{\omega}^B = 0, \quad V_{\omega}^R = 1.25\xi \quad (\text{C.61})$$

Ahora bien, el primer paso para resolver este modelo es linealizar y discretizar el sistema de ecuaciones (C.51)-(C.61) y esto es posible utilizando el método de Rictmeyer, por lo cual se proponen las siguientes derivadas temporales:

$$\left(\frac{dU_f^A}{d\tau} \right)_N^k = \left(\frac{dV_{\omega}^A}{d\tau} \right)_N^k = \frac{(V_{\omega}^A)_N^{k+1} - (V_{\omega}^A)_N^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta(V_{\omega}^A)_N^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (\text{C.62})$$

$$\left(\frac{\partial V_{\omega}^A}{\partial \tau} \right)_j^k = \frac{(V_{\omega}^A)_j^{k+1} - (V_{\omega}^A)_j^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta(V_{\omega}^A)_j^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (\text{C.63})$$

$$\left(\frac{\partial V_{\omega}^B}{\partial \tau} \right)_j^k = \frac{(V_{\omega}^B)_j^{k+1} - (V_{\omega}^B)_j^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta(V_{\omega}^B)_j^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (\text{C.64})$$

$$\left(\frac{\partial V_{\omega}^R}{\partial \tau} \right)_j^k = \frac{(V_{\omega}^R)_j^{k+1} - (V_{\omega}^R)_j^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta(V_{\omega}^R)_j^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (\text{C.65})$$

Del desarrollo anterior es posible introducir las nuevas variables dependientes:

$$\Delta(V_{\omega}^A)_j^{k+1} = (V_{\omega}^A)_j^{k+1} - (V_{\omega}^A)_j^k \quad (\text{C.66})$$

$$\Delta(V_{\omega}^B)_j^{k+1} = (V_{\omega}^B)_j^{k+1} - (V_{\omega}^B)_j^k \quad (\text{C.67})$$

$$\Delta(V_{\omega}^R)_j^{k+1} = (V_{\omega}^R)_j^{k+1} - (V_{\omega}^R)_j^k \quad (\text{C.68})$$

Estas variables forman los componentes del vector:

$$\Delta \mathbf{V}_j^{k+1} = \begin{bmatrix} \Delta(V_{\omega}^A)_j^{k+1} \\ \Delta(V_{\omega}^B)_j^{k+1} \\ \Delta(V_{\omega}^R)_j^{k+1} \end{bmatrix} \quad (\text{C.69})$$

El método de Rictmeyer utiliza las series de Taylor para expandir el término difusivo evaluado en el instante $k+1$, por lo que trabajando con la primera derivada de V_{ω}^A con respecto al tiempo y utilizando a (C.66) se tiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} &= \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^k + \Delta \tau \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^k \right] \\
 &= \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^k + \Delta \tau \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \tau} \right)_j^k \right] \\
 &= \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^k + \frac{\partial}{\partial \xi} \Delta (V_\omega^A)_j^{k+1}
 \end{aligned} \tag{C.70}$$

Al Introducir (C.70) en el término difusivo de (C.52) se llega a:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^{k+1} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial V_\omega^A}{\partial \xi} \right)_j^k + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \Delta (V_\omega^A)_j^{k+1} \right) \\
 &= \frac{(V_\omega^A)_{j+1}^k - 2(V_\omega^A)_j^k + (V_\omega^A)_{j-1}^k}{(\Delta \xi)^2} + \frac{\Delta (V_\omega^A)_{j+1}^{k+1} - 2\Delta (V_\omega^A)_j^{k+1} + \Delta (V_\omega^A)_{j-1}^{k+1}}{(\Delta \xi)^2}
 \end{aligned} \tag{C.71}$$

Continuando con el segundo y tercer término del lado derecho de (C.52), haciendo uso de (C.66)-(C.68), se desarrollan las siguientes expresiones:

$$\Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^{k+1} - (V_\omega^B)_j^{k+1} \right] = \Phi_\mu^2 \left[(V_\omega^A)_j^k - (V_\omega^B)_j^k \right] + \Phi_\mu^2 \left[\Delta (V_\omega^A)_j^{k+1} - \Delta (V_\omega^B)_j^{k+1} \right] \tag{C.72}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A V_\omega^R)_j^{k+1} &= \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \left[(V_\omega^A V_\omega^R)_j^k + \Delta \tau \left(\frac{\partial}{\partial \tau} (V_\omega^A V_\omega^R) \right)_j^k \right] \\
 &= \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A V_\omega^R)_j^k + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A)_j^k \Delta (V_\omega^R)_j^{k+1} + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^R)_j^k \Delta (V_\omega^A)_j^{k+1}
 \end{aligned} \tag{C.73}$$

Finalmente, si sustituimos (C.63), (C.71)-(C.73) en (C.52) se obtiene la ecuación de transporte para A en la fase ω en forma discretizada:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta (V_\omega^A)_j^{k+1}}{\Delta \tau} &= \frac{(V_\omega^A)_{j+1}^k - 2(V_\omega^A)_j^k + (V_\omega^A)_{j-1}^k}{(\Delta \xi)^2} + \frac{\Delta (V_\omega^A)_{j+1}^{k+1} - 2\Delta (V_\omega^A)_j^{k+1} + \Delta (V_\omega^A)_{j-1}^{k+1}}{(\Delta \xi)^2} \\
 &\quad - \Phi_\mu^2 (V_\omega^A)_j^k - \Phi_\mu^2 \Delta (V_\omega^A)_j^{k+1} + \Phi_\mu^2 (V_\omega^B)_j^k + \Phi_\mu^2 \Delta (V_\omega^B)_j^{k+1} \\
 &\quad - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A V_\omega^R)_j^k - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A)_j^k \Delta (V_\omega^R)_j^{k+1} - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^R)_j^k \Delta (V_\omega^A)_j^{k+1}
 \end{aligned} \tag{C.74}$$

Repetiendo el mismo procedimiento se obtiene las ecuaciones de transporte para B y R en la región ω en forma discretizada:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(V_\omega^B)_j^{k+1}}{\Delta\tau} = & \Delta_{BA} \frac{(V_\omega^B)_{j+1}^k - 2(V_\omega^B)_j^k + (V_\omega^B)_{j-1}^k}{(\Delta\xi)^2} + \Delta_{BA} \frac{\Delta(V_\omega^B)_{j+1}^{k+1} - 2\Delta(V_\omega^B)_j^{k+1} + \Delta(V_\omega^B)_{j-1}^{k+1}}{(\Delta\xi)^2} \\ & + \Phi_{B\mu}^2 (V_\omega^A)_j^k + \Phi_{B\mu}^2 \Delta(V_\omega^A)_j^{k+1} - \Phi_{B\mu}^2 (V_\omega^B)_j^k - \Phi_{B\mu}^2 \Delta(V_\omega^B)_j^{k+1} \end{aligned} \quad (C.75)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(V_\omega^R)_j^{k+1}}{\Delta\tau} = & \Delta_{RA} \frac{(V_\omega^R)_{j+1}^k - 2(V_\omega^R)_j^k + (V_\omega^R)_{j-1}^k}{(\Delta\xi)^2} + \Delta_{RA} \frac{\Delta(V_\omega^R)_{j+1}^{k+1} - 2\Delta(V_\omega^R)_j^{k+1} + \Delta(V_\omega^R)_{j-1}^{k+1}}{(\Delta\xi)^2} \\ & - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A)_j^k (V_\omega^R)_j^k - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^A)_j^k \Delta(V_\omega^R)_j^{k+1} - \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} (V_\omega^R)_j^k \Delta(V_\omega^A)_j^{k+1} \end{aligned} \quad (C.76)$$

Arreglando las ecuaciones (C.74)-(C.76) e introduciendo los parámetros numéricos p y r se obtienen las siguientes ecuaciones para los nodos $2 \leq j \leq N-2$:

Ecuación de transporte del soluto A:

$$\begin{aligned} -r \Delta(V_p^A)_{j-1}^{k+1} + \left(1 + 2r + \Phi_\mu^2 \Delta\tau + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta\tau (V_p^R)_j^k \right) \Delta(V_p^A)_j^{k+1} \\ - \Phi_\mu^2 \Delta\tau \Delta(V_p^B)_j^{k+1} + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta\tau (V_p^A)_j^k \Delta(V_p^R)_j^{k+1} - r \Delta(V_p^A)_{j+1}^{k+1} = \\ r (V_p^A)_{j-1}^k - \left(2r + \Phi_\mu^2 \Delta\tau + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta\tau (V_p^R)_j^k \right) (V_p^A)_j^k \\ + \Phi_\mu^2 \Delta\tau (V_p^B)_j^k + r (V_p^A)_{j+1}^k \end{aligned} \quad (C.77)$$

Ecuación de transporte del producto B :

$$\begin{aligned}
 & -\Delta_{BA} r \Delta (V_p^B)_{j-1}^{k+1} + \left(1 + 2\Delta_{BA} r + \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau\right) \Delta (V_p^B)_j^{k+1} \\
 & - \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau \Delta (V_p^A)_j^{k+1} - \Delta_{BA} r \Delta (V_p^B)_{j+1}^{k+1} = \\
 & \Delta_{BA} r (V_p^B)_{j-1}^k + (-2\Delta_{BA} r - \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau) (V_p^B)_j^k \\
 & + \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau (V_p^A)_j^k + \Delta_{BA} r (V_p^B)_{j+1}^k
 \end{aligned} \tag{C.78}$$

Ecuación de transporte del reactivo R :

$$\begin{aligned}
 & -\Delta_{RA} r \Delta (V_p^R)_{j-1}^{k+1} + \left(1 + 2\Delta_{RA} r + \frac{\Phi_{\sigma}^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_p^A)_j^k\right) \Delta (V_p^R)_j^{k+1} \\
 & + \frac{\Phi_{\sigma}^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_p^R)_j^k \Delta (V_p^A)_j^{k+1} - \Delta_{RA} r \Delta (V_p^R)_{j+1}^{k+1} \\
 & = \Delta_{RA} r (V_p^R)_{j-1}^k \left(-2\Delta_{RA} r - \frac{\Phi_{\sigma}^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_p^A)_j^k\right) (V_p^R)_j^k + \Delta_{RA} r (V_p^R)_{j+1}^k
 \end{aligned} \tag{C.79}$$

Nuevamente, para facilitar su manejo, las ecuaciones (C.77)-(C.79) pueden reescribirse como:

$$C_{1,1,j} \Delta (V_{\omega}^A)_{j-1}^{k+1} + A_{1,1,j} \Delta (V_{\omega}^A)_j^{k+1} + A_{1,2,j} \Delta (V_{\omega}^B)_j^{k+1} + A_{1,3,j} \Delta (V_{\omega}^R)_j^{k+1} + B_{1,1,j} \Delta (V_{\omega}^A)_{j+1}^{k+1} = D_{Aj}^k \tag{C.80}$$

$$C_{2,2,j} \Delta (V_{\omega}^B)_{j-1}^{k+1} + A_{2,1,j} \Delta (V_{\omega}^A)_j^{k+1} + A_{2,2,j} \Delta (V_{\omega}^B)_j^{k+1} + B_{2,2,j} \Delta (V_{\omega}^B)_{j+1}^{k+1} = D_{Bj}^k \tag{C.81}$$

$$C_{3,3,j} \Delta (V_{\omega}^R)_{j-1}^{k+1} + A_{3,1,j} \Delta (V_{\omega}^A)_j^{k+1} + A_{3,3,j} \Delta (V_{\omega}^R)_j^{k+1} - B_{3,3,j} \Delta (V_{\omega}^R)_{j+1}^{k+1} = D_{Rj}^k \tag{C.82}$$

Para así llegar a la forma matricial:

$$\mathbf{C}_j \Delta \mathbf{V}_{j-1}^{k+1} + \mathbf{A}_j \Delta \mathbf{V}_j^{k+1} + \mathbf{B}_j \Delta \mathbf{V}_{j+1}^{k+1} = \mathbf{D}_j^k \quad 2 \leq j \leq N-2 \tag{C.83}$$

Y los coeficientes de las matrices \mathbf{C} , \mathbf{A} y \mathbf{B} :

$$\mathbf{C}_j = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & C_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & C_{3,3} \end{bmatrix}_j \quad \mathbf{A}_j = \begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & A_{1,3} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & 0 \\ A_{3,1} & 0 & A_{3,3} \end{bmatrix}_j \quad \mathbf{B}_j = \begin{bmatrix} B_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & B_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & B_{2,2} \end{bmatrix}_j$$

Donde:

$$\begin{aligned} A_{1,1} &= 1 + 2r + \Phi_\mu^2 \Delta \tau + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_\omega^R)_j^k \\ A_{1,2} &= -\Phi_\mu^2 \Delta \tau \\ C_{1,1} &= -r \\ C_{2,2} &= -\Delta_{BA} r \\ C_{3,3} &= -\Delta_{RA} r \\ A_{1,3} &= \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_\omega^A)_j^k \\ A_{2,1} &= -\Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau \\ A_{2,2} &= 1 + 2\Delta_{BA} r + \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau \\ A_{3,1} &= \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_\omega^R)_j^k \\ A_{3,3} &= 1 + 2\Delta_{RA} r + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_p^A)_j^k \\ B_{1,1} &= -r \\ B_{2,2} &= -\Delta_{BA} r \\ B_{3,3} &= -\Delta_{RA} r \end{aligned} \tag{C.84}$$

Por último el vector solución y sus componentes se definen como:

$$\mathbf{D}_j^k = \begin{bmatrix} D_A^k \\ D_B^k \\ D_R^k \end{bmatrix}_j$$

Donde:

$$\begin{aligned} D_A^k &= r (V_\omega^A)_{j-1}^k - \left(2r + \Phi_\mu^2 \Delta \tau + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_\omega^R)_j^k \right) (V_\omega^A)_j^k + \Phi_\mu^2 \Delta \tau (V_\omega^B)_j^k + r (V_\omega^A)_{j+1}^k \\ D_B^k &= \Delta_{BA} r (V_\omega^B)_{j-1}^k - \left(2\Delta_{BA} r + \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau \right) (V_\omega^B)_j^k + \Phi_{B\mu}^2 \Delta \tau (V_\omega^A)_j^k + \Delta_{BA} r (V_\omega^B)_{j+1}^k \\ D_R^k &= \Delta_{RA} r (V_\omega^R)_{j-1}^k - \left(2\Delta_{RA} r + \frac{\Phi_\sigma^2}{\xi_j} \Delta \tau (V_\omega^A)_j^k \right) (V_\omega^R)_j^k + \Delta_{RA} r (V_\omega^R)_{j+1}^k \end{aligned} \tag{C.85}$$

Trabajando de la misma manera ahora con las ecuaciones (C.55)-(C.57), que representan las condiciones de frontera en $\xi=1$, es decir las ecuaciones del nodo $N-1$ y recordando la nomenclatura (C.31) se obtiene las siguientes ecuaciones:

Ecuación de transporte del soluto A:

$$-C_{1,1}\Delta(V_{\omega}^A)_{N-2}^{k+1} + A_{1,1}\Delta(V_{\omega}^A)_{N-1}^{k+1} - B_{1,1}\Delta(V_{\omega}^A)_N^{k+1} = (V_{\omega}^A)_{N-2}^k + [-1 + \Delta\xi(1 - Bi)](V_{\omega}^A)_{N-1}^k + Bi\Delta\xi(V_{\omega}^A)_N^k \quad (C.86)$$

Ecuación de transporte del producto B :

$$-C_{2,2}\Delta(V_{\omega}^B)_{N-2}^{k+1} + A_{2,2}\Delta(V_{\omega}^B)_{N-1}^{k+1} = (V_{\omega}^B)_{N-2}^k + (-1 + \Delta\xi)(V_{\omega}^B)_{N-1}^k \quad (C.87)$$

Ecuación de transporte del producto R :

$$-C_{3,3}\Delta(V_{\omega}^R)_{N-2}^{k+1} + A_{3,3}\Delta(V_{\omega}^R)_{N-1}^{k+1} = (V_{\omega}^R)_{N-2}^k + (-1 + \Delta\xi)(V_{\omega}^R)_{N-1}^k \quad (C.88)$$

Y por consiguiente de forma matricial:

$$\mathbf{C}_{N-1}\Delta\mathbf{V}_{N-2}^{k+1} + \mathbf{A}_{N-1}\Delta\mathbf{V}_{N-1}^{k+1} + \mathbf{B}_{N-1}\Delta\mathbf{V}_N^{k+1} = \mathbf{D}_{N-1}^k \quad j = N-1 \quad (C.89)$$

Donde las matrices de coeficientes se compone por:

$$\mathbf{C}_{N-1} = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & C_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & C_{3,3} \end{bmatrix}_{N-1} \quad \mathbf{A}_{N-1} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & A_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & A_{3,3} \end{bmatrix}_{N-1} \quad \mathbf{B}_{N-1} = \begin{bmatrix} B_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{N-1}$$

Donde:

$$\begin{aligned} C_{1,1} &= -1 & A_{1,1} &= 1 - \Delta\xi(1 - Bi) & B_{1,1} &= -Bi\Delta\xi \\ C_{2,2} &= -1 & A_{2,2} &= 1 - \Delta\xi & & \\ C_{3,3} &= -1 & A_{3,3} &= 1 - \Delta\xi & & \end{aligned} \quad (C.90)$$

El vector de solución está conformado de la siguiente manera:

$$\mathbf{D}_{N-1}^k = \begin{bmatrix} D_A^k \\ D_B^k \\ D_R^k \end{bmatrix}_{N-1}$$

Donde: (C.91)

$$\begin{aligned} D_A^k &= (V_{\omega}^A)_{N-2}^k + [-1 + \Delta\xi(1 - Bi)](V_{\omega}^A)_{N-1}^k + Bi\Delta\xi(V_{\omega}^A)_N^k \\ D_B^k &= (V_{\omega}^B)_{N-2}^k + (-1 + \Delta\xi)(V_{\omega}^B)_{N-1}^k \\ D_R^k &= (V_{\omega}^R)_{N-2}^k + (-1 + \Delta\xi)(V_{\omega}^R)_{N-1}^k \end{aligned}$$

Las Trabajando con las ecuaciones (C.58)-(C.60) que son las condiciones de frontera $\xi=0$, es decir para el nodo $j=1$ se obtienen:

$$\Delta(V_\omega^A)_1^{k+1} = -(V_\omega^A)_1^k \quad (\text{C.92})$$

$$\Delta(V_\omega^B)_1^{k+1} = -(V_\omega^B)_1^k \quad (\text{C.93})$$

$$\Delta(V_\omega^R)_1^{k+1} = -(V_\omega^R)_1^k \quad (\text{C.94})$$

De forma matricial:

$$\mathbf{A}_1 \Delta \mathbf{V}_1^{k+1} = \mathbf{D}_1 \quad j=1 \quad (\text{C.95})$$

La matriz de coeficientes queda expresada como una matriz identidad y el vector solución:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{1}, \quad \mathbf{D}_1 = \begin{bmatrix} D_A^k \\ D_B^k \\ D_R^k \end{bmatrix}_1 \quad \begin{aligned} D_A^k &= -(V_\omega^A)_1^k \\ D_B^k &= -(V_\omega^B)_1^k \\ D_R^k &= -(V_\omega^R)_1^k \end{aligned} \quad (\text{C.96})$$

Para acabar de definir nuestro sistema de ecuaciones, por último se desarrolla la ecuación (C.51) que es la ecuación de A en la región h contenida en el tanque por lotes:

$$-C_{1,1} \Delta(V_\omega^A)_{N-1}^{k+1} + A_{1,1} \Delta(V_\omega^A)_N^{k+1} = \psi_p \Delta \tau (V_\omega^A)_{N-1}^k - \psi_p \Delta \tau (V_\omega^A)_N^k \quad (\text{C.97})$$

Es necesario que la matriz identidad del vector de las variables dependientes tenga todas sus componentes, por lo tanto se agregan las siguientes ecuaciones que expresan que B y R no están presentes en la región η :

$$A_{2,2} \Delta(V_p^B)_N^{k+1} = -(V_p^B)_N^k \quad (\text{C.98})$$

$$A_{3,3} \Delta(V_p^R)_N^{k+1} = -(V_p^R)_N^k \quad (\text{C.99})$$

De forma matricial:

$$\mathbf{C}_N \mathbf{V}_{N-1}^{k+1} + \mathbf{A}_N \mathbf{V}_N^{k+1} = \mathbf{D}_N^k \quad j=N \quad (\text{C.100})$$

Donde las matrices de parámetros son:

$$\mathbf{C}_N = \begin{bmatrix} C_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_N \quad \mathbf{A}_N = \begin{bmatrix} A_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & A_{2,2} & 0 \\ 0 & 0 & A_{3,3} \end{bmatrix}_N \quad (\text{C.101})$$

Donde:

$$C_{1,1} = -\psi_p \Delta \tau \quad \begin{aligned} A_{1,1} &= 1 + \psi_p \Delta \tau \\ A_{2,2} &= 1 \\ A_{3,3} &= 1 \end{aligned}$$

Y el vector solución:

$$\mathbf{D}_N^k = \begin{bmatrix} D_A^k \\ D_B^k \\ D_R^k \end{bmatrix}_N \quad \begin{aligned} D_A^k &= \psi_p \Delta \tau \left((V_\omega^A)_{N-1}^k - (V_\omega^A)_N^k \right) \\ D_B^k &= -(V_\omega^B)_N^k \\ D_R^k &= -(V_\omega^R)_N^k \end{aligned} \quad (\text{C.102})$$

Las condiciones de frontera son:

$$\left. \left((V_\omega^A)_j^0 = 0, (V_\omega^A)_N^0 = 1, (V_p^R)_{j=1}^0 = 1.25 \xi_j, (V_p^R)_N^0 = 0, (V_p^B)_i^0 \right) \right\} \begin{aligned} &1 \leq j \leq N-1 \\ &1 \leq i \leq N \end{aligned} \quad (\text{C.103})$$

Finalmente en la Figura C.2 se presenta el diagrama de bloque que se utilizó en la solución del problema no lineal presentado

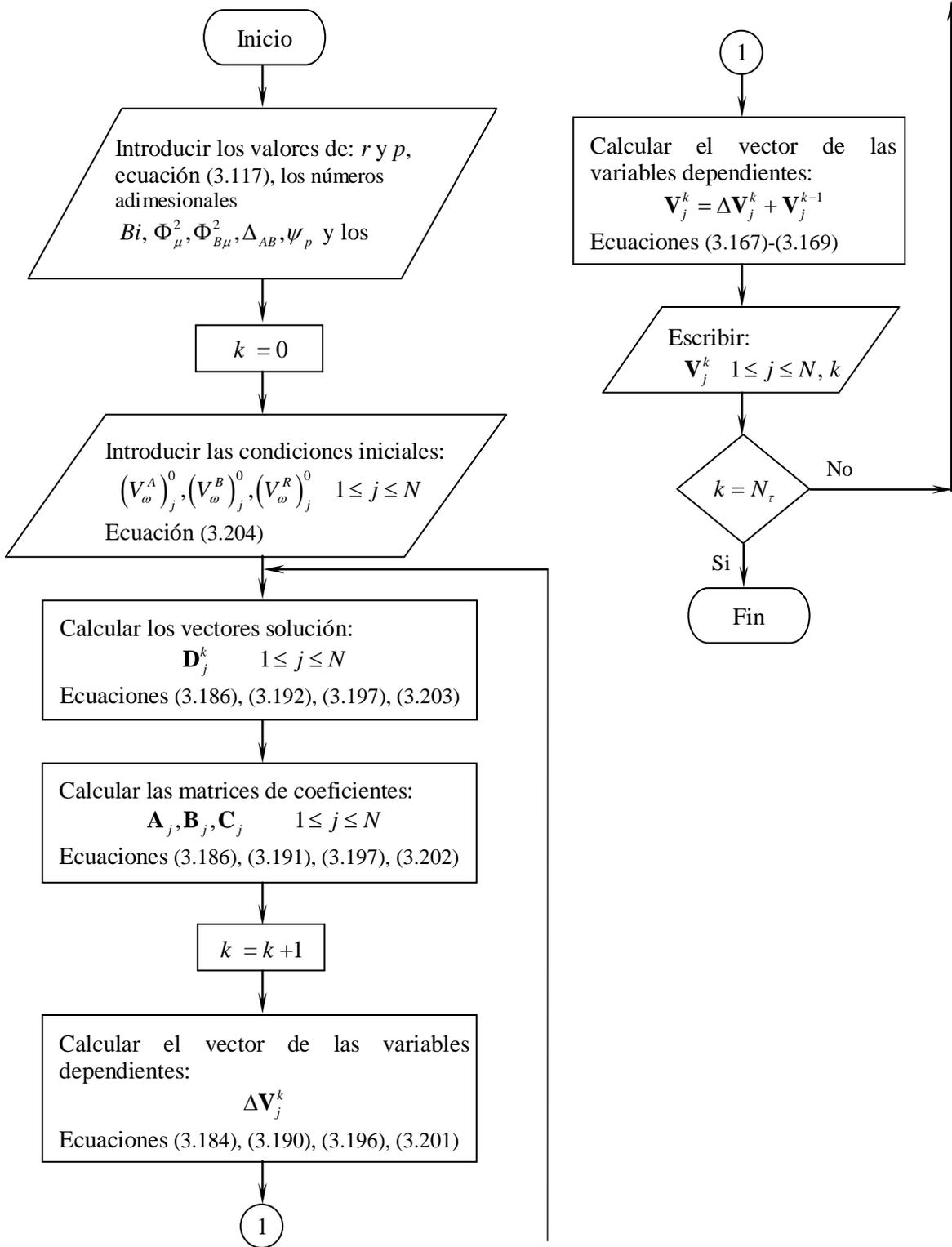


Figura C.2 Diagrama de bloques para la solución del modelo completo no lineal



Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Estudio de la dinámica de la separación de
un soluto en un sistema de emulsión doble

Tesis que presenta
Abigail Cervantes De la Rosa

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (en Ingeniería Química)

Asesor: Dr. Jesús Alberto Ocho Tapia

México, D. F. abril 2013